

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

6.1

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU MONOCARBURE D'URANIUM
ET DE PLUTONIUM
AVEC DE FAIBLES ADDITIONS DE ZIRCONIUM

par

Shimon BOCKER

Sous-Direction de la Métallurgie

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA-R-3765(2)

1970

Ja*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

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

CEA-R-3765(2) - BOCKER Shimon

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MONOCARBURE D'URANIUM ET DE PLUTONIUM AVEC DE FAIBLES ADDITIONS DE ZIRCONIUM.

Sommaire. - On a étudié un combustible de type carbure (U,Pu)C pour les réacteurs à neutrons rapides. Les recherches préliminaires ont porté sur le carbure (UZr)C (rapport CEA-R-3765(1)). L'addition de faibles quantités de zirconium (3 at. pour cent) au monocarbure (U,Pu)C, améliore certaines propriétés, comme la tenue à la corrosion atmosphérique, la dureté et surtout la compatibilité avec l'acier inoxydable X-18 M. Par contre le coefficient de dilatation et la densité sont peu changés.

Le rapport $\frac{\text{Pu}}{\text{Pu} + \text{U}}$ était fixé à 20 pour cent.

Deux procédés de fabrication ont été étudiés :

- l'un par fusion à l'arc
- l'autre par frittage à partir de métaux hydrurés.

Au vu des résultats métallurgiques obtenus le carbure (U,Pu,Zr)C semble présenter un intérêt certain.

1970

114 p

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-3765(2) - BOCKER Shimon

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE MIXED URANIUM-PLUTONIUM MONOCARBIDES CONTAINING SMALL QUANTITIES OF ZIRCONIUM

Summary. - We have studied a mixed monocarbide, type (U,Pu)C, containing small additions of zirconium for the application as a fast neutron reactor fuel.

A preliminary study was conducted on the (U,Zr)C monocarbide (Report CEA-R-3765(1)). It was found that small additions of zirconium to the uranium-plutonium monocarbide improve a number of properties such as atmospheric corrosion, the hardness, and particularly the compatibility with 316 stainless steel. However, properties such as the coefficient of expansion and the melting point are only slightly changed.

The relative percentage of $\frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}}$ in the monocarbide was fixed at 20 per cent.

Two processes of fabrication were employed :

- casting in an arc furnace
- sintering, carried out after having the hydrides of the metals carburized.

1 The metallurgical results indicate, that the above mentioned fuel
might be of interest for fast neutron reactor application.

1970

114 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

ORSAY
Série A,
n° d'ordre
102

THÈSE

PRÉSENTÉE

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

SPECIALITE : METALLURGIE

PAR

Shimon BOCKER

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MONOCARBURE D'URANIUM ET DE PLUTONIUM
AVEC DE FAIBLES ADDITIONS DE ZIRCONIUM**

Soutenue le 7 mars 1970 devant la Commission d'Examen

MM. P. LACOMBE

Président

A. MICHEL

R. PASCARD

D. CALAIS

Examineurs

- Rapport CEA-R-3765(2) -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Sous-Direction de la Métallurgie
Département de Technologie
Service du Plutonium
Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU MONOCARBURE D'URANIUM ET DE PLUTONIUM
AVEC DE FAIBLES ADDITIONS DE ZIRCONIUM

par

Shimon BOCKER

- Juin 1970 -

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Service du Plutonium (Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. Paul LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, Directeur de l'Enseignement du Troisième Cycle de Métallurgie Spéciale à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, pour l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner en acceptant de présider ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissant envers : M. MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, M. PASCARD, maître de conférence à l'Ecole Polytechnique, M. CALAIS, chargé de cours à l'I.N.S.T.N., d'avoir bien voulu être membres de ce jury.

Je suis heureux de remercier MM. BUSSY et MUSTELIER, chefs de Service au C.E.A., pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier M. QUERE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications et chargé de cours à l'I.N.S.T.N. qui a suivi cette recherche de près.

Je suis particulièrement reconnaissant envers M. BOUCHER à qui revient l'idée de ce travail, pour l'aide qu'il n'a cessée de m'apporter et pour ses précieux conseils.

Que tous les membres de la Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides et en particulier MM. BALLAGNY, BARTHELEMY, CARRARD, GESBERT, LEFORT, LETANG, MARS, MILET et SEMET soient remerciés pour leur amicale collaboration.

Je remercie tous ceux qui m'ont autorisé à citer des travaux non publiés et notamment M. LORENZELLI.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. B.J. TULIPMAN, Directeur du Centre de Recherche Nucléaires, Negev-Israël pour m'avoir accordé la bourse qui m'a permis de mener cette recherche à son terme.

Enfin, je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique de m'avoir accueilli et autorisé à travailler dans ses laboratoires.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
1 - Introduction.	1
2 - Données bibliographiques.	4
3 - Méthodes expérimentales.	5
3.1 - Matériaux.	5
3.2 - Préparation des échantillons.	7
3.3 - Etudes structurales.	9
3.4 - Analyses.	12
3.5 - Propriétés.	12
4 - Mise au point de la coulée des carbures UC, (UZr)C et (U, Pu, Zr)C.	16
4.1 - Problèmes posés par la fabrication des carbures.	16
4.2 - Elaboration.	16
4.3 - Coulée.	17
5 - Resultats - Composés UC et (U, Zr)C.	19
5.1 - Micrographie - Echantillons bruts de coulée.	19
5.2 - La micrographie après traitements thermiques.	21
5.3 - Diffraction des rayons X.	23
5.4 - Analyses.	25
5.5 - Dilatométrie.	26
5.6 - Densité.	27
5.7 - Dureté.	28
5.8 - Chaleur spécifique.	29
5.9 - Diffusivité et conductivité thermique.	29
5.10 - Corrosion atmosphérique.	29
5.11 - Compatibilité avec l'acier inoxydable.	30
6 - Etude des composés (U, Pu, Zr)C coulés.	33
6.1 - Analyses.	33
6.2 - Micrographie - Echantillons bruts de coulée.	36
6.3 - Micrographie - Echantillons après traite- ment thermique.	37
6.4 - Diffraction des rayons X.	41
6.5 - Dilatométrie.	42
6.6 - Densité.	43
6.7 - Dureté.	44
6.8 - Chaleur spécifique.	45
6.9 - Diffusivité thermique.	45
6.10 - Conductibilité thermique.	47
6.11 - Point de fusion.	47
6.12 - Corrosion atmosphérique.	48
6.13 - Compatibilité avec l'acier inoxydable X-18 M (316).	48
7 - Etudes des composés (U, Pu, Zr)C frittés.	54
7.1 - Micrographie.	54
7.2 - Analyses.	56

	<u>Page</u>
7.3 - Diffraction des rayons X.	58
7.4 - Densité.	59
7.5 - Conductibilité thermique.	60
7.6 - Point de fusion.	61
7.7 - Corrosion atmosphérique.	61
7.8 - Compatibilité avec l'acier inoxydable.	61
- Conclusions générales.	63
- Bibliographie.	65

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU MONOCARBURE D'URANIUM ET DE PLUTONIUM
AVEC DE FAIBLES ADDITIONS DE ZIRCONIUM**

1 - INTRODUCTION

Les carbures d'uranium-plutonium ont été très étudiés à cause de leurs avantages comme combustible pour les réacteurs à neutrons rapides ; même dans des conditions restrictives le carbure permet un investissement en plutonium moindre que l'oxyde /1/ qui est considéré comme le combustible classique pour les centrales surrégénératrices. Les irradiations conduites sur les combustibles (U,Pu)C en France, aux Etats Unis et en Angleterre sont peu nombreuses mais encourageantes /2/ /3/ /4/. Les deux principaux avantages du combustible carbure par rapport au combustible oxyde sont :

- Une bien meilleure conductibilité thermique qui permet d'obtenir une puissance spécifique élevée, c'est à dire une plus grande quantité d'énergie produite par unité de volume de combustible.
- Une masse spécifique élevée permettant une densité importante en matière fissile.

Vis à vis de ces avantages potentiels, les carbures d'uranium-plutonium que l'on obtient dans une fabrication, présentent des inconvénients :

le domaine d'existence de la phase MC (M représentant les métaux U et Pu) étant extrêmement étroit (fig. 1 et 2) un carbure mixte d'uranium et de plutonium est, en fait, toujours biphasé.

Suivant la teneur en carbone et le procédé de fabrication (frittage ou coulée) on obtient des quantités plus ou moins grandes des secondes phases suivantes : métal libre ou l'un des carbures supérieurs M_2C_3 et MC_2 .

Ce dernier peut être transformé en M_2C_3 par un traitement thermique convenable.

La présence de métal libre conduit à l'apparition d'une phase liquide au contact de la gaine dès 410°C (eutectique $M - M_6\text{Fe}$).

D'un autre côté, une quantité trop importante de M_2C_3 accélère la carburation de la gaine par le carbure.

Afin d'éviter ces secondes phases, il est apparu intéressant d'élargir le domaine monophasé (U,Pu)C par l'introduction d'un quatrième élément judicieusement choisi.

Celui-ci peut se substituer au carbone, c'est le cas de l'azote et de l'oxygène (solution solide (U,Pu)CN, (U,Pu)CO /5/) ou aux atomes métalliques /6,7/, c'est le cas du zirconium. (U,Pu)C et ZrC forment une solution solide continue dont l'écart possible à la stoechiométrie croît avec la teneur en zirconium. Le diagramme zirconium carbone (fig.3) est particulièrement simple : un seul carbure existe ZrC_{1-x} , x allant de 0,012 à 0,23. Sa structure est du type NaCl et son point de fusion se situe aux environs de 3400°C . L'uranium gamma et le plutonium epsilon forment avec le zirconium une série continue de solutions solides.

Le but de notre thèse est de mettre au point un combustible du type (U,Pu,Zr)C et d'étudier ses propriétés.

Des conditions neutroniques nous ont conduit à nous intéresser plus particulièrement au domaine de composition correspondant à un rapport $\frac{\text{Pu}}{\text{U+Pu}}$ voisin de 20 % et à de faibles teneurs en zirconium.

Les recherches préliminaires ont porté sur le système U - Zr - C , ce qui nous a permis de préparer les techniques expérimentales à utiliser en boîtes à gants , celles-ci étant nécessaires pour la manipulation du plutonium.

En outre , les résultats obtenus dans l'étude des carbures mixtes d'uranium et de zirconium étaient nécessaires pour mieux définir, à priori , la gamme de compositions du combustible à étudier.

2 - Données bibliographiques

Les systèmes U-C et U-Pu-C ont été très étudiés ; par contre les publications sont plus limitées sur le système U-Zr-C, en particulier pour de faibles additions de zirconium. En ce qui concerne le diagramme U-Pu-Zr-C les publications sont pratiquement inexistantes.

Le système U-Zr-C a été étudié par NOVOTNY /8/ BROWNLEE /9/ WITTEMAN /10/, ROUGH /11/. Une section isotherme à 1000°C est donnée (fig. 4). Il y a une solution solide continue entre UC et ZrC_{1-x} , dont le point de fusion croît avec la teneur en zirconium. Ces études ont été faites sur des échantillons coulés ou frittés. Les résultats des différents chercheurs sont en bon accord.

La réaction $(U,Zr)C_{1-x} + C$ a été étudiée en fonction du rapport U/Zr et de la température, par RUDY /12/, BENESOVSKI /13/, YAMAMOTO /14/ et INANC /15/. La technique utilisée est celle des couples de diffusion analysés en particulier à la microsonde électronique.

Récemment les céramiques (Zr,U)C avec des pourcentages de zirconium élevés sont devenus d'un grand intérêt pour les diodes des convertisseurs thermioniques /16/ /17/.

La seule publication connue concernant les alliages (U,Pu,Zr)C est celle de BOUCHER, BARTHELEMY et MILET /18/. Les teneurs en zirconium de leurs échantillons élaborés au four à arc étaient comprises entre 10 et 20 pour cent atomique. Ils ont signalé la bonne tenue à la corrosion atmosphérique de ces carbures et la grande difficulté de leur mise en forme par coulée.

3 - Méthodes expérimentales

Le plutonium 239, émetteur α est très toxique. Sa manipulation se fait la plupart du temps en boîtes à gants. Les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude du ternaire U-Zr-C et du quaternaie U-Pu-Zr-C sont semblables, mais dans le premier cas on travaille toujours hors boîtes à gants.

3.1. - Matériaux

3.1.1. - Eléments de base

Les tableaux suivants correspondent à une analyse de l'uranium et du plutonium utilisés.

- Uranium

Impuretés	C	Si	Fe	Cr	Ca	Ni	Mn	Cu	B	Al	Mo
$\times 10^{-6}$ en poids	100	46	40	4	100	12	5	14	1	65	20

- Plutonium

Impuretés	Fe	Si	B	Mn	Pb	Mg	Cr	Ni	Al	Cu	Ag	Sn	Sb	Be	Na	Zr	Co
$\times 10^{-6}$ en poids	175	20	2	3	140	<5	<20	<20	240	2,5	1	<10	20	<2	<50	<100	<5

- Zirconium : les impuretés sont les suivantes :

Impuretés	Al	B	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Po	Si	Ti	Hf	Mg
$\times 10^{-6}$ en poids	50	1	10	70	120	10	10	10	50	30	100	10

- Carbone : on a employé du graphite Savoie - Acheson (qualité T.S.F.) dont le pourcentage de cendres est compris entre 10 et 50×10^{-6} .

Impuretés	Al	B	Ca	Fe	Si	S
$\times 10^{-6}$ en poids	0,5	0,1	0,3	0,7	0,7	8

3.1.2. - Les échantillons étudiés sont les suivants :

Tableau 1
Composés coulés (U,Zr)C . (voir fig. 4 et 5).

N° série	% Atomique	N° composé	U at. %	Zr at. %	C at. %	U Pds. %	Zr Pds. %	C Pds. %
I	$\frac{C}{U} = \frac{50}{50}$	1	50	-	50	95,20	-	4,80
		2	48	-	52	94,80	-	5,20
II	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{50}{50}$	3	49,0	1,0	50	94,405	0,738	4,857
		4	48,5	1,5	50	94,000	1,114	4,886
		5	47,5	2,5	50	93,176	1,879	4,945
		6	46,5	3,5	50	92,331	2,662	5,006
		7	45,0	5,0	50	91,033	3,867	5,100
III	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{48}{52}$	8	51,0	1,0	48	94,791	0,711	4,498
		9	50,5	1,5	48	94,400	1,076	4,524
		10	49,5	2,5	48	93,611	1,812	4,577
		11	48,5	3,5	48	92,804	2,565	4,631
		12	47,0	5,0	48	91,553	3,732	4,714
IV	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{52}{48}$	13	47,0	1,0	52	93,992	0,765	5,243
		14	46,5	1,5	52	93,566	1,158	5,276
		15	45,5	2,5	52	92,793	1,850	5,347
		16	44,5	3,5	52	91,824	2,766	5,410
		17	43,0	5,0	52	90,462	4,022	5,516

Tableau 2

Composés coulés (UPuZr)C

N° composé (U, Pu, Zr)C	U at. %	Pu at. %	Zr at. %	C at. %	U Pds. %	Pu Pds. %	Zr Pds. %	C Pds. %
1	37,6	9,4	3,0	50,0	74,204	18,551	2,269	4,976
2	38,0	9,5	3,0	49,5	74,295	18,574	2,250	4,881
3	37,2	9,3	4,0	49,5	73,621	18,405	3,035	4,939
4	38,4	9,6	3,0	49,0	74,386	18,597	2,232	4,785
5	39,2	9,8	3,0	48,0	74,572	18,642	2,182	4,604

Composé fritté (U, Pu, Zr)C

Nous avons étudié une seule teneur, sensiblement identique au composé coulé (U, Pu, Zr)C - 2.

U at. %	Pu at. %	Zr at. %	C at. %	N + O at. %
38,0	9,5	3,0	49,0	0,5

La teneur en carbone est de 49,0 at. % au lieu de 49,5 at. %, car on prévoit au cours du frittage une pollution en oxygène et azote (qui entrent en solution solide). On s'attend donc en fin de traitement à une concentration en carbone équivalente (C + N + O) de 49,5 at. %.

3.2. - Préparation des échantillons

3.2.1. - Elaboration

Les élaborations sont faites dans un four à arc (fig. 6) avec une électrode en tungstène^{et} une sole en cuivre refroidie à l'eau. L'atmosphère du four pendant l'élaboration est de l'argon (p = 300 mmHg) purifié par passage sur des copeaux de titane - zirconium portés à 800°C.

On effectue l'élaboration après plusieurs balayages du four par de l'argon purifié. Ces précautions sont prises afin d'éviter au maximum une pollution par l'oxygène.

3.2.2. - Mise en forme par fusion à l'arc

Les composés (U,Zr)C et (U,Pu,Zr)C ont été mis en forme par coulée. On a coulé des échantillons sous forme de cylindre de 6 mm de diamètre et de 20 mm de long.

La coulée a lieu dans un creuset de graphite préchauffé à $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ de façon à atténuer les chocs thermiques (fig. 7). On travaille sur des charges de 20 grammes. Les coulées sont effectuées dans le même four que pour l'élaboration.

L'utilisation des fours à arc pour l'élaboration et la coulée de composés du type carbures est bien connue. Ses principaux avantages sont :

- températures élevées acquises facilement.
- possibilité d'effectuer l'élaboration sans creuset (donc sans risque important de contamination).
- manipulation facile et rapide.

Les inconvénients sont :

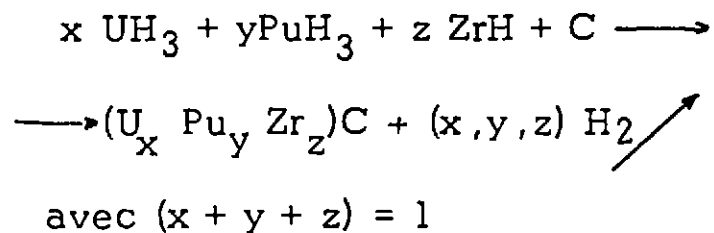
- perte de matière à cause du vide partiel.
- impossibilité d'effectuer la mesure de la température du liquide avant la coulée.
- surchauffe du liquide mal contrôlée.
- vitesse de coulée difficile à suivre.
- absence de mesures de température du moule - (dans notre cas particulier)
- absence du jet de coulée.

Cependant ces inconvénients peuvent être partiellement surmontés comme nous allons le voir plus loin.

3.2.3. - Fabrication par frittage (voir fig. 8).

Les méthodes de fabrication utilisées pour les carbures (U,Pu)C ont été transposées aux carbures (U,Pu,Zr)C. L'élaboration des (U,Pu)C a été décrite par ailleurs /5/. On s'attache donc uniquement à définir et préciser certains points particuliers aux (U,Pu,Zr)C. Le zirconium préalablement hydruré est ajouté à l'état d'hydruure ZrH_x , aux hydruures $(\text{UH}_3 + \text{PuH}_3)$ et au graphite, dans les proportions correspondant à la composition finale désirée.

Les hydrures et le graphite sont mélangés intimement dans une jarre à boulets pendant quatre heures. La poudre obtenue après le mélange-broyage est parfaitement homogène. La réaction de carburation a lieu à 1400°C, sous vide dynamique de 5×10^{-6} mm Hg pendant une dizaine d'heures. La réaction peut s'écrire schématiquement :



Après la carburation le produit brut de réaction, est d'abord concassé grossièrement, puis broyé très finement dans des jarres à boulets. La poudre obtenue est ensuite compactée sous forme de pastilles. Le frittage a lieu à 1750°C, sans adjuvant, sous vide dynamique (5×10^{-6} mmHg) pendant une dizaine d'heures. Pour améliorer l'homogénéité de la solution solide (U,Pu,Zr)C obtenue, on rebroie les pastilles et on effectue le frittage à nouveau dans les mêmes conditions. Le carbure ainsi traité est dit "doublement fritté".

3.3. Etudes structurales

3.3.1. - Traitements thermiques

Les traitements thermiques ont eu pour but d'étudier l'évolution de la structure des composés obtenus brut d'élaboration c'est-à-dire :

- dissolution des dendrites
- évolution des joints des grains
- croissance de la taille des grains
- apparition éventuelle de porosités
- changement de densité
- perte en poids

Les traitements thermiques sont effectués dans des fours à résistance sous vide dynamique (de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure) et dans des fours à bombardement électronique.

On a effectué les traitements thermiques suivants :

TABLEAU 3

Traitements thermiques

(U,Zr)C coulé		(U,Pu,Zr)C coulé		(U,Pu,Zr)C fritté	
Tempé. °C	heures	Tempé. °C	heures	Tempé. °C	heures
1000	180	925	500	1000	200
1500	150	1000	10	1400	60
1650	135	1450	120		
1750	15	1800	3		
1800	35	2000	1		
1900	110	2200	1		

3.3.2. Macrographie et micrographie

Les échantillons, enrobés dans l'araldite, sont polis mécaniquement sur deux disques diamantés. Avec le premier on utilise une pâte de diamant de 400 microns et avec le deuxième de 200 microns. On emploie ensuite le même abrasif sur des supports de nylon jusqu'au 1/2 micron. On utilise comme lubrifiant un liquide composé de kérosène, d'huile redex et de trichloréthylène.

Une autre méthode employée consiste à polir sur des meules dures telles que le bois et le liège diamanté.

Les résultats sont comparables avec les deux méthodes. Le dégraisage se fait au trichloréthylène. L'échantillon étant propre et bien sec, l'opération suivante est l'attaque chimique ou électrolytique. Le tableau 4 présente les bains d'attaque utilisés.

TABLEAU 4

Bains d'attaque

N°	Composition du bain	Application
1	Solution aqueuse de fluorure de sodium à 5%, 1/4 Acide chlorhydrique, 1/4 Eau oxygénée, 1/4 Eau . 1/4	Electrolytique
2	Acide orthophosphorique 1/2 Di-éthylène glycol 1/2	Electrolytique
3	Acide nitrique	Chimique
4	Acide nitrique 1/2 Eau 1/2	Chimique

Les résultats avec les bains 1,2,3 sont comparables. Cependant on a utilisé préférentiellement le bain 3 pour les composés coulés présentant un pourcentage de zirconium supérieur à 2,5 at. % car il donne alors des résultats plus reproductibles. Pour les composés à plus faible teneur en zirconium on a dû atténuer la vitesse d'attaque par addition d'eau. Ainsi on arrive à de bons résultats avec un seul type de bain pour toute la gamme de composés. Pour les frittés on a utilisé surtout le bain 1 pour mettre en évidence les joints de grains et les traces de la phase $(U,Pu)_2C_3$. Cependant le bain 3 permet mieux de révéler la phase MC_2 .

L'étude macrographique effectuée sur les échantillons coulés avait pour but de détecter éventuellement des défauts de coulée (retassures, fissures et porosités). Les grossissements utilisés sont compris entre 4 et 20. Les

échantillons ont été examinés à l'état brut de polissage et après attaque. On a suivi la même méthode pour l'étude micrographique.

3.3.3. - Diffraction des rayons X

Pour identifier les phases présentes dans les échantillons coulés, on a utilisé une chambre à focalisation asymétrique (montage Seeman-Bohlin) par réflexion avec le rayonnement monochromatique du chrome ($\lambda \text{Cr K}_{\alpha 1} = 2,2896 \text{ \AA}$ et $\lambda \text{Cr K}_{\alpha 2} = 2,2935 \text{ \AA}$). On a également utilisé la diffraction aux petits angles, plans (101) et (002) de la phase UC_2 et plan (310) de la phase U_2C_3 sur des poudres au moyen d'un diffractomètre (goniomètre PHILIPS). Pour les mesures du paramètre cristallin, une chambre en retour avec le rayonnement du cuivre ($\lambda \text{Cu K}_{\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$ et $\lambda \text{Cu K}_{\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$) a été employée.

3.4. - Analyses

Les teneurs en carbone ont été déterminées par analyse chimique, sur des échantillons de la série II. Les ségrégations majeures en C ont été déterminées en faisant l'analyse de la tête et de l'échantillon lui-même (brut de coulée et à l'état recuit). L'erreur admise est de : $\pm 0,05 \text{ pds. \%}$ soit $\pm 0,25 \text{ at. \%}$.

La quantité d'impureté a été déterminée par analyse spectrographique.

En microanalyse X nous avons utilisé les raies caractéristiques suivantes :

$\text{L}\alpha_1 \text{ Zr}$ (sous 20 KV) ; $\text{L}\alpha_1 \text{ Pu}$, $\text{L}\alpha_1 \text{ U}$, $\text{K}\alpha_1 \text{ Zr}$ (sous 35 KV). L'emploi des 3 dernières permet de passer directement des concentrations mesurées C_e aux concentrations vraies C_o /19/.

3.5. - Propriétés

3.5.1. - Dilatométrie

On a utilisé un dilatomètre CHEVENARD qui fonctionne sous un vide de $2 \text{ à } 5 \times 10^{-6} \text{ mm de mercure}$.

L'étalon de pyros a une longueur de 20 mm. La vitesse de chauffe employée est de 150°C/heure, la température maximale de 1100°C.

. 3.5.2. - Densité

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

3.5.3. - Dureté

La dureté VICKERS a été déterminée à l'aide de l'appareil TESTWELL (DIA TESTOR 2R) en appliquant une charge de 10 kg sur un pénétrateur en diamant de forme pyramidale et à base carrée dont deux faces opposées forment un angle de 136°. Les résultats cités correspondent à une moyenne de 4 à 6 mesures effectuées sur 1 ou 2 échantillons du même type. Des mesures de microdureté ont été effectuées à l'aide d'un appareillage REICHERT monté sur le microscope avec des charges de 30 à 50 g.

3.5.4. - Chaleur spécifique et résistivité électrique

La chaleur spécifique a été déterminée par la méthode dite de "chauffage instantané" développée par AFFORTIT et LALLEMENT /20/. Son principe est d'amener le corps étudié jusqu'à sa température de fusion en un temps suffisamment bref pour que les pertes thermiques ne soient importantes.

L'appareillage est conçu pour mesurer à chaque instant pendant la durée du chauffage l'énergie W_t que l'on apporte à l'échantillon (de masse M) ainsi que sa température T . La chaleur spécifique C_p de ce corps sera connue à partir du bilan thermique suivant :

$$W_t dt = MC_p dT + \text{pertes calorifiques}$$

où dT est l'élévation de température du corps pendant le temps dt .

3.5.5. Diffusivité thermique

On s'est servi de deux méthodes voisines dans leur principe ; l'une est la méthode classique d'Angström / 21/ , dans laquelle la diffusivité thermique est déduite de l'amortissement et du déphasage subi par une onde sinusoidale thermique traversant un échantillon cylindrique semi-infini.

Elle a été utilisée de 20°C à 1000°C. De 1000°C à 2000°C on a employé la méthode déduite des principes de COWAN /22/. Elle est similaire à la précédente car elle est aussi fondée sur la mesure du déphasage subi par l'onde thermique en traversant l'échantillon. On utilise alors un échantillon de faible épaisseur pour s'assurer que les pertes de chaleur par rayonnement latéral, à ces températures élevées, sont négligeables. Il a été montré /23/ /24/ que les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en bon accord et que la précision des mesures est de l'ordre de 10 à 15 %.

3.5.6. - Conductibilité thermique

Sa connaissance exacte est très importante pour les calculs de divers paramètres d'un réacteur nucléaire. A part les méthodes expérimentales directes, la conductibilité thermique peut être calculée, après avoir mesuré la diffusivité thermique, la chaleur spécifique et la densité en utilisant la formule suivante :

$$K = D \times C_p \times \rho$$

K = conductibilité thermique en cal/cm.s. °C

D = diffusivité thermique en cm²/sec.

C_p = Chaleur spécifique en cal/g. °C

ρ = densité en g/cm³

3.5.7. - Température de fusion

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pyromètre enregistreur sensible au rayonnement infra rouge ($\lambda = 0,8\mu$ pyromètre Thermodot Infrared Industry). On utilise le même appareillage que pour la détermination des diffusivités. Les mesures des températures de fusion élevées sont délicates :

- Il faut atteindre la température de fusion le plus vite possible (de 3 à 5 minutes) pour éviter la volatilisation des constituants ayant des tensions de vapeur élevées, ce qui change la composition de l'échantillon et amène des

dépôts métalliques sur les fenêtres de visée qui perturbent leur facteur de transmission.

3.5.8. - Corrosion atmosphérique

Les composés à l'état brut de coulée ont été conservés dans l'atmosphère du laboratoire avec un taux d'humidité d'environ 60 % et une température entre 22 et 30°C.

3.5.9. - Compatibilité avec l'acier inoxydable

Des essais de compatibilité sèche ont été effectués par la méthode décrite par MOUCHNINO /25/.

Elle consiste à recuire sous pression uniaxiale (70 kg/cm^2) des couples de diffusion (UZr)C ou (U,Pu,Zr)C/acier inoxydable. Des couples témoins, d'UC et (U,Pu)C/acier inoxydable et de pastilles témoins d'acier inoxydable subissent un traitement identique.

Les traitements thermiques suivants ont été effectués :

Couple de diffusion	température °C	heures
UC - acier inoxydable X-18m = 316	925	500
(U,Zr)C - 7,12,17 " "	925	500
(U,Pu)C " "	925	500
(U,Pu,Zr)C-2 " "	925	500
" " "	980	500
(U,Pu,Zr)C-fritté " "	725	1000
" " "	925	500
" " "	980	500

Des essais concernant la compatibilité en présence d'un joint sodium sont en cours à la section d'Etude des Céramiques à base de Plutonium. Le joint sodium placé entre le carbure et la gaine a pour but d'améliorer les transferts thermiques.

4 - Mise au point de la coulée des carbures :

UC, (UZr)C et (U,Pu,Zr)C

4.1. - Problèmes posés par la fabrication des carbures

Les difficultés rencontrées pendant la préparation par fusion et coulée des carbures d'uranium sont dues à leur très grande réactivité, leur haut point de fusion, leur tension de vapeur importante, leur mauvaise "coulabilité" et le choix très restreint des matériaux pouvant constituer le moule. Ces difficultés expliquent la présence des défauts internes et de surface et les ségrégations majeures et mineures qui se produisent au cours de la solidification des carbures d'uranium.

Cependant la coulée permet d'obtenir des échantillons de grande pureté, de densité élevée et de formes très variées.

4.2. - Elaboration

Les charges d'uranium, de plutonium et de zirconium, après nettoyage et décapage, sont mises dans une coupelle en graphite préalablement dégazée à 800°C sous vide secondaire ($2-5 \times 10^{-6}$ mm Hg). Le poids de zirconium étant faible on le place dans la coupelle sous la charge d'uranium. Huit fusions successives d'une durée moyenne de trois minutes sont effectuées sur tous les composés en retournant les échantillons à chaque fusion pour homogénéiser la composition. Pour éviter l'éclatement du "bouton" de carbure lors du refroidissement, il est retourné lorsqu'il est encore rouge et l'arc réamorcé aussitôt. Lors du refroidissement final la sole n'est pas refroidie et le vide est fait dans le four. Ceci permet d'obtenir un refroidissement lent et d'éviter un choc thermique.

On a trouvé que l'influence de la masse est importante ; l'homogénéité (chimique) est bonne avec des "boutons" pesant entre 5 et 20 grammes. Avec des masses plus élevées, la ségrégation majeure devient décelable à l'échelle macroscopique. L'intensité utilisée se situe entre 120 A et 150 A sous une tension de 20 volts. L'électrode est portée à un potentiel négatif ce qui diminue considérablement la contamination par le tungstène.

4.3. - Coulée

4.3.1. Généralités

Pour obtenir des lingots sains, on a dû faire de nombreux essais avec des régimes de coulée et des moules différents. Après chaque série d'essais les échantillons ont été examinés par métallographie pour détecter les défauts internes et contrôler l'état de surface. Notre choix s'est définitivement porté sur le moule qui est montré sur les figures 7 et 9 ; ce moule est en graphite et comporte deux parties. L'une massive, en forme de cône évasé vers le haut, constitue le "creuset" proprement dit où l'on dispose le "bouton" à fondre. La deuxième partie, qui constitue la lingotière, est un tube en graphite de paroi mince. La sole est en cuivre. Un petit trou (environ un millimètre de diamètre) facilite l'échappement des gaz initialement présents dans le moule ou rejetés par la matière au cours de la solidification.

Le moule a été conçu afin d'éviter les porosités et les irrégularités de surface dues à la contraction pendant la transition liquide-solide. La seule façon d'éviter complètement ces défauts consiste à obtenir une solidification progressive en direction de la "tête" de l'échantillon. Cette "tête", dont la masse est nettement plus importante que celle du corps, se solidifie en dernier et alimente le lingot pendant la solidification. La sole en cuivre, refroidie à l'eau, évacue plus rapidement la chaleur et contribue à créer une direction de solidification allant de la base vers le haut. Ainsi, grâce à la masselotte (la tête) et le refroidisseur métallique (la sole en cuivre), on se rapproche de la "solidification unidirectionnelle". Le mince tube en graphite permet, en raison de sa petite capacité calorifique, l'obtention d'une surface de lingot lisse et sans défauts.

La lingotière est légèrement conique. Il y a 2/10 de différence entre le diamètre supérieur et le diamètre inférieur (ce dernier étant le plus petit). Ceci est fait pour éviter la rupture de l'échantillon lors de la prise en masse de la "tête". Le corps de l'échantillon peut alors "suivre" la contraction, sans qu'il se développe des contraintes axiales importantes. Cela facilite également l'extraction du lingot.

4.3.2. - Le déroulement de la coulée

Il comprend deux phases :

- le préchauffage
- la coulée proprement dite

Les coulées sont effectuées dans le four d'élaboration et sous la même atmosphère. Le moule de graphite est préalablement dégazé à 800°C sous vide secondaire ($2-5 \times 10^{-6}$ mm Hg). Le bouton est placé dans le "creuset" la surface de contact étant réduite au minimum. On préchauffe lentement le "bouton" pour éviter l'éclatement du carbure, ce qui provoque en même temps une augmentation progressive de la température de la partie supérieure du moule. Il faut signaler l'influence prépondérante de ce préchauffage qui crée un gradient thermique dans le moule avant la coulée et ainsi améliore les conditions de "solidification unidirectionnelle".

Au cours du préchauffage on apporte la chaleur au centre du "bouton"; dès qu'une zone fondue se forme au milieu du "bouton" on augmente brutalement la puissance de l'arc (d'un facteur quatre). Aussitôt le carbure fond et remplit le moule. La "tête", qui contient plus de la moitié de la charge, est toujours liquide et sert de réservoir pour le remplissage efficace du moule. Dès que la coulée est effectuée on coupe le refroidissement du four et le vide est fait afin de ralentir la solidification.

Le démoulage est facile et les moules, fréquemment intacts, peuvent servir pour plusieurs coulées. Ceci est particulièrement intéressant car une pellicule protectrice se forme sur le moule lors de la première coulée.

Il faut noter que cette méthode est utilisée avec succès dans notre laboratoire pour la coulée de différents types des carbures mixtes (U-Pu-C, U-Pu-C-Mo, etc...).

5 - Résultats - Composés UC et (U,Zr)C

5.1. - Micrographie - Echantillons bruts de coulée

A l'état poli et après attaque, à des grossissements de 5 à 20, il n'y a ni retassures ni porosités. Cependant quelques légères fissures ont été décelées dans les composés (U,Zr)C des séries II et IV ayant 5 at. % de zirconium (composé 7 et 17).

Les échantillons ont toujours été examinés à l'état poli pour déceler les microporosités et les phases métalliques.

5.1.1. - Série n° I - $\frac{C}{U} = \frac{50}{50}$ et $\frac{52}{48}$ at. % (voir fig. 5 et tableau 1)

On a examiné cette série et surtout le composé 1 qui est le monocarbure d'uranium (fig. 10, 11), pour la mise au point de la coulée. La structure trouvée est analogue aux structures présentées dans de nombreuses publications /26, 27, 28, 29/ relatives aux carbures coulés avec un four à arc.

On distingue les espèces cristallines UC et UC₂. Cette dernière apparaît sous forme d'une structure de Widmanstätten dont les plaquettes apparaissent en coupe sous forme de stries. La structure est fortement colonnaire dans presque tout l'échantillon (de la périphérie vers le centre et de bas en haut). La taille du grain se situe entre un millimètre et 30 microns. La dimension des grains croît de bas en haut; ceci est dû à la solidification progressive et directionnelle que l'on attendait par la méthode de coulée employée (voir paragraphe 4.3.)

Les taches noires (fig. 10) sont des trous. Ils peuvent provenir d'arrachements de matière pendant la préparation métallographique. Ces porosités, de par leur forme, ne semblent pas dues à la solidification.

5.1.2. - Série n° II - $\frac{C}{M} = \frac{50}{50}$ at. % (voir fig. 5, tableau 1)

Les échantillons dans cette série sont pratiquement exempts de microporosités. La structure du composé 7 est celle d'une solution solide à l'état brut de coulée (fig. 12, 13). On observe une matrice grise avec des dendrites blanches auréolées, la microségrégation est très forte. Cet aspect micrographique est typique pour tous les composés de la série II. Cependant en allant de 5 at. % à 1 at. % de Zr, la quantité de dendrites décroît

et les joints de grains de la matrice deviennent visibles (comparer les figures 13 et 14).

La vitesse de solidification a une grande influence en ce qui concerne la forme des dendrites. Elles sont généralement longues et étroites en bas et à la périphérie du lingot où le refroidissement a été le plus rapide (fig. 15). Les dendrites deviennent de plus en plus "équiaxes" lorsqu'on s'approche de la tête de l'échantillon ou de son axe. A l'état brut de coulée on n'a pas décelé de 2ème phase. Un examen approfondi des "têtes" d'échantillons des composés 3, 5, 7 a montré quelquefois des plaquettes d'une deuxième phase identifiée d'après leur forme et leur spectre X comme étant UC_2 (fig. 16).

5.1.3. - Série n° III - $\frac{C}{M} = \frac{48}{52}$ at. % (voir fig. 5, tableau 1)

Dans cette série on a étudié les composés 8, 9, 10, 11, 12 ayant la même proportion de zirconium que les précédents mais une quantité de carbone inférieure (48 at. %). A l'état brut de polissage, une phase métallique est visible (fig. 17). Elle souligne les joints de grains (point triple). Les taches noires sont des porosités. On observe une ségrégation majeure de la phase métallique (fig. 17 et 18) dont la quantité s'accroît en allant du bord de l'échantillon vers le centre. Cette ségrégation est liée à la vitesse de solidification, de même que la forme des dendrites (fig. 15) pour tous les composés étudiés. Après l'attaque chimique la phase métallique apparaît en clair (fig. 19, 20) (sous forme de triangles curvilignes ce qui permet de faire la distinction avec les dendrites). D'après la dilatométrie (voir 5.5.) cette phase métallique doit être de l'uranium α .

Les autres caractéristiques microstructurales de cette série sont semblables à celles de la série II.

5.1.4. - Série n° IV - $\frac{C}{M} = \frac{52}{48}$ at. % (voir fig. 5, tableau 1)

Dans cette série on a étudié les composés 13, 14, 15, 16, 17, ayant la même proportion en zirconium mais avec une quantité de carbone plus élevée (52 at. %).

Les caractéristiques macro et microstructurales sont semblables à celles des séries II et III. Cependant l'aspect de la matrice est différent : on observe une structure tourmentée avec des dendrites aux contours assez bien définis (fig. 21).

5.2. - La micrographie après traitements thermiques

5.2.1. - Série n° I - $\frac{C}{U} = \frac{50}{50}$ at. %

On a effectué des recuits sur cette série qui ne comprend pas d'addition de zirconium, afin d'avoir des témoins par rapport aux composés (U,Zr)C.

Le recuit a duré 35 heures à 1800°C. On peut noter que les grains ont grossi après le recuit, (en moyenne dix fois, fig. 22, 23). Les grains de petites dimensions ont disparu complètement ; la porosité transgranulaire et intragranulaire est devenue très importante (comparer fig. 10 et 22). A l'échelle microscopique, les plaquettes de UC_2 sont beaucoup plus longues mais plus rares qu'à l'état brut de coulée (comparer fig. 11 et 23). Pendant le chauffage les plaquettes d' UC_2 se sont dissoutes et ont précipité à nouveau pendant le refroidissement. Les différences de taille des plaquettes, en les comparant avec le même composé à l'état brut de coulée, s'expliquent par le fait que le refroidissement a été beaucoup plus lent que lors de la coulée.

5.2.2. - Série n° II - $\frac{C}{M} = \frac{50}{50}$ at. %

Les composés 6, 7 présentent une seule phase pour tous les recuits mentionnés dans le paragraphe 3.3.1. (fig. 24). Pour les composés 3, 4 et 5 des traces de plaquettes de UC_2 sont apparues après recuit à température élevée. On les trouve surtout dans la matrice (fig. 25).

Nous ne sommes pas arrivé à faire disparaître les dendrites dans les composés de cette série, même avec des traitements à température élevée (fig. 24, 25, 26). On note une croissance des grains et l'apparition de porosités surtout lorsque le pourcentage de zirconium diminue (fig. 22 et 26).

$$5.2.3 - \text{Série n}^\circ \text{ III} - \frac{C}{M} = \frac{48}{52} \text{ at. \%}$$

Les recuits à des températures supérieures au point de fusion de l'uranium entraînent une importante diminution de poids et de densité (voir paragraphe 5.6), surtout lors du traitement de 110 heures à 1900°C ; on obtient une structure très poreuse (fig.27). La forme des porosités est très variable et les grains sont déchiquetés. Les dendrites ont presque complètement disparu. Il est connu que la présence de métal libre à l'état liquide favorise l'homogénéisation et permet d'obtenir des solutions solides avec une composition plus homogène.

$$5.2.4. - \text{Série n}^\circ \text{ IV} - \frac{C}{M} = \frac{52}{48} \text{ at. \%}$$

Après traitement thermique à température élevée la matrice semble s'être homogénéisée. On distingue des plaquettes d'UC₂ bien définies (fig. 21 et 28). Le traitement n'a pas suffi pour faire apparaître des plaquettes d'UC₂ dans les dendrites riches en zirconium, ce qui n'est pas le cas pour les composés pauvres en zirconium. Leurs dendrites, ayant une concentration plus faible en zirconium, sont traversées par les plaquettes d'UC₂ après un recuit à température élevée (fig. 29).

Notons qu'après recuit ce sont les échantillons riches en carbone qui présentent le moins de porosité. On observe l'effet inverse avec les échantillons brut de coulée. Les composés de la série III (carbure hypostoéchiométrique) sont quasiment dépourvus de pores. Les phases observées en micrographie dans chaque série de composés sont indiquées dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Phases observées par micrographie

N° série	N° Composé	%	Phases observées	
			Etat brut de coulée	Recuit 110h. à 1900°C
I	1 et 2	$\frac{C}{U} = \frac{50}{50}$	UC + UC ₂	UC + UC ₂
II	3 et 4	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{50}{50}$	(U,Zr)C	(U,Zr)C + UC ₂
	5, 6 et 7	" "	"	(U,Zr)C
III	8, 10, 12	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{48}{52}$	(U,Zr)C + traces Uα	(U,Zr)C
IV	13, 15, 17	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{52}{48}$	(U,Zr)C	(U,Zr)C + traces UC ₂

5.3. - Diffraction des rayons X

5.3.1. - Identification des phases

Les diagrammes obtenus par la méthode de SEEMAN-BOHLIN sont très simples car les phases rencontrées cristallisent dans les systèmes suivants :

- (U, Zr)C et UC dans le système cubique à faces centrées.
- UC₂ dans le système quadratique.

Les figures 31 et 32 montrent les spectres de raies caractéristiques

des échantillons 1, 7, 12, 17, à l'état brut de coulée et à l'état recuit. On identifie les phases suivantes :

- composé 1 - UC + traces d'UC₂ (raies visibles seulement sur le négatif)
- composé 7 - (U,Zr)C
- composé 12 - (U,Zr)C + traces d'U_α (raies visibles seulement sur le négatif)
- composé 17 - (U,Zr)C + traces d'UC₂

Les raies sont très diffuses à l'état brut de coulée, pour les composés contenant 2,5 - 3,5 et 5,0 at. % de zirconium. L'évolution des spectres des raies au cours des traitements thermiques est peu importante (fig. 31, 32), sauf pour le composé riche en uranium (12) pour lequel elles sont plus nettes, ce qui confirme son homogénéisation par recuit. L'accord est donc complet avec la métallographie.

Une vérification des résultats d'identification des phases a été effectuée sur un goniomètre PHILIPS avec 2 échantillons de la série II (composé 5) (fig. 33, 34). Conformément aux spectres SEEMAN-BOHLIN effectués sur les mêmes échantillons, les diagrammes ne montrent pas l'existence d'une deuxième phase ni dans la "tête" d'échantillon ni dans le "corps".

5.3.2. - Paramètres cristallins

Les échantillons étant hors d'équilibre, il a été impossible de mesurer de façon précise le paramètre cristallin à l'état brut de coulée.

Par contre, sur quelques composés, après traitement thermique à température élevée, on a pu avoir des raies assez nettes (fig. 35) sur la chambre en retour permettant de calculer avec plus de précision les paramètres cristallins qui sont présentés dans le tableau 6 et sur la figure 36. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de la bibliographie.

TABLEAU 6
Paramètres cristallins

N° Série	% Atomique	N° Composés	Composition at. %			Paramètres cristallins A	Traitements
			U	Zr	C		
I	$\frac{C}{U} = \frac{50}{50}$ "	1	50	-	50	$4,9610 \pm 0,0005$	Brut de coulée
		1	50	-	50	$4,9588 \pm 0,0005^*$	1900°C - 110h
II	$\frac{C}{U + Zr} = \frac{50}{50}$ " " "	3	49,0	1,0	50	$4,9553 \pm 0,0005$	1800°C - 35 h.
		3	49,0	1,0	50	$4,9551 \pm 0,0005$	1900°C - 110 h
		5	47,5	2,5	50	$4,946 \pm 0,002$	1750°C - 15 h
		7	45,0	5,0	50	$4,935 \pm 0,002^{**}$	1800°C - 35 h
III	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{48}{52}$ "	8	51	1,0	48	$4,9515 \pm 0,0005$	1900°C - 110 h
		12	47,0	5,0	48	$4,9348 \pm 0,0005$	" "
IV	$\frac{C}{U + Zr} = \frac{52}{48}$	15	45,5	2,5	52	$4,946 \pm 0,002$	1900°C - 110 h

* paramètre de UC stœchiométrique donné par MAGNIER /30/ =
 $4,9597 \pm 0,0004 \text{ Å}$

** paramètre du carbure mixte (UZr)C, de composition identique mais obtenue
par frittage à 2000°C, donné par WITTEMAN /10/ = $4,932 \pm 0,001 \text{ Å}$

5.4. Analyses

5.4.1. - Analyses chimiques

Les résultats concernant les échantillons à l'état brut de coulée montrent dans tous les cas que les quantités de carbone trouvées sont plus élevées d'environ 0,5 at. % que les valeurs nominales. Cet accroissement est plus important sur les échantillons ayant subi un traitement thermique sous vide, principalement au-delà de 1700°C.

5.4.2. - Analyses spectrographiques

Ces analyses ont été effectuées au Département de Chimie. On a obtenu les résultats suivants sur 4 échantillons de la série II (analyses effectuées sur les têtes).

TABLEAU 7

Analyses spectrographiques

Impuretés x 10 ⁻⁶	N° Echantillon	Al	Ag	B	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Si	W	Ti
	(UZr)C - 11	0,5	20	0,1	0,5	2	6	10	10	10	4	6	50	3	40	200	10
	(UZr)C - 13	1	20	0,2	0,5	2	6	10	300	10	5	6	50	3	60		
	(UZr)C - 19	1	20	0,15	0,5	2	6	5	10	10	4	6	50	3	55		
	(UZr)C - 19	1	20	0,15	0,5	2	6	5	100	10	4	6	50	5	250		

La quantité totale d'impuretés ne dépasse pas 500 x 10⁻⁶. La contamination en tungstène doit provenir de l'élaboration (électrode en tungstène). Le temps de fusion est en effet élevé. Il est de l'ordre de 20 minutes. (Il n'y avait pas de pollution en tungstène dans les matériaux de base. Voir paragraphe 3.1.1.).

5.4.3. - Analyse par microsonde électronique

L'analyse du zirconium a été faite sur les dendrites et la matrice du composé (U,Zr)C - 7. On observe (fig; 37) une différence assez nette de compositions. Par pointés on trouve dans les dendrites une concentration moyenne de 6,3 at. % de zirconium. Dans la matrice la teneur moyenne en Zr est de 1,1 at.%. Les variations de concentrations en uranium ont été mises en évidence de façon qualitative.

5.5. Dilatométrie

Les mesures ont été effectuées sur des composés bruts de coulée. Le coefficient trouvé pour le composé UC stoechiométrique (voir tableau 8) est en assez bon accord avec celui trouvé par MENDEZ - PENALOSA /31/ qui est :

$$\alpha = \frac{1000^{\circ}\text{C}}{12^{\circ}\text{C}} = 11,0 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \pm 0,5 \times 10^{-6}$$

TABLEAU 8

Coefficients de dilatation

N° série	% Atomique	N° composé	Composition at. %			$\alpha = 20 \text{ à } 600^\circ\text{C}$	$\alpha = 20 \text{ à } 1000^\circ\text{C}$
			U	Zr	C		
I	$\frac{C}{U} = \frac{50}{50}$	1	50	-	50	$9,95 \times 10^{-6}$	$10,84 \times 10^{-6}$ $11,0 \pm 0,5 \text{ ref. } /31/$
I	$\frac{C}{U} = \frac{52}{48}$	2	48	-	52	$10,11 \times 10^{-6}$	$11,15 \times 10^{-6}$
II	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{50}{50}$	7	45	5,0	50	$10,25 \times 10^{-6}$	$10,64 \times 10^{-6}$
III	$\frac{C}{U+Zr} = \frac{48}{52}$	12	47	5,0	48	$9,95 \times 10^{-6}$	$10,68 \times 10^{-6}$ $6,4 \times 10^{-6} /32/$
	Zr C						
				~ 50	~ 50		

L'auteur précédemment mentionné et d'autres /31/ /33/ ont noté un accroissement du coefficient de dilatation, pour les composés légèrement hyperstoéchiométriques. Nos résultats indiquent la même tendance. L'addition du zirconium pour la série II conduit à l'effet inverse.

Les figures 38, 39 montrent qu'il n'y a aucun changement de phases entre la température ordinaire et 1100°C pour les composés des séries I et II, ce qui est important pour un combustible nucléaire.

On distingue sur la courbe du composé 12 (fig. 40) les transformations $U_\alpha \rightarrow U_\beta \rightarrow U_\gamma$ à 660°C et à 790°C . Il y a un petit écart avec les températures de transformations de l'uranium pur. Les transformations sont aussi visibles pendant le refroidissement mais avec une hystérésis très grande, peut-être due à la vitesse élevée du refroidissement.

5.6. Densité

Les densités théoriques des phases en présence sont :

$$UC = 13,63 \text{ g/cm}^3$$

$$UC_2 = 11,68 \text{ g/cm}^3$$

$$U_\alpha = 19,05 \text{ g/cm}^3$$

La densité théorique $12,94 \text{ g/cm}^3$ du composé $(\text{U.Zr})\text{C} - 7$ a été calculée à l'aide d'un paramètre $4,935 \text{ \AA}$ indiqué ci-dessus et qui est en bon accord avec le paramètre cristallin donné par WITTEMAN, LEITNAKER et BOWMAN /10/ pour ses composés frittés et recuit ($4,932 \text{ \AA}$). Les valeurs des densités des échantillons coulés sont très proches des valeurs théoriques (écart d'un pour cent).

Les densités (voir fig. 41) pour les composés de la série II décroissent proportionnellement avec l'addition de zirconium, ce qui est normal pour une solution solide de ce type.

Les densités des composés de la série III sont les plus élevées en raison de la présence d'uranium libre. A partir des valeurs obtenues la quantité d'uranium libre a été évaluée à 2 %. Par micrographie cette quantité apparaît plus importante. (voir fig. 17 et 20).

La série IV qui est riche en carbone donne, bien entendu, des densités plus faibles.

Après un traitement thermique à 1000°C pendant 180 heures, on n'a pas décelé de changement de densité. Les mesures faites après traitement thermique à 110 h - 1900°C sont présentées sur la figure 41. Pour la série II on s'aperçoit qu'il y a une diminution de la densité par rapport à l'état brut de coulée d'environ un pour cent. Pour la série III contenant de l'uranium libre l'abaissement de densité est beaucoup plus grand et atteint environ 12 pour cent. Les résultats sur la série IV sont trop dispersés pour que l'on puisse en tirer des conclusions valables.

5.7. - Dureté

On a trouvé une dureté Vickers de 725 kg/mm^2 pour UC stoechiométrique. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs données par BROWNLEE /9/, ROUGH et CHUBB /11/, CRANE et GORDON /33/.

La présence de zirconium augmente nettement la dureté (voir fig. 42) pour toutes les séries et composés, ce qui est normal, la dureté du composé ZrC étant de 2600 kg/mm^2 .

Les traitements thermiques effectués abaissent la dureté pour les composés à faible teneur en zirconium. Pour les séries II et III avec 5 at. % de zirconium on obtient des duretés plus élevées. Pour la série IV les valeurs sont analogues à celles obtenues avec les échantillons à l'état brut de coulée car les traitements effectués ne sont pas suffisants pour obtenir l'homogénéisation importante.

On a pu montrer par microdureté que les dendrites (riches en zirconium) sont 3 fois plus dures que la matrice (fig. 30).

5.8. - Chaleur spécifique (échantillons bruts de coulée)

Sur la figure 43, on a tracé en pointillé une courbe de chaleur spécifique d'UC stoechiométrique d'après les données de MOSER et KRUGER /34/ aux températures moyennes et d'après celles de LEVINSON /35/ aux hautes températures. Nos résultats sur UC sont en bon accord avec les précédents, ce qui montre la validité de la méthode utilisée ici. Les additions croissantes de zirconium entraînent l'augmentation de la chaleur spécifique, comme on peut le voir par les mesures effectuées sur les composés (U,Zr)C - 5 et 7 qui contiennent respectivement 2,5 et 5 at. % de zirconium.

5.9. - Diffusivité et conductivité thermique (échantillons bruts de coulée)

La diffusivité du composé (U,Zr)C - 5 est inférieure à celle de UC, surtout à basse température. Elle devient constante à partir de 500°C ($D = 0,045 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ fig. 64).

La conductibilité thermique calculée à partir de la chaleur spécifique, la diffusivité et la densité théorique sont représentées sur la figure 65. Elle passe par un minimum à 800°C.

5.10. - Corrosion atmosphérique (échantillons bruts de coulée)

La tenue à la corrosion atmosphérique des carbures d'uranium étudiée par CRANE et GORDON /33/ et par ROUSSET et ACCARY /36/ est surtout fonction de l'humidité de l'air. Il s'agit d'une "corrosion fissurante sous contrainte" : transgranulaire dans le cas des composés hypostoechiométriques. Il est intéressant de rappeler que Henri MOISSAN /37/

en 1896 a précisé que le carbure d'uranium se décompose au contact de l'eau froide.

YAMAMOTO /14/ qui a effectué des essais comparatifs sur UC et sur (U,Zr)C a noté une résistance accrue de ces échantillons à l'oxydation atmosphérique aux températures moyennes (100 ~ 400°C) et à la corrosion dans l'eau bouillante.

Nos résultats, obtenus après un maintien sous air à 60 % d'humidité et à ~25 °C pendant deux ans, indiquent que la composition du mixte (UZr)C joue un rôle primordial dans la résistance à la corrosion.

5.10.1. - Influence de la teneur en carbone

Les échantillons de la série IV c'est à dire ceux qui sont les plus chargés en carbone, sont les plus fissurés. Leur augmentation de poids est la plus importante : 5×10^{-4} g/g en trois mois. Les échantillons de la série III, qui sont les moins chargés en carbone, sont intacts et ne présentent pas d'augmentation de poids. Les échantillons de la série II, dont la composition en carbone se situe entre celles des séries III et IV, présentent quelques fissures et une très faible augmentation de poids, comparable à celle d'un échantillon de monocarbure d'uranium stoechiométrique.

Par contre, les échantillons de ces trois séries placés dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité restent intacts même après deux ans de stockage.

5.10.2. - Influence de la teneur en zirconium

La résistance à la corrosion dans la même série, augmente avec la teneur en zirconium.

5.11. - Compatibilité avec l'acier inoxydable (échantillons bruts de coulée)

On a effectué un essai comparatif de compatibilité sur des couples de diffusion UC et (U,Zr)C acier inoxydable recuit pendant 500 h à 925°C.

TABLEAU 9

Couples de diffusion

N° Couple	N° Série	N° Composé	Composition at. %			Acier inoxydable
			U	Zr	C	
1	I	1	50	-	50	X - 18 M = 316
2	II	7	45	5	50	X - 18 M
3	III	12	47	5	48	X - 18 M
4	IV	17	43	5	52	X - 18 M

Dans le cas du couple 1 les résultats observés correspondent à ceux décrits par MOUCHNINO /25/. L'addition du zirconium a une influence décisive sur la compatibilité quelle que soit la teneur en carbone.

- pas de zone de réaction
- la précipitation des carbures de chrome au voisinage de l'interface est très faible (fig. 44).

Cet effet s'explique à partir de considérations de thermodynamique chimique et de cinétique de diffusion qui seront développées lors de l'étude des mixtes (U, Pu, Zr)C.

CONCLUSION

Ce travail avait pour but la mise au point des coulées au four à arc de carbures d'uranium avec de faibles additions de zirconium et l'étude des propriétés physiques et structurales de ces composés. Nous avons obtenu des échantillons sans défauts internes et homogènes à l'échelle macroscopique.

Par rapport au composé UC il faut souligner que l'addition de faibles quantités de zirconium pour les échantillons à 50 at% de carbone

- empêche l'apparition du dicarbure d'uranium,
- entraîne la formation de microségrégations riches en Zr qui subsistent après des recuits de longue durée à température élevée.

- affine les grains et empêche leur croissance au cours des traitements thermiques.
- accroît notablement la dureté et la résistance à la corrosion atmosphérique
- améliore nettement la compatibilité avec l'acier inoxydable;
- enfin, entraîne peu de modification en ce qui concerne la chaleur spécifique, la conductibilité thermique et la densité .

Compte tenu des résultats ainsi obtenus sur le système U-Zr-C nous avons choisi pour la composition du combustible (U,Pu,Zr)C :

- une teneur en zirconium faible mais suffisante pour modifier de façon importante les propriétés du carbure mixte (environ 3 at.%).
- une concentration en carbone légèrement inférieure à 50 at. %, ceci parce que l'addition de PuC à UC écarte la composition de la monophasé par rapport à la stoechiométrie.
- un rapport $\frac{\text{Pu}}{\text{U+Pu}} = 20 \%$ imposé par des considérations neutroniques

6. - Etude des composés (U,Pu,Zr)C coulés

6.1. Analyses

6.1.1. Analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques (complétés par des examens micrographiques, 6.3., et de microanalyse X 6.1.3.) nous ont guidé dans le choix des compositions nominales et nous ont conduit à modifier notre méthode de fabrication.

L'analyse des 3 premiers composés élaborés dans les conditions décrites précédemment a donné les résultats suivants (tableau 10a) :

Tableau 10 a

Composition et analyse des échantillons coulés

N° composé (U,Pu,Zr)C	Nominal								Analyse			
	at. %				Pds. %				Pds. %			
	U	Pu	Zr	C	U	Pu	Zr	C	U	Pu	Zr*	C
1	37,6	9,4	3,0	50,0	74,20	18,55	2,27	4,97	76,3	15,5	3,2	5,0
2	38,0	9,5	3,0	49,5	74,29	18,57	2,25	4,88				5,0
3**	37,2	9,3	4,0	49,5	73,62	18,40	3,06	4,94	76,1	14,9	4,0	5,0
3***	"	"	"	"	"	"	"	"	76,0	15,1	3,9	5,0

* calculée par différence

** Recuit 120 h - 1450°C

*** Recuit 3 h - 1800°C

On observe un enrichissement en carbone et une perte importante en plutonium (le rapport $\frac{\text{Pu}}{\text{U}+\text{Pu}}$ est passé de 20 % à 17 %). Celle-ci a été attribuée à la volatilisation du plutonium au cours de la fusion dont le temps (15 minutes) a été considérablement réduit (8 minutes). L'excès de carbone, dû essentiellement à la perte de plutonium, se traduit par l'apparition d'une phase sesquicarbure $(\text{UPu})_2\text{C}_3$. Nous avons donc été amené à réduire la quantité du carbone à 49,0 et 48,0 at. %. On obtient alors des résultats qui sont nettement plus satisfaisants (tableau 10 b).

Tableau 10 b

Compositions et analyses des échantillons coulés

N° composé (U,Pu,Zr)C	Nominal								Analyse			
	at. %				Pds. %				Pds. %			
	U	Pu	Zr	C	U	Pu	Zr	C	U	Pu	Zr *	C
4	38,4	9,6	3,0	49,0	74,39	18,60	2,23	4,78	75,5	16,9	2,7	4,9
4	"	"	"	"	"	"	"	"	74,9	17,5	2,7	4,9
4	"	"	"	"	"	"	"	"	75,2	17,6	-	-
5	39,2	9,8	3,0	48,0	74,57	18,64	2,18	4,60	-	-	-	4,6

* par différence.

La précision sur les résultats d'analyse est : pour le carbone $\pm 0,1$, pour le plutonium $\pm 0,18$ et pour l'uranium $\pm 0,45$. Les teneurs en oxygène et en azote sont environ de 100×10^{-6} , ce qui est courant pour des carbures coulés au four à arc.

6.1.2. - Analyses spectrographiques

Hormis le tungstène, la quantité totale d'impuretés ne dépasse pas 500×10^{-6} . La pollution en tungstène qui est environ de 2000×10^{-6} provient de l'électrode.

Tableau 11

Analyses spectrographiques

	N° échantillon	Ag	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Zn
Impuretés $\times 10^{-6}$	(UPuZr)C-16	≤ 1	≤ 10	$\leq 0,5$	50	50	15	350	≤ 50	≤ 10	5	≤ 10	250	≤ 10	70	≤ 5	≤ 80
	(UPuZr)C-17	≤ 1	≤ 10	$\leq 0,5$	50	20	≤ 10	30	≤ 50	≤ 10	≤ 5	≤ 10	10	≤ 10	10	≤ 5	≤ 80
	(UPuZr)C-21	≤ 1	20	$\leq 0,5$	100	40	≤ 10	240	≤ 5	10	≤ 5	≤ 10	50	≤ 10	15	≤ 5	≤ 80
	(UPuZr)C-23	5	10	$\leq 0,5$	100	20	≤ 10	180	≤ 50	≤ 10	≤ 5	≤ 10	50	20	15	≤ 5	≤ 80

6.1.3. - Analyse par microsonde électronique

La microstructure de ces composés étant très fine et enchevêtrée, l'analyse à la microsonde est particulièrement difficile.

Les composés (U,Pu,Zr)C-2 et 4 ont été analysés. Les résultats qualitatifs sont montrés sur la figure 45.

Analyse en zirconium

La raie utilisée est la raie Zr $L\alpha_1$ à 20 KV ; l'échelle est de 300 coups/s. Les dendrites sont nettement plus riches en zirconium que la matrice. Un essai de dosage semi quantitatif a été fait ; la mesure directe donne 8 % en poids au centre des dendrites et 1 % dans la matrice. Dans $(UPu)_2C_3$ il n'y a quasiment pas de zirconium (environ 2000×10^{-6}). En valeur absolue ces résultats doivent être considérés avec prudence. En effet ils ne peuvent être corrigés car on ne possède pas de courbe d'étalonnage pour la raie utilisée. De plus, la structure très fine ne permet pas l'obtention de résultats quantitatifs très reproductibles. Cependant, en utilisant la technique du balayage on peut aisément comparer les variations de teneur en Zr, U et Pu dans les dendrites, la matrice et $(UPu)_2C_3$ (voir fig. 45).

Analyse en plutonium

La raie utilisée est la raie Pu $L\alpha_1$ à 35 kV, avec une échelle de 1000 coups/s. Les dendrites contiennent nettement moins de plutonium que la matrice. Par contre le rapport $\frac{Pu}{U+Pu}$ est plus grand dans $(UPu)_2C_3$ que dans $(U,Pu,Zr)C$. La quantité de plutonium est environ deux fois plus élevée dans la phase $(UPu)_2C_3$ que dans les dendrites.

Analyse en uranium

La raie utilisée est la raie U $L\alpha_1$ à 35 kV avec une échelle de 1000 coups/s. Les variations de teneur en uranium sont moins nettes. Ce sont les dendrites qui contiennent le plus d'uranium, vient ensuite la matrice et ensuite la phase $(UPu)_2C_3$. On a mesuré sur le composé $(U,Pu,Zr)C - 1$, dans les dendrites, une teneur en uranium de 77 à 78 % en poids, par contre dans la phase $(UPu)_2C_3$ de 47 ± 1 %.

Pour résumer :

- la microségrégation de zirconium, qui est inverse dans le cas des composés $(U,Zr)C$ l'est aussi dans les composés $(U,Pu,Zr)C$.

* On appelle "balayage" le fait de placer l'échantillon sous le faisceau électronique pour obtenir directement une courbe concentration distance.

** Les ségrégations sont dites inverses ou directes suivant que les additions de ZrC et de PuC élèvent ou abaissent la température de fusion du constituant principal UC.

- la microségrégation du plutonium, qui est directe dans les composés $(UPu)C$, l'est aussi dans les composés $(U,Pu,Zr)C$.
- Autrement dit, la microségrégation du zirconium se superpose à celle du plutonium, elles sont complémentaires tout au moins du point de vue qualitatif.

Il faut noter que la microségrégation importante du plutonium dans nos composés $(U,Pu,Zr)C$ et surtout celle trouvée dans la phase $(U,Pu)_2C_3$ par rapport à celle de la phase $(U,Pu,Zr)C$ est en bon accord avec les résultats trouvés par d'autres chercheurs [38,39,40] sur les composés $(U,Pu)C$ coulés, légèrement hyperstoechiométriques.

6.2. - Micrographie - Echantillons bruts de coulée

Les échantillons ont été examinés à l'état poli et après attaque. On ne trouve pas de retassures ni de fissures, mêmes légères. Cependant dans les composés $(U,Pu,Zr)C$ - 1 à 4 on observe une microporosité qui est plus importante que dans les composés $(U,Zr)C$. Une phase métallique dans le composé 5 est visible à l'état poli et après attaque. Comme pour les composés $(U,Zr)C$ la structure des composés $(U,Pu,Zr)C$ est très fine ce qui nous oblige à utiliser des grossissements de l'ordre de $\times 2000$.

6.2.1. - Composés $(U,Pu,Zr)C$ 1,2,3 et 4 (voir fig. 46 à 52)

Aux faibles grossissements la structure de ces composés rappelle celle des composés $(U,Zr)C$ (fig. 46 et 47). La quantité de dendrites est plus importante et la structure est plus enchevêtrée, ce qui rend difficile l'identification des joints de grains. Sur le bord des échantillons (fig. 46, coupe parallèle au flux de chaleur), on distingue une peau de coulée, des dendrites basaltiques et une transition brusque vers une structure équiaxe (fig. 46 et 47). Aux plus forts grossissements (fig. 48 et 49), on distingue des îlots de la phase $(U,Pu)_2C_3$ qui apparaît en blanc dans la matrice gris foncé. Parfois on distingue des traces (fig. 50) de la phase MC_2^* . Les composés $(U,Pu,Zr)C$ - 2 et 3 contiennent d'après l'analyse chimique, environ 50 at. % de carbone et les composés $(U,Pu,Zr)C$ - 4 contiennent 49,5 at. % carbone. Cela se traduit par une diminution de la proportion des phases sesquicarbures $(UPu)_2C_3$ et dicarbures

* En raison des très faibles quantités de cette phase et de ses dimensions on n'a pu l'identifier avec précision ni déterminer s'il s'agissait de la phase UC_2 , $(U,Pu)C_2$ ou $(UPuZr)C_2$.

MC_2 qui sont presque inexistantes dans les composés 4 (comparer fig 51 et 52 avec 48, 49 et 50).

La composition des dendrites doit correspondre à celle du solidus au début de la solidification. Le carbure de zirconium ayant un point de fusion supérieur à ceux de UC , $(UPu)C$, $(UPu)_2C_3$ et PuC , ces dendrites sont riches en zirconium. Le liquide voit donc sa teneur en U , Pu et C augmenter. La solidification se poursuit autour des dendrites sous forme de $(UPuZr)C$ appauvri en zirconium et enrichi en plutonium. Le stade final de la précipitation se fait probablement sous la forme d'un composé mixte $(UPu)_2C_3$, la composition du liquidus s'enrichissant en carbone au fur et à mesure que le refroidissement se poursuit.

La présence des plaquettes de MC_2 dans la matrice, qui est un carbure mixte $(U,Pu,Zr)C$ pauvre en zirconium, s'explique par la diminution de la concentration en carbone qui peut s'y trouver en solution aux basses températures.

Le mécanisme de solidification proposé ci-dessus s'appuie principalement sur le fait que les températures de fusion des composés $(U,Zr)C$ [9] sont plus élevées que celles des composés $(Pu,Zr)C$ [41] pour des pourcentages égaux de zirconium.

6.2.2. Composés $(U,Pu,Zr)C$ - 5 (voir fig. 53 et 54)

Les composés 5 ne contiennent que 48 at. % de carbone ; leur aspect micrographique est complètement différent des précédents. On trouve des dendrites de la phase $(U,Pu,Zr)C$ entourées par deux phases métalliques. On pense qu'il s'agit de la phase (U,Pu) zêta et d'une solution solide de la phase (U,Pu) alpha mises en évidence par Rosen [42] sur les alliages $(U,Pu)C$ légèrement sous stoechiométriques. (fig. 55).

6.3. - Micrographie - échantillons après traitement thermique

Les traitements thermiques ont été effectués dans le domaine de températures allant de $925^\circ C$ jusqu'au point de fusion. L'étude s'est centrée sur les composés $(U,Pu,Zr)C$ - 1, 2, 3 et 4 qui sont les plus intéressants du point de vue pratique (absence de phase métallique). Les traitements thermiques ont été effectués sous un vide meilleur que 5×10^{-6} torr.

* Ces carbures sont donnés dans l'ordre des points de fusion ; c'est ce qu'explique qu'il y a un peu plus d'uranium dans les dendrites que dans la matrice.

La microstructure n'évolue pas après recuit à 925°C pendant 500 heures ou à 1450°C pendant 120 heures. Au bout de 3 h à 1800°C (fig. 56) le sesquicarbure commence à disparaître, mais les dendrites et les traces de la phase MC_2 persistent. A des températures plus élevées (voir fig. 57, 58, 59) les dendrites commencent à s'estomper (alors que sur les composés (U,Pu)C /38,40,43/ des traitements similaires amènent une homogénéisation complète) et la phase $(UPu)_2C_3$ disparaît presque totalement ; ceci se traduit par l'apparition de porosités (comparer fig. 49, 50 avec 57, 58, 59, 60). L'étude métallographique comparative des composés $(UPu\ Zr)C - 4$ et $(UPu\ Zr)C - 2$ montre bien que celles-ci sont d'autant plus importantes que la proportion initiale de $(UPu)_2C_3$ était plus grande. L'apparition de ces pores et la disparition de la phase $(UPu)_2C_3$ qui semblent liées, peuvent être expliquées de la façon suivante. A haute température on peut s'attendre à la dissolution d' $(UPu)_2C_3$ dans la phase $(U,Pu,Zr)C$ et à l'homogénéisation de cette dernière par diffusion, l'uranium et le plutonium diffusant vers les dendrites. Si l'on rapporte aux systèmes métalliques U,Zr /44,45/ et $PuZr$ /46/ où les mesures d'effet KIRKENDALL montrent que les coefficients de diffusion intrinsèque d'uranium et de plutonium sont très supérieurs à ceux de zirconium, on peut s'attendre à un flux de lacunes cathioniques vers les zones riches en uranium et plutonium, c'est à dire à une précipitation de ces lacunes sous forme de porosités aux interfaces $(U,Pu,Zr)C - (U,Pu)_2C_3$ la phase sesquicarbure étant en voie de dissolution.

Une évaporation préférentielle du plutonium à partir du sesquicarbure $(UPu)_2C_3$ peut également être mise en cause /47/. En outre dans $(U,Pu,Zr)C$ le plutonium s'évapore préférentiellement entraînant alors un changement de composition (rapport U/Pu) de la phase sesquicarbure favorisant sa dissolution dans la matrice et les dendrites (Pu_2C_3 est insoluble dans PuC ; U_2C_3 est soluble dans UC). Cependant cette évaporation préférentielle ne peut à elle seule suffire pour analyser le phénomène observé c'est-à-dire l'apparition de pores, puisqu'elle est gouvernée par la diffusion qui visiblement est très lente.

Afin d'étudier l'influence de la volatilisation du plutonium pendant les recuits sur la structure des échantillons, on a effectué un chauffage instantané jusqu'au point de fusion (2510°C) suivi d'une trempe. L'aspect micrographique de l'échantillon $(\text{U,Pu,Zr})\text{C}-4$ (fig. 61) est le même en ce qui concerne la persistance des dendrites mais la matrice est complètement différente, ceci par comparaison avec l'état brut de coulée. Elle est beaucoup plus homogène. Les carbures supérieurs ont disparu. On ne trouve plus de phases $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ ou MC_2 . Aux rayons X l'échantillon est rigoureusement monphasé et les raies sont mieux définies. Dans cette expérience l'évaporation du plutonium est pratiquement nulle et la diffusion à l'état solide a été accélérée par suite des températures utilisées. L'échantillon est ensuite refondu sous vide pendant 5 minutes puis refroidi rapidement. On n'observe pas d' $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$. Par contre, la matrice est riche en MC_2 . Ceci s'explique par une perte importante de plutonium par volatilisation à partir du liquide, ce qui entraîne un accroissement relatif de la quantité de carbone dans l'échantillon et du rapport U/Pu . On peut alors suggérer qu'à partir d'une certaine composition (riche en carbone et pauvre en plutonium) la phase $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ disparaît dans les composés $(\text{U,Pu,Zr})\text{C}$ et que seuls existent les phases mono et dicarbure.

Pour résumer l'étude micrographique après recuit à différentes températures on peut dire que :

- la transformation $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3 \longrightarrow (\text{U,Pu})\text{C} + (\text{U,Pu})\text{C}_2$ n'a pas été observée dans toute la gamme de températures étudiées.

- la structure dendritique persiste jusqu'à des températures très élevées (environ 2300°C).

- l'addition de Pu C au composé $(\text{U,Zr})\text{C}$ monphasé fait apparaître des quantités importantes de $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ par modification suffisante des positions et des allures respectives du solidus et du liquidus.

- La phase $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ et la phase MC_2 commencent à se dissoudre à partir de 1800°C environ.

Les phases observées en micrographie dans chaque type de composés sont indiquées dans le tableau 12. Les résultats obtenus sont en plein accord avec les rayons X et avec l'analyse à la microsonde.

TABLEAU 12

Phases observées en micrographie

N° Composé (U,Pu,Zr)C	Phases observées		
	Brut de coulée	Recuit 120h. - 1450°C	Recuit 1 h. - 2000°C
1, 2, 3	(U,Pu,Zr)C + (U,Pu) ₂ C ₃ + MC ₂ traces	(U,Pu,Zr)C + (U,Pu) ₂ C ₃ + MC ₂ traces	(U,Pu,Zr)C
4	(U,Pu,Zr)C + (U,Pu) ₂ C ₃ traces + MC ₂ traces	(U,Pu,Zr)C + (U,Pu) ₂ C ₃ traces + MC ₂ traces	(U,Pu,Zr)C
5	(U,Pu,Zr)C + (U,Pu) zêta ? + (U,Pu) alpha ?	—	—

6.4. Diffraction des rayons X

6.4.1. Identification des phases

On a identifié les phases suivantes :

- (U,Pu,Zr)C , cubique à faces centrées ,
- (U,Pu)₂C₃ , cubique centrée ,
- MC₂ , quadratique (traces)

On soupçonne la présence de très faibles traces de la phase (U,Pu) zêta qui est cubique simple.

Toutes les raies sont très diffuses pour l'état brut de coulée dans tous les composés. L'évolution des spectres pour les composés (U,Pu,Zr)C - 1, 2, 3 et 4 au cours des traitements thermiques de 120 heures à 1450°C est peu importante. Les traitements à 1800°C pendant trois heures ou une "excursion" jusqu'à 2500°C permettent d'obtenir des échantillons plus homogènes et des raies plus nettes. A l'état brut de coulée, on observe les phases suivantes :

- Composés 1, 2 et 3 - (U,Pu,Zr)C + traces d'(U,Pu)₂C₃
- Composé 4 - (U,Pu,Zr)C
- Composé 5 - (U,Pu,Zr)C + traces non identifiées pouvant être (U,Pu) zêta.

Ces résultats sont en plein accord avec ceux obtenus par métallographie.

6.4.2. Paramètres cristallins

Le plutonium dilate la maille élémentaire du monocarbure d'uranium dans le domaine de composition où celui-ci maintient son caractère stoechiométrique. Ainsi le paramètre pour UC est environ 4,960 Å contre 4,964 Å pour (U,Pu)C coulé, avec 4,77 % en poids de carbone et un rapport :

$$\frac{\text{Pu}}{\text{Pu} + \text{U}} = 15 \% \quad /48/$$

D'une manière semblable l'addition de plutonium à U_2C_3 dilate le réseau. Le paramètre varie linéairement avec la teneur en plutonium. Il passe de $8,088 \text{ \AA}$ pour U_2C_3 à $8,135 \text{ \AA}$ pour Pu_2C_3 /38/.

On a montré au chapitre précédent, par rayons X, que la solution solide UC - ZrC est presque idéale. On peut alors s'attendre à ce qu'il soit de même pour le système (UPu)C-ZrC. En traçant une ligne droite entre le paramètre de $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ (qui est $4,964 \text{ \AA}$) et celui de ZrC ($4,690 \text{ \AA}$) on obtient un paramètre de $4,949 \text{ \AA}$ pour un composé (U,Pu,Zr)C contenant 3 at % de zirconium et un rapport $\frac{Pu}{U+Pu} = 20 \%$. On a obtenu sur nos échantillons (composés (U,Pu,Zr)C - $\frac{U}{2}$ et 4), après traitements thermiques au-dessus de 1800°C , un paramètre moyen de $4,949 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Le paramètre trouvé pour la phase $(U,Pu)_2C_3$ qui apparaît sous forme de traces dans les composés 1, 2 et 3 à l'état brut de coulée est d'environ $8,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Ceci est en bon accord avec les données publiées /38/. Les raies de $(U,Pu)_2C_3$ persistent après les traitements thermiques à 1800°C mais à partir des recuits à 2000°C , ces traces disparaissent. Ceci est confirmé par l'étude micrographique. DALTON /38/ pour les composés (U,Pu)C légèrement hyperstoechiométriques aboutit aux mêmes observations.

6.5. Dilatométrie

Les mesures ont été effectuées sur des composés bruts de coulée. Les valeurs indiquées sont les moyennes de quatre mesures.

TABLEAU 13
Coefficients de dilatation

N° composé (U ,Pu ,Zr)C	Composition at. %				$\alpha =$ 21 à 600°C	$\alpha =$ 100 à 600°C	$\alpha =$ 21 à 1000°	$\alpha =$ 100 à 1000°C
	U	Pu	Zr	C				
2	38,0	9,5	3,0	49,5	$9,8 \times 10^{-6}$	$10,7 \times 10^{-6}$	$10,2 \times 10^{-6}$	$10,8 \times 10^{-6}$
4	38,4	9,6	3,0	49,0	$8,7 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-6}$

On note que le coefficient de dilatation du composé (U,Pu,Zr)C-2 à 49,5 at. % de carbone est plus élevé que celui du composé (U,Pu,Zr)C-4 à 49,0 at.%. Il en est de même avec le monocarbure d'uranium, les composés légèrement hyperstoechiométriques se dilatent plus que la monophase (voir chapitre 5.5 et /49/. Il faut ajouter que les coefficients de dilatation pour les carbures (U,Zr)C et (U,Pu,Zr)C augmentent en fonction de la température et deviennent presque égaux entre 600 et 1000°C.

L'addition de zirconium fait décroître le coefficient de dilatation dans nos composés surtout dans le domaine des faibles températures. Ceci se comprend si l'on compare les coefficients de dilatation des carbures suivants :

$$\text{UC} - \alpha_{20}^{1000^{\circ}\text{C}} = 10,84 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \text{ /chapitre 5.5./}$$

$$\text{PuC} - \alpha_{20}^{900^{\circ}\text{C}} = 10,6 \times 10^{-6} \text{ (C = 50,4 at.%) /50/}$$

$$(\text{U}_{0,8} \text{Pu}_{0,2})\text{C}_{0,95} - \alpha_{20}^{1000^{\circ}\text{C}} = 11,3 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \text{ /51/}$$

$$\text{ZrC} - \alpha_{20}^{1000^{\circ}\text{C}} = 6,99 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C} \text{ /52/}$$

$$(\text{U}_{0,768} \text{Pu}_{0,192} \text{Zr}_{0,06})\text{C}_{0,98} - \alpha_{20}^{1000^{\circ}\text{C}} = 9,5 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$$

Les dilatations thermiques du carbure de plutonium et d'uranium sont très semblables. Les additions de ZrC à (U,Pu)C étant très faibles, leur influence sur l'expansion thermique d'(U,Pu,Zr)C est minime.

La figure 62 montre qu'il n'y a aucune transformation allotropique ni de transition entre la température ordinaire et 1100°C. En outre, on ne trouve pas de variation des densités ni de changement structural après 6 cycles entre 20°C et 1100°C.

6.6. Densité

La densité théorique des composés (U,Pu,Zr)C 1,2,3 et 4 est d'environ 13,15 g/cm³. Elle a été calculée en utilisant la valeur moyenne du paramètre (4,949 Å) (chapitre 6.4.2.) trouvée sur nos composés après un recuit suffisant.

Les valeurs expérimentales des densités des échantillons coulés

sont très proches des valeurs théoriques. On arrive à une valeur moyenne mesurée de $13,02 \text{ g/cm}^3$ pour les composés (U,Pu,Zr)C-1 et 3 et $13,12 \text{ g/cm}^3$ pour les composés (U,Pu,Zr)C - 4. Le léger écart s'explique par la différence de la quantité de la phase $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$. La densité des composés (U,Pu,Zr)C-5 est plus élevée à cause de la présence de métal libre (chapitre 6.2.2 et fig. 53 et 54), elle atteint $13,36 \text{ g/cm}^3$. Les densités mesurées sur les composés 2 et 3 après traitements thermiques de 10 heures à 1000°C et de 120 heures à 1450°C restent égales aux valeurs obtenues à l'état brut de coulée. Ceci est normal puisque la structure n'a pas changé. Par contre il est surprenant de trouver une densité presque identique pour des échantillons recuits à 1800°C pendant 3 heures dans lesquels on observe une microporosité assez importante (fig. 56). La seule explication réside dans l'erreur expérimentale concernant les mesures de densité qui est de $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

6.7. Dureté

La dureté du composé (U,Pu)C, $\frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}} = 20\%$ est d'environ 625 V.P.N. Cette valeur est très proche de celle du composé UC (chapitre 5.7. et /33/) alors que la dureté de nos composés (U,Pu,Zr)C se situe entre 900 et 950 V.P.N. La présence du zirconium entraîne un accroissement considérable de dureté comme dans les composés (U,Zr)C. Après recuit à 1450°C pendant 120 heures, la dureté reste pratiquement la même qu'à l'état brut de coulée.

Les mesures de microdureté Vickers effectuées avec des charges de 50 g et 30 g sur les dendrites, la matrice et sur la phase $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$ donnent les valeurs moyennes suivantes :

	<u>Brut de coulée</u>	<u>Recuit 1450°C-120h.</u>	<u>Recuit 2000°C 1 h</u>
Dendrites	1500 Kg/mm ²	1300 Kg/mm ²	1300 kg/mm ²
Matrice	1300 Kg/mm ²	1300 Kg/mm ²	900 Kg/mm ²
$(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$	1500 Kg/mm ²	1500 Kg/mm ²	
U_2C_3	1500 Kg/mm ²	(mesures faites par NORREYS /54/)	
$(\text{UPu})_2\text{C}_3$	1500 kg/mm ²	(mesures faites par DALTON /38/)	

Il semble que la dureté comme l'expansion thermique des carbures mixtes (U,Pu)C et $(\text{UPu})_2\text{C}_3$ dépendent peu du rapport U/Pu.

On soulignera que la dureté des phases U_2C_3 et $(U,Pu)_2C_3$ est élevée. Il a été montré par l'analyse à la microsonde (voir para. 6.1.3.) que la phase $(U,Pu)_2C_3$ dans nos composés $(U,Pu,Zr)C$ - 1 et 4 ne contient pas de zirconium. Il est donc tout à fait normal que nos mesures concernant la phase $(U,Pu)_2C_3$ dans nos composés $(U,Pu,Zr)C$ donne les mêmes résultats que celles obtenues dans le système U-Pu-C.

6.8. Chaleur spécifique - (échantillons brut de coulée)

Sur la figure 63 on a tracé la courbe de chaleur spécifique du composé $(U,Pu,Zr)C$ - 4 et à titre de comparaison celle d'un composé $(U,Zr)C$ contenant 47,5 U, 2,5 Zr, 50 C at. % et celle d' $(UPu)C$ stoechiométrique ayant le même rapport $\frac{Pu}{U+Pu} = 20\%$ que le composé $(U,Pu,Zr)C$ - 4. Tous ces composés ont été coulés de la même manière et les mesures de chaleur spécifique faites avec le même appareillage. Les résultats concernant UC stoechiométrique ont été tirés des travaux de MOSER et KRUGER /34/ aux basses températures et d'après ceux de LEVINSON /35/ aux hautes températures. Le fait le plus important est que la chaleur spécifique des composés $(U,Pu,Zr)C$ - 4 entre 500°C et 1800°C soit la plus élevée. Les additions de zirconium entraînent l'augmentation légère de la chaleur spécifique.

6.9. Diffusivité thermique - (échantillons bruts de coulée)

L'addition du plutonium au monocarbure d'uranium fait diminuer la diffusivité thermique surtout aux basses températures /55/. Cette tendance s'accroît pour des valeurs du rapport $\frac{Pu}{U+Pu}$ comprise entre 15 et 25 %. Au delà, la diffusivité reste pratiquement constante /56/. Sur la figure 64 sont tracées les courbes de diffusivité thermique relatives à des échantillons bruts de coulée préparés au four à arc.

Le rapport nominal $\frac{Pu}{U+Pu} = 20\%$, est le même pour les échantillons $(U,Pu,Zr)C$ - 4 et $(U,Pu)C$. Ces échantillons étant préparés exactement dans les mêmes conditions, la comparaison est particulièrement significative. Il convient néanmoins de mentionner que la quantité de plutonium évaporée pendant les élaborations peut être légèrement différente

pour (U,Pu,Zr)C et (U,Pu)C.

La diffusivité des composés (UPuZr)C - 4 croît à partir de 300°C ($0,045 \text{ cm}^2/\text{sec}$) jusqu'à 1000°C ($0,053 \text{ cm}^2/\text{sec}$) et reste constante entre 1000 et 2000°C. Elle est toujours supérieure à celle de l'(UPu)C étudié et à partir de 1200°C devient équivalente, aux erreurs près, à celle de UC. Ce résultat intéressant, ne semble cependant pas directement lié à la présence de zirconium. Le carbure (UPu)C coulé présente (figure 65) d'importantes ségrégations. La matrice plus riche que les dendrites en plutonium impose sa diffusivité car elle forme un réseau continu (DPuC $\ll$ DUC)

Comme l'addition de ZrC aux mixtes (UPu)C ne s'accompagne pas du même type d'hétérogénéité il en résulte que le plutonium étant réparti de façon plus uniforme son effet sur la diffusivité est alors beaucoup plus faible. On aurait tort d'attribuer l'augmentation de diffusivité à la présence de dendrites riches en ZrC en interconnection. Si le carbure de zirconium a une conductibilité thermique très supérieure* à celle de UC et de PuC, les teneurs en Zr introduites sont suffisamment faibles pour que ce soit l'effet inverse à celui observé qui se produise. (La mise en solution de A dans B amène une diminution de diffusivité de B même si A est meilleur conducteur que B. Ceci est toujours valable en solution diluée)**.

On peut donc craindre qu'une homogénéisation d'un combustible type (UPuZr)C en cours de fonctionnement en pile s'accompagne d'une légère diminution de la diffusivité. Ceci dépendra bien entendu de la température atteinte dans le réacteur.

* La conductibilité de ZrC à 400°C et 1000°C est $0,068$ et $0,106 \text{ cal/cm sec}^\circ\text{C}$ respectivement /15/.

** Ceci implique que la conductibilité thermique soit pour l'essentiel de type électronique ce qui semble bien être le cas.

6.10 - Conductibilité thermique (échantillons bruts de coulée).

Les courbes de variation de la conductibilité thermique en fonction de la température, calculée à partir des valeurs expérimentales de la chaleur spécifique, de la diffusivité thermique et des densités sont présentées sur la figure 66. On voit donc que l'addition de PuC à UC entraîne un abaissement de la conductibilité thermique, comme il fallait s'y attendre d'après les résultats de la chaleur spécifique et surtout d'après les résultats de la diffusivité thermique. Ceci est en accord avec d'autres études publiées sur ce sujet /57/.

Pour les composés $(U, Pu, Zr)C - 4$, on observe une décroissance analogue aux températures moyennes ; par contre, par rapport à $(U, Pu)C$ on note une amélioration de la conductibilité thermique. Les coefficients de température sont positifs à partir d'environ $200^{\circ}C$, et vers $1000^{\circ}C$ on note une valeur de $0,045 \text{ cal/cm.s}^{\circ}C$ qui est proche de celle d'(UC). La conductibilité thermique entre $700^{\circ}C$ et $1500^{\circ}C$, qui est l'intervalle de température important du point de vue pratique, est huit fois plus élevée que celle d' $(U, Pu)O_{1,98}$ qui est actuellement le combustible classique pour les piles à neutrons rapides.

6.11 - Point de fusion (échantillons bruts de coulée).

La température de fusion de composés $(U, Zr)C$ contenant 3 at. % zirconium est d'environ $2650^{\circ}C$ /9/ et celle des composés $(Pu, Zr)C$ (de même teneur en zirconium) est $1950^{\circ}C$ /41/. L'addition de faibles quantités de zirconium augmente donc le point de fusion dans les deux systèmes UC et PuC. On peut donc s'attendre à ce que ce qu'elles aient la même influence sur le système J-Pu-C. En effet, la température de fusion du composé $(U, Pu, Zr)C - 4$ a été mesurée et évaluée à $2450^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$. Cette valeur est d'environ $250^{\circ}C$ plus élevée que celle relative au composé $(U_{0,8} Pu_{0,2})C$ /58/.

6.12. Corrosion atmosphérique

Il est connu que les composés (U,Pu)C ont une mauvaise tenue à la corrosion atmosphérique. SOWDEN et col. /59/ soulignent leur infériorité à cet égard vis à vis du monocarbure d'uranium. D'après MILET /60/ un composé coulé d'(U,Pu)C*, maintenu sous air, tombe en poudre au bout de 7 mois ; on observe des fissures après 4 - 5 semaines. Pour nos échantillons (U,Pu,Zr)C à faible teneur en zirconium les fissures n'apparaissent qu'après environ 3 mois et au bout de 7 mois dans les mêmes conditions que précédemment les échantillons restent massifs. L'influence des additions croissantes de zirconium sur la tenue à l'oxydation atmosphérique est très nette. Ainsi un composé fritté du même type contenant 12 at. % de zirconium (au lieu de 3 at. %) reste intact après deux ans de maintien sous air ambiant. Il n'a pas changé de poids et conserve son aspect métallique brillant. Ceci montre bien que l'amélioration de la tenue à la corrosion atmosphérique de nos composés (U,Pu,Zr)C par rapport à (U,Pu)C est bien due à la présence de zirconium en faible quantité.

Des échantillons d'(U,Pu,Zr)C à 3 at. % de zirconium maintenus à l'abri de l'humidité pendant 10 mois se conservent parfaitement. Ceci indique que la corrosion atmosphérique des composés (U,Pu,Zr)C comme celle des composés (U,Zr)C et des carbures d'uranium en général /33/ /36/ est due essentiellement à l'humidité de l'air.

6.13. Compatibilité avec l'acier inoxydable X-18M

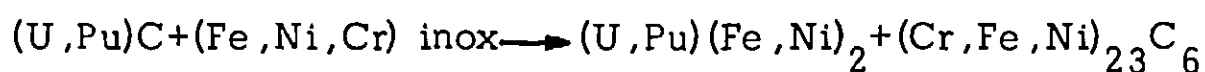
Il est connu /53/ que pour (U,Pu)C hypostoechiométrique, contenant une phase métallique riche en plutonium, une phase liquide peut apparaître par contact avec l'acier inoxydable à une température très basse (environ 450°C). Pour les (U,Pu)C stoechiométriques et hyperstoechiométriques la phase liquide apparaît à 1003°C. Compte tenu de ces faits, on a effectué les essais de compatibilité avec les composés (U,Pu,Zr)C - 2 et 4. Les composés (U,Pu,Zr)C - 5 contenant une phase métallique [(U,Pu) alpha? + (U,Pu) zêta?] sont à proscrire et n'ont pas été étudiés du point de vue compatibilité. La présence de cette phase métallique explique d'ailleurs pourquoi nous avons fait peu d'essais sur cette catégorie de composés.

* rapport $\frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}} = 15 \%$

Pour étudier la compatibilité entre les composés (U,Pu,Zr)C et l'acier-inoxydable X - 18 M, on a effectué des traitements thermiques de 500 heures à 925°C comme ceux mentionnés dans le paragraphe 5.11. Les résultats obtenus à partir des couples (U,Pu,Zr)C - 2/acier inoxydable, (U,Pu,Zr)C - 4/acier inoxydable sont analogues. Ceci est en bon accord avec de nombreux travaux effectués sur les composés (U,Pu)C stoechiométriques et légèrement hyperstoechiométriques /53/. Soulignons que l'énergie libre du Pu_2C_3 décroît lorsqu'il est en solution solide dans le carbure $(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$. Il en est de même pour U_2C_3 . Sur la figure 67 on n'observe pas de zone de réaction ; dans l'acier il y a de fines précipités dans les joints de grains et sur les plans de glissement. Leur nombre croît légèrement au fur et à mesure qu'on s'approche de l'interface. La précipitation dans le témoin d'acier inoxydable est la même que celle qui se produit au cours d'expérience de compatibilité du même type avec divers carbures /25, 53, 61, 62/.

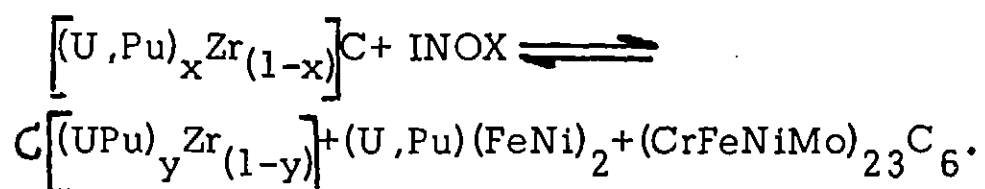
MOUCHNINO /25/ a proposé la formule $(\text{Cr, Fe, Ni})_{23}\text{C}_6$ pour ces précipités. Les concentrations dans ces carbures sont de 66 Cr, 13 Fe, 4 Ni, 9 Mo, 5,5 C, en % en poids.

Dans le cas de couple (UPu)C/X - 18 M (fig. 68) la précipitation de carbure type M_{23}C_6 est beaucoup plus importante. La meilleure compatibilité du composé (U,Pu,Zr)C avec l'acier inoxydable X - 18 M par rapport à celle d'(UPu)C se manifeste de plus par le fait suivant : pour le premier on ne note aucune zone de réaction côté acier inoxydable. Ce n'est pas le cas pour le couple (U,Pu)C/X - 18 M, où la réaction schématisée par :



se produit dès 800°C. Par contre une réaction de ce type se manifeste de façon visible avec les (U,Pu,Zr)C à partir de 980°C seulement (fig.85). Elle a été amplifiée en élevant la température à 1080°C où aucune phase liquide n'apparaît (différence importante avec les (U,Pu)C). Cette réaction

peut s'écrire de façon simplifiée :



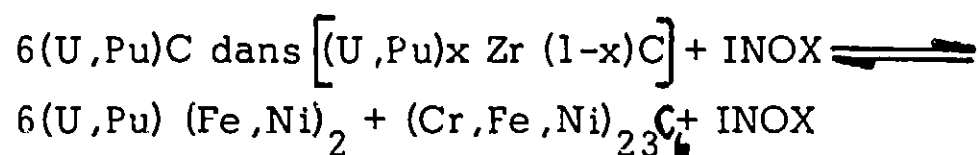
Elle sera limitée dans le temps et gouvernée par la diffusion, comme permettent de le prévoir des considérations thermodynamiques. Pour simplifier le raisonnement et exprimer plus facilement les conditions d'équilibre, on suppose :

a) que l'inox est constituant majoritaire, il ne change pas de composition à l'interface.

b) que tout le carbone participant à la réaction se retrouve dans $(Cr, Fe, Ni)_{23}C_6$.

c) que les rapports $\frac{U}{Pu}$ ne sont pas modifiés ni dans $(U, Pu, Zr)C$ ni dans $(U, Pu) (Fe, Ni)_2$ où le rapport $\frac{Ni}{Fe}$ est fixé ; dans $(Cr, Fe, Ni)_{23}C_6$ les rapports $\frac{Cr}{Fe}$ et $\frac{Fe}{Ni}$ sont également constants.

ZrC dont l'énergie libre est très négative (fig. 69), ne réagit pas avec l'acier ; il ne participe donc pas aux conditions d'équilibre de la réaction qui peut s'écrire simplement :



Il existe une valeur x_q de x qui détermine l'équilibre dont la condition s'écrit :

$$6 \Delta G (U, Pu) C + 6RT \log (\gamma x_q)_{(U, Pu)C} = \Delta G (Cr, Fe, Ni)_{23}C_6 + 6 \Delta G (U, Pu) (Fe, Ni)_2$$

où γ est le coefficient d'activité.

Au cours du temps x évolue à l'interface. Pour $x = x_q$ (voir fig. 70) la réaction s'arrête. Elle ne peut reprendre que si des atomes d'uranium et de plutonium migrent à partir du carbure non affecté par diffusion vers l'interface pour relever sa valeur. A 1000°C la diffusion des atomes est quasiment inexistante dans les $(U, Pu, Zr)C$. Donc un combustible du type $(U, Pu, Zr)C$ monophasé pourrait au contact de la gaine, supporter sans réaction un point chaud de 1000°C. Il y a mieux, nous verrons avec l'étude des combustibles frittés, que la valeur nominale de x est inférieure à x_q .

Les réactions que nous avons observées sont dues aux hétérogénéités de concentrations en zirconium dans les dendrites, $X_{\text{dendrites}} < X_r$; dans la matrice $X_{\text{matrice}} > X_q$ (avec $X_m > X_q$). Ce fait est illustré par les figures 71, 72 relatives au couple recuit à 925°C et examinées à très fort grossissement. A l'interface côté carbure, on observe alors une zone affectée par la réaction très mince et dont la propagation s'effectue uniquement dans la matrice pauvre en zirconium ($X_m > X_q$) et dans les îlots de la phase $(U,Pu)_2C_3$ du combustible (voir fig. 71 et 72). Les branches les plus avancées de cette zone de réaction ne s'avancent pas à plus de 20 microns. Les dendrites riches en zirconium restent intactes ($X_d < X_r$).

CONCLUSION

1. La méthode de coulée, mise au point avec les alliages (U,Zr)C a été utilisée avec succès pour les composés (U,Pu,Zr)C. On est arrivé à obtenir des échantillons sans défauts internes ou superficiels et homogènes à l'échelle macroscopique.
2. En ce qui concerne l'obtention d'un carbure mixte monophasé (sans carbure supérieur) l'addition de PuC à (U,Zr)C, nécessite un abaissement du rapport $\frac{C}{M}$. Pour (UZr)C le rapport $\frac{C}{M}$ est environ $\frac{50}{50}$ at. % et pour (U,Pu,Zr)C^M le rapport $\frac{C}{M}$ est $\frac{49}{51}$ at. %.
3. A l'état brut de coulée les composés (U,Pu,Zr)C (M/C = 1), présentent une proportion relativement importante de la phase (U,Pu)₂C₃. Les composés (U,Zr)C (M/C = 1) (avec 3 at. % de zirconium) sont strictement monophasés. Lorsqu'ils sont légèrement hyperstoechiométriques ils ne contiennent que des traces de UC₂ mais pas de U₂C₃. L'addition de PuC au composé (U,Zr)C (avec 50 at. % carbone) favorise donc l'apparition de la phase (U,Pu)₂C₃ au cours de la solidification.
4. La microstructure à l'état brut de coulée est dendritique. Elle est très stable et subsiste après recuit aux températures élevées.
5. La concentration en plutonium est beaucoup plus importante dans la phase (UPu)₂C₃ que dans la matrice MC.
6. Les traces d'(U,Pu)₂C₃ dans les composés (U,Pu,Zr)C commencent à disparaître à partir de 1800°C.
7. Comme pour les composés UC l'addition du zirconium aux composés (U,Pu)C accroît notablement la dureté et élève le point de fusion.

8. Par rapport au composé (U,Pu)C le coefficient de dilatation, et la densité sont peu changés. La conductibilité thermique est améliorée surtout dans l'intervalle de températures correspondant à celles du combustible en pile (700 à 1500°C). On observe une amélioration de la tenue à la corrosion atmosphérique.

9. La compatibilité avec l'acier inoxydable X-18M est nettement améliorée par rapport aux composés (U,Pu)C.

7 - Etudes des composés (U,Pu,Zr)C frittés

7.1. Micrographie

7.1.1. Micrographie - Echantillons bruts de frittage (fig. 73 et 74)

A l'état poli on remarque (voir fig. 73) que la porosité est répartie d'une manière hétérogène. En effet on observe des "flots" exempts de porosités, celles-ci semblant s'être réparties à leur périphérie. Après attaque (fig. 74) les hétérogénéités structurales sont encore plus accentuées. On distingue nettement les "flots" (en clair) qui ont une forme presque circulaire à bord irrégulier. La matrice est très mal cristallisée et les joints des grains sont difficiles à déceler. Aux grossissements moyens les échantillons frittés semblent exempts de phases $(U,Pu)_2C_3$ et MC_2 . Cependant à fort grossissement on distingue quelques rares plaquettes de MC_2 dans la matrice mais jamais dans les "flots". Ces observations sont à rapprocher de celles faites sur les échantillons coulés où les dendrites sont exemptes de traces de la phase MC_2 . (voir fig. 50 et 56). Par analogie avec les composés coulés, ce fait nous a conduit à penser que les "flots" sont des zones riches en zirconium, ce qui a été confirmé facilement par examen à la microsonde (voir 7.2.).

7.1.2. Micrographie - Echantillons "doublement frittés" (fig. 75, 76, et 77).

A l'état brut de polissage on constate une amélioration considérable de l'homogénéité avec une répartition uniforme des pores (fig. 75). Ceci est confirmé par attaque (fig. 76). Les flots sont rares et la matrice est mieux cristallisée, mais les contours des grains restent irréguliers.

Aux forts grossissements on distingue, toujours dans la matrice, de très rares plaquettes de MC_2 (fig. 77).

On retiendra les points suivants :

- Après le frittage courant la structure est hétérogène, la cristallisation est irrégulière et la porosité est répartie d'une manière hétérogène.

- Après le "double frittage" la structure est homogène, la cristallisation est plus régulière et la porosité bien répartie.
- Des très faibles traces de MC_2 existent dans les deux types de carbure.

7.1.3. Micrographie - Echantillons frittés après traitement thermique (fig. 78)

Des traitements thermiques ont été effectués dans l'intervalle de températures allant de 925°C jusqu'à 1400°C.

Après un traitement thermique à 925°C pendant 500 heures (fig. 78) la structure évolue légèrement, elle devient plus homogène, les joints de grains sont mieux révélés. On note une disparition des plaquettes de la phase MC_2 . Cependant, l'allure et le nombre des "flots" restent inchangés. Il en est de même après un traitement de 500 heures à 980°C.

A température plus élevée (50 heures à 1400°C) le nombre des "flots" diminue, la matrice est mieux cristallisée, les grains sont bien révélés mais la porosité reste mal répartie. On observe, par rapport à l'état brut de frittage, un accroissement des précipités de la phase MC_2 . L'enrichissement en carbone par suite de l'évaporation du plutonium pendant le traitement thermique devrait être un facteur contribuant à la formation de la phase MC_2 .

7.1.4. Micrographie - Echantillons "doublement frittés" après traitement thermique (fig. 79 et 80)

L'évolution de la structure pendant les traitements thermiques des échantillons "doublement frittés" est très semblable à celle des échantillons frittés. Mais en raison de l'état de départ les structures obtenues sont plus homogènes (fig. 79, 80). On obtient une structure bien cristallisée avec 60 heures de recuit à 1400°C.

Pour résumer les effets du traitement thermique sur les échantillons frittés et surtout les "doublement frittés", il faut noter :

- Une évolution très nette de la cristallisation.
- Une répartition homogène des porosités.
- L'absence de la phase $(U, Pu)_2C_3$.
- La présence de traces de la phase MC_2 après recuit à 1400°C alors qu'elles sont absentes après recuit à 1000°C.

7.2. Analyses

7.2.1. Analyses chimiques

La précision sur les résultats d'analyse d'échantillons frittés est la même que pour les composés coulés. On trouve dans ces produits frittés plus d'oxygène et d'azote que dans les échantillons coulés, soit 400 p.p.m. d'oxygène et 800 p.p.m. d'azote. Cette contamination est très modérée pour un carbure fritté.

La quantité totale des autres impuretés ne dépasse pas 500×10^{-6} .
Impuretés 10^{-6} : Ag-1, Al-10, B < 0,5, Ca-100, Cr ≤ 5, Cu < 10, Fe-50,
K < 50, Li < 5, Mg-30, Mn-5, Na-20, Ni < 10, Si-20,
Sn-5, Zn < 80, Cd-20.

Par rapport à la teneur visée du plutonium, on trouve un léger appauvrissement. Le rapport $\frac{\text{Pu}}{\text{U} + \text{Pu}} = 20 \%$ passe à 19,3 % pour l'échantillon fritté et à 19,1 % pour l'échantillon "doublement fritté".

7.2.2. Analyses par microsonde électronique

Echantillons frittés

Comme on l'a déjà mentionné les échantillons (U,Pu,Zr)C frittés comportent un grand nombre de flots entourés de pores. Les balayages en uranium, plutonium et zirconium sur les échantillons à l'état poli ont été effectués par la méthode décrite dans le paragraphe 6.1.3. Dans les flots on trouve un gradient de concentration en uranium, en plutonium et en zirconium de la périphérie vers le centre. Les gradients en uranium et plutonium sont dans le même sens, riches en périphérie et appauvris au centre. Le gradient en zirconium est complémentaire, ceci se traduit par une concentration moyenne de 6 % de zirconium au centre, contre 1 % en périphérie des flots.

Echantillons "doublement frittés"

Ces échantillons se sont révélés plus homogènes que les échantillons frittés.

L'enregistrement (fig. 81) ne montre aucune ségrégation en U et Pu.

Les dosages par pointés sur les flots de cet échantillon ne montrent pas (voir tableau 14) de gradients de concentration en uranium et en plutonium. Par contre, en zirconium on a un gradient et la teneur varie du simple au double (entre périphérie et centre des flots). Une comparaison entre les teneurs nominales, les teneurs moyennes dosées par microsonde celles dosées par analyse chimique montre qu'il y a un meilleur accord entre les valeurs nominales et les valeurs obtenues à la microsonde (voir tableau 14). Ces dernières doivent être considérées avec prudence, elles n'ont pas été corrigées parce qu'on ne possède pas de courbe d'étalonnage pour la raie $Zr L_{\alpha 1}$.

TABLEAU 14

Concentration des éléments dans un échantillon
"doublement fritté" (pourcentages en poids)

Constituants	Analyses par microsonde Ce			Analyse chimique	Composition nominale
	Centre des flots	Périphérie des flots et matrice	Moyenne		
Uranium	74,5	74,0	74,25	$74,6 \pm 0,4$	74,386
Plutonium	17,8	18,4	18,20	$17,68 \pm 0,18$	18,597
Zirconium	3,0	1,6	2,3	2,82	2,232

• Par différence

7.3. Diffraction des rayons X

7.3.1. Identification des phases

Il convient tout d'abord de noter que dans le cas où il existe des microségrégations correspondant à des concentrations en ZrC très supérieures à la concentration moyenne, celles-ci pourront échapper à l'analyse par rayons X, si elles sont en proportion faible (moins de 10 %) devant la phase majoritaire.

Les phases identifiées dans les échantillons pendant les diverses étapes de la fabrication sont :

- (U,Pu,Zr)C, $(UPu)_2C_3$, ZrC et du zirconium libre, après la réaction de carburation à 1400°C.
- (U,Pu,Zr)C et des traces de $(U,Pu)_2C_3$ lorsqu'on poursuit la réaction à 1700°C.
- (U,Pu,Zr)C monophasé, après frittage à 1750°C ou à 1850°C pendant 4 heures (d'après la micrographie et la microsonde des microségrégations importantes existant).
- (U,Pu,Zr)C monophasé, après recuit à 1400°C pendant 60 heures, l'homogénéisation, jugée à partir de l'évolution du paramètre cristallin, est peu importante.
- (U,Pu,Zr)C monophasé, après le "double frittage", les raies sont nettes (voir fig. 82). Le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ est résolu à partir d'environ $2\theta^* = 50^\circ$. Ces échantillons ayant subi un traitement thermique à 1400°C pendant 60 heures deviennent encore plus homogènes. Les résultats sur les produits frittés et recuits sont en plein accord avec ceux obtenus par micrographie.

7.3.2. Paramètres cristallins

En admettant que la loi de Vegard soit suivie (voir 6.4.2.) entre (U,Pu)C et ZrC, on calcule un paramètre à 4,949 Å pour la solution solide finale correspondant au composé $(U\ 0,752, Pu\ 0,188, Zr\ 0,06)C^{**}$. Sur le tableau 15 sont reportés les paramètres cristallins et l'évolution de ceux-ci au cours de traitements.

θ^* est l'angle de BRAGG.

** On a pris pour ZrC = 4,690 Å, c'est une moyenne de données bibliographiques, les écarts entre ces dernières ne nous permettant pas de prendre en considération une éventuelle variation du paramètre de ZrC en fonction de l'écart à la stoechiométrie. Ceci influe de toute façon peu sur le résultat obtenu vu la très faible teneur en ZrC et la précision excellente sur les paramètres d' (U,Pu)C.

TABLEAU 15

Paramètres cristallins et phases identifiées à l'aide des rayons X

Carburé 1400°C	Carburé 1700°C	Fritté 1750°C	Fritté et recuit 1400°C-60h	Doublement frittés	Doublement fritté et recuit 1400°C -60h
$(U, Pu, Zr)C$ + $(U, Pu)_2C_3$ + ZrC + Zr	$(U, Pu, Zr)C$ + $(U, Pu)_2C_3$	$(U, Pu, Zr)C$ $4,955 \text{ \AA}$ $\pm 0,002 \text{ \AA}$	$(U, Pu, Zr)C$ $4,954 \text{ \AA}$ $\pm 0,002 \text{ \AA}$	$(U, Pu, Zr)C$ $4,951 \text{ \AA}$ $\pm 0,001 \text{ \AA}$	$(U, Pu, Zr)C$ $4,950 \text{ \AA}$ $\pm 0,001 \text{ \AA}$

On voit que le paramètre mesuré tend vers le paramètre calculé au fur et à mesure que l'homogénéisation se poursuit.

7.4. Densité

La densité théorique est naturellement celle trouvée pour les coulés, c'est à dire $13,15 \text{ g/cm}^3$ (voir 6.6.). Les valeurs expérimentales mesurées sur les échantillons produits par frittage, "double frittage" et après traitements thermiques sont les suivantes:

	Densité g/cm^3	$\frac{\text{Densité ex.}}{\text{Densité th.}} \%$
Fritté à 1650°C - 4 heures	10,522	79,50
Fritté à 1750°C - 4 heures	11,474	87,25
Fritté à 1850°C - 4 heures	"	"
"Doublement fritté"	11,443	87,03
Recuit à 1400°C - 60 heures	11,468	87,02
Recuit à 1000°C - 200 heures	11,479	87,29

On note un faible abaissement de la densité après le "double frittage" ; ceci peut être causé par de petites pertes de plutonium ou par une diminution légère de la "frittabilité" de la poudre. La densité évolue très peu en fonction des températures croissantes de frittage et pendant les traitements thermiques. Ceci indique que le composé fritté atteint un certain seuil de densification qu'il est difficile de dépasser avec les méthodes de frittage conventionnelles. La stabilité dimensionnelle est impeccable.

7.5. Conductibilité thermique

La conductibilité thermique a été calculée de la même façon que pour les échantillons coulés (voir para. 6.10). On utilise les résultats de la chaleur spécifique obtenus sur nos échantillons $(U,Pu,Zr)C$ et $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ coulés ayant des compositions nominales égales à celles des échantillons frittés (la chaleur spécifique étant une propriété dépendante du volume est très peu influencée par des porosités et par des impuretés).

La diffusivité thermique mesurée sur les composés $(U,Pu,Zr)C$ fritté est tracée sur la figure 83. A titre de référence on a tracé entre autres les courbes représentant :

- la diffusivité d'un composé $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ fritté dense à 75 % /55/
- la diffusivité d'un composé $(U_{0,8}Pu_{0,2})C_{0,95}$ fritté dense à 91 % /64/
- la diffusivité d'un composé $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ fritté dense à 92 % mesurée dans notre laboratoire /56/

On note que la diffusivité du composé $(U,Pu,Zr)C - 4$ fritté est faible pour les basse température, mais augmente vers $1000^{\circ}C$ pour devenir constante jusqu'à $2000^{\circ}C$. On s'y attendait à partir de l'analyse

sur les $(U,Pu,Zr)C$ coulée (voir para. 6.9.). L'homogénéisation du composé abaisse sa diffusivité. Ce phénomène est accentué par la porosité.

Sur la figure 84 on a tracé les courbes de conductibilités théoriques calculées à partir des chaleurs spécifiques et des diffusivités correspondantes. De l'ambiante à 2000°C la conductibilité des (U,Pu,Zr)C coulés est toujours supérieure à celle des (U,Pu,Zr)C frittés.

7.6. Point de fusion

La température de fusion a été évaluée à $2510^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, c'est à dire un peu plus élevée que pour le même composé obtenu par coulée (voir para. 6.11). Ceci peut être expliqué par la meilleure homogénéité des échantillons frittés. Cette température de fusion est supérieure d'environ 100°C à celle d'un échantillon $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{C}$ fritté mesurée avec la même installation /56/.

7.7. Corrosion atmosphérique

On ne peut donner aucun résultat quantitatif car le nombre des échantillons examinés est trop faible et les temps d'examen trop courts. Il faudra attendre encore quelques mois pour avoir un "recul" suffisant. Il a été déjà mis en évidence par ROUSSET et ACCARY /36/ que le monocarbure d'uranium fritté est beaucoup plus stable que le coulé. Sur nos échantillons contenant du plutonium et du zirconium nous constatons la même tendance. Nous observons aussi que la résistance à la corrosion atmosphérique, est nettement diminuée lorsque des traitements thermiques sont effectués après le frittage. Cette sensibilité est d'autant plus grande que la température du traitement thermique est plus élevée.

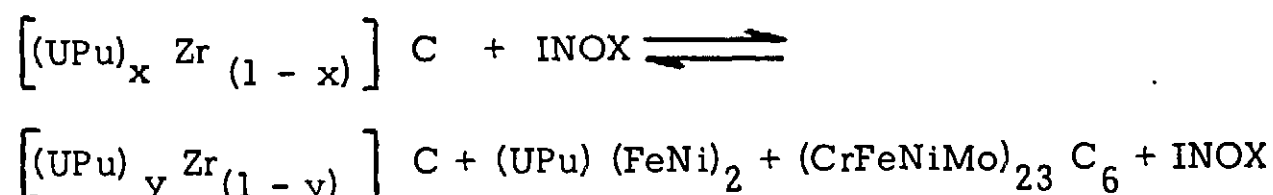
7.8. Compatibilité avec l'acier inoxydable

Les essais de compatibilité des couples (U,Pu,Zr)C frittés et d'acier inoxydable X-18M à 725°C pendant 1000 heures et 925°C pendant 500 heures ont donné des résultats satisfaisants et analogues à ceux observés dans les mêmes conditions sur les (U,Pu,Zr)C coulés.

Les carbures frittés (U,Pu,Zr)C étant plus homogènes, on pourrait espérer à partir de considérations thermodynamiques (voir para. 6.13) que la compatibilité soit meilleure : c'est pourquoi nous avons poussé les essais à des températures plus élevées.

La figure 85 montre l'aspect de deux couples : l'un (U,Pu,Zr)C coulé/acier inoxydable et l'autre (U,Pu,Zr)C fritté/acier inoxydable, portés à 980°C pendant 500 heures. Les résultats sont assez frappants. Dans le cas du carbure coulé on observe, côté acier inoxydable, une zone de réaction dont la largeur est d'environ 30 microns. De plus, on observe des précipités de carbures de chrome dans les joints de grains. Par contre, pour le couple contenant un échantillon (U,Pu,Zr)C fritté, on ne note dans l'acier aucune zone de réaction et les précipités de carbures dans les joints de grains sont plus rares. Côté carbure l'aspect est le même que celui observé à 925°C pour les carbures coulés. L'examen de cette zone microscopique est rendu délicat par les arrachements qui se produisent au cours du polissage.

D'après les résultats obtenus ci-dessus, il est probable que si l'on se rapporte à ce que l'on a écrit (paragraphe 6.13) l'échantillon $[(U,Pu)_x Zr_{(1-x)}]C$ fritté étant plus homogène la valeur moyenne de x est telle que la réaction



est équilibrée très rapidement.

CONCLUSION

1. La fabrication de composés (U,Pu,Zr)C pratiquement homogène est possible en utilisant le procédé du "double frittage".
2. La densité atteinte est 87 % de la densité théorique.
3. Le produit est monophasé aux rayons X : par micrographie on décèle des traces de la phase MC_2 . Celles-ci disparaissent après un recuit d'environ 200 heures à 1000°C.

Par rapport au composé (U,Pu,Zr)C brut de coulée :

4. La compatibilité avec l'acier inoxydable X - 18 M est nettement améliorée.
5. La température de fusion est augmentée d'environ 100°C.
6. La conductibilité thermique est plus basse.

Ces différences sont liées à l'homogénéité très supérieure des échantillons frittés.

Conclusions générales

Les caractéristiques particulières des composés (U,Zr)C et (U,Pu,Zr)C ont posé des difficultés de fabrication par coulée et par frittage.

La mise au point des coulées au four à arc a nécessité de nombreux essais avec des moules et des méthodes divers. Les résultats obtenus étaient contrôlés par des examens comportant une étude macrographique, micrographique et des analyses chimiques notamment.

La méthode mis au point a donné des résultats très satisfaisants. On a pu obtenir des échantillons sains, sans défaut interne, homogènes à l'échelle macroscopique et présentant une surface externe lisse.

En ce qui concerne le frittage la technique classique s'est révélée insuffisante malgré des essais variés portant sur la durée du broyage et les températures de carburation et de frittage proprement dit. Il a été nécessaire d'utiliser la méthode du "double frittage". Les mêmes types de contrôles que précédemment ont été employés.

Dans le système U - C - Zr, 17 compositions différentes ont été examinées. Les résultats des examens effectués sur ces échantillons nous ont guidé dans le choix des compositions du combustible (U,Pu,Zr)C. Ainsi il nous a suffi de couler 5 composés (U, Pu,Zr)C de teneurs différentes. Il a été possible de déterminer la composition la plus appropriée pour la fabrication par frittage qui est 38,0 U ; 9,5 Pu ; 3,0 Zr et 49,5 C équivalent(en atomique pourcent).

Le procédé de coulée est d'un emploi facile en laboratoire. Il permet d'obtenir des échantillons denses, de dimensions importantes et variées, avec une teneur très faible en oxygène et azote. La fabrication par frittage a été ultérieurement entreprise pour les raisons suivantes :

- Elle permet d'obtenir un combustible plus homogène.
- Sa porosité aura tendance à diminuer le gonflement en pile.
- Il était important d'étudier un procédé de fabrication facilement transposable industriellement (dans les conditions actuelles).

Par rapport au carbure $(U,Pu)C$, généralement considéré comme un combustible potentiel pour les réacteurs à neutrons rapides, le carbure $(U,Pu,Zr)C$ étudié dans ce travail possède un certain nombre d'avantages qui sont :

- Une excellente compatibilité avec l'acier inoxydable.
- Une température de fusion élevée ($2510^{\circ}C$).
- Une bonne tenue à la corrosion atmosphérique.
- Une dureté nettement supérieure.

L'appréciation a porté sur le procédé de fabrication coulé ou fritté qui est fonction du domaine de température où "travaillera" le combustible. Aux basses températures le combustible ne s'homogénéise pas et sa conductibilité thermique restera supérieure à celle du combustible classique, $(UPu)C$ fritté. Aux températures très élevées, le carbure mixte fritté $(UPuZr)C$, bien que sa conductibilité thermique soit plus faible que celle de $(UPu)C$ classique (parce qu'homogène) devra être préféré. Ceci pour éviter des changements de propriétés au cours de la montée en puissance du réacteur et pour profiter d'une compatibilité supérieure avec la gaine d'acier. Un autre avantage est une résistance probablement plus grande au gonflement sous irradiation (due à la présence de porosités).

Il faut souligner que ces modifications de propriétés ne sont introduites que par une faible addition (3 at. %, 2,2 pds.%) de zirconium au carbure classique $(U,Pu)C$ d'où une petite diminution de la densité en matière fissile.

Tous nos résultats concernent l'aspect métallurgique du combustible hors flux. Il est bien évident qu'il convient de connaître la tenue du combustible sous irradiation en pile. Or la valeur du combustible $(U,Pu,Zr)C$ ne pourra être évaluée définitivement qu'après avoir eu connaissance des résultats des irradiations qui vont être entreprises prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ R. PASCARD
Utilisation des carbures mixtes d'uranium et de plutonium comme combustible pour réacteurs rapides.
Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du Commissariat à l'Energie Atomique - N° 100 - Janvier 1966 - DUNOD (Paris).
- /2/ H. MIKAILOFF, J. LECLERE, B. KRYGER, J. BLOCH, M. CONTE
Irradiations de combustibles du type carbure et nitrure mixtes d'uranium et de plutonium dans la boucle à neutrons rapides MFBS.
Note C.E.A.-N-1186, Octobre 1969.
- /3/ M.M. SHAPIRO, A.A. STRASSER, B.H. CHERRY
Utilisation of Carbide Fuels in Fast Reactors.
Trans. ANS. Vol.11, n°2 - Nov. 1968 (Washington).
- /4/ B.T. BRADBURY, J.E. COLE, B.R.T. FROST and J.D.B. LAMBERT
Irradiations Effects in U-C and U-Pu-C Fuel Pellets.
Carbides in Nuclear Energy, vol.2, 1964 -
Macmillan and Co. Ltd (London).
- /5/ 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.
Ibid.
- /6/ P. BARTHELEMY et R. BOUCHER
Etudes des composés U-Pu-Mo-C
Rapport C.E.A.-R-3229 (1967).
- /7/ C. MILET
Contribution à l'étude de carbures U-C-Ti et (U,Pu)-C-Ti.
Rapport C.E.A.-R-3656 - Déc. 1968.
- /8/ 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.
- /9/ L.D. BROWNLEE
The Pseudo Binary systems of Uranium Carbide with Zirconium Carbide, Tantalum Carbide and Niobium Carbide.
Jour. of the Institute of Metals, London.
Vol. 87, 1958 - 59, p.58 - 61.
- /10/ W.G. WITTEMAN, J.M. LEITNAKER, M.G. BOWMAN
The solid solubility of uranium monocarbide and zirconium carbide.
April 1958, LA-2159.
- /11/ F.A. ROUGH and W. CHUBB
Report BMI 1441 (May 1960) et BMI 1488 (Dec. 1960).

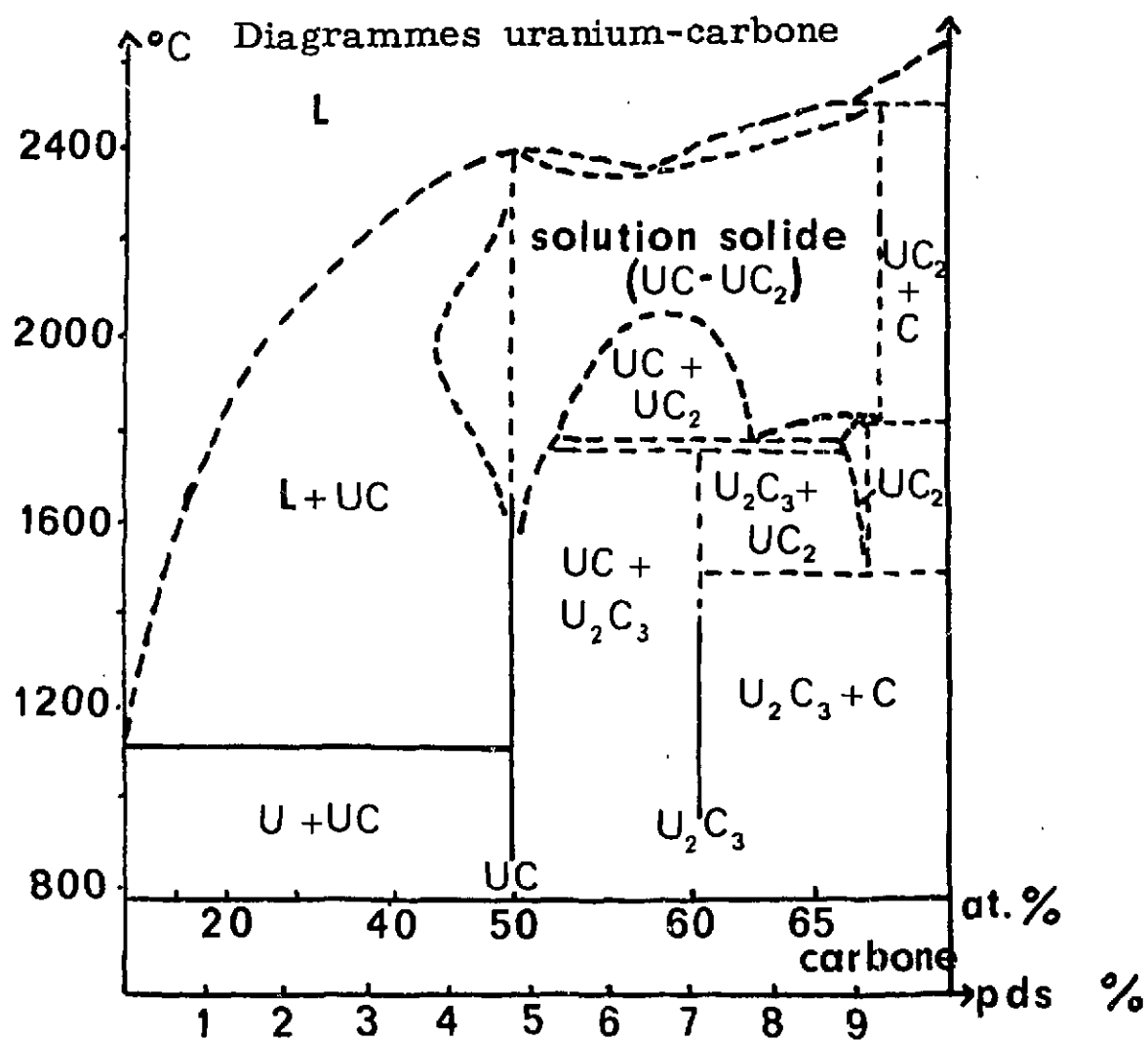
- /12/ E. RUDY, F. BENESOVSKY
Zur Kenntnis der Stabilität des Uran - Dicarbide und der Kohlenstoff -
Stabilen Bereiche in den Partialsystemen von UC mit ZrC, HfC, NbC und
TaC.
Monatshefte für Chemie.
Band 94, Heft 1, 1963, p. 203 - 224.
- /13/ F. BENESOVSKY, P. STECHER, R. THEISEN
The instability and diffusion phenomena of thermal treated pyrolytic carbon coated (U,Zr)C Particles. EUR. 1819.e.
- /14/ K. YAMAMOTO
UC-ZrC(NbC) as a Reactor Fuel Material.
Dec. 1965 - NSJ-Tr-41.
- /15/ O. INANC
Beitrag zum System UC-ZrC-C
Jül-516-RW (1968).
- /16/ A.F. WEINBERG and L. YANG
Interdiffusion Between Uranium - Bearing Reactor Fuels and Refractory
Metal Thermionic Emitters. Advanced Energy Conversion, Vol. 3,
pp. 101-111 - Pergamon Press, 1963 (London).
- /17/ L.N. GROSSMAN
Thermophysical properties of some Carbides at High Temperatures.
TID. 7676. pp. 101-104.
- /18/ R. BOUCHER, P. BARTHELEMY et C. MILET
Etudes d'alliages à base de plutonium à Fontenay-aux-Roses.
Third International Conference on Plutonium (1965).
Institute of Metals CHAPMAN and HALL (London).
- /19/ J.C. LAUTHIER
Diffusion dans le système plutonium-zirconium.
Jan. 1967 - Rapport C.E.A.-R-3275.
- /20/ C. AFFORTIT et R. LALLEMENT
Appareil de mesure de la chaleur spécifique des métaux jusqu'à
leur température de fusion.
Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. t.5, 1968, pp. 19-26
Masson et Cie, 120, bd. St-Germain, Paris.
- /21/ A.J. ANGSTROEM
Philosophical Magazine 25, 130, 1863.
- /22/ R.D. COWAN
Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at high Temperatures.
AUG. 1960 - LA - 2460.
- /23/ J.C. VAN CRAEYNST, J.C. WEILBACHER, R. LALLEMENT
Mesure de la diffusivité thermique de 0°C à 2000°C, application à UO₂.
Mars 1969, Rapport C.E.A.-R-3764.

- /24/ J.C. VAN CRAEYNST, J.C. WEILBACHER
Etude de la conductibilité thermique des oxydes mixtes d'uranium
et de plutonium.
Mars 1968, Rapport C.E.A.-R-3488.
- /25/ M. MOUCHNINO
Réaction des carbures d'uranium et de plutonium avec des aciers
austénitiques.
Rapport C.E.A.-R-3353.
- /26/ A. ACCARY
Préparation et mise en forme des alliages uranium-carbone.
Jour. of Nuclear Materials, Vol.8 (1963), n°3.
North Holland Publishing Co.(Amsterdam).
- /27/ W. CHUBB et R.F. DICKERSON
Properties of Uranium carbides.
Ceramic Bulletin. Vol.41, n°9, 1962, pp. 264-269 - U.S.A.
- /28/ Proceedings of the Symposium on Uranium - Carbides as Reactor
Fuel Materials.
April 1961, TID - 7614 pp. 54-57.
- /29/ Progress in Carbide Fuels
March, 1960, TID - 7589 p.68.
- /30/ P. MAGNIER
Influence de l'oxygène, de l'azote et du carbone sur le paramètre
réticulaire du monocarbure d'uranium.
Avril 1966 - Rapport C.E.A.-R-2852.
- /31/ R. MENDEZ - PENALOSA
Thermal expansion of uranium monocarbide.
NAA - SR - 8538. 30 Sept. 1963.
- /32/ E.G. KENDAL, R.D. CARNAHAN and E.L. FOSTER
Arc Melting and Casting of Group 4a Carbides
Transactions Vacuum Metallurgy Conference 1965, pp. 240-265 - U.S.A.
- /33/ J. CRANE, E. GORDON
The development of Uranium Carbide as a Nuclear Fuel.
Feb. 1964 UNC - 5080.
- /34/ J.B. MOSER, O.L. KRUGER
Thermal Conductivity and Heat Capacity of the Monocarbide Monophos-
phide and Monosulfide of Uranium.
Jour. of App. Physics. Vol.38, N-8, July 1967.
- /35/ L.S. LEVINSON
High Temperature Heat Content of Uranium Carbides.
Carbides in Nuclear Energy. Vol. 1, 1964
Macmillan and Co. Ltd. (London) .

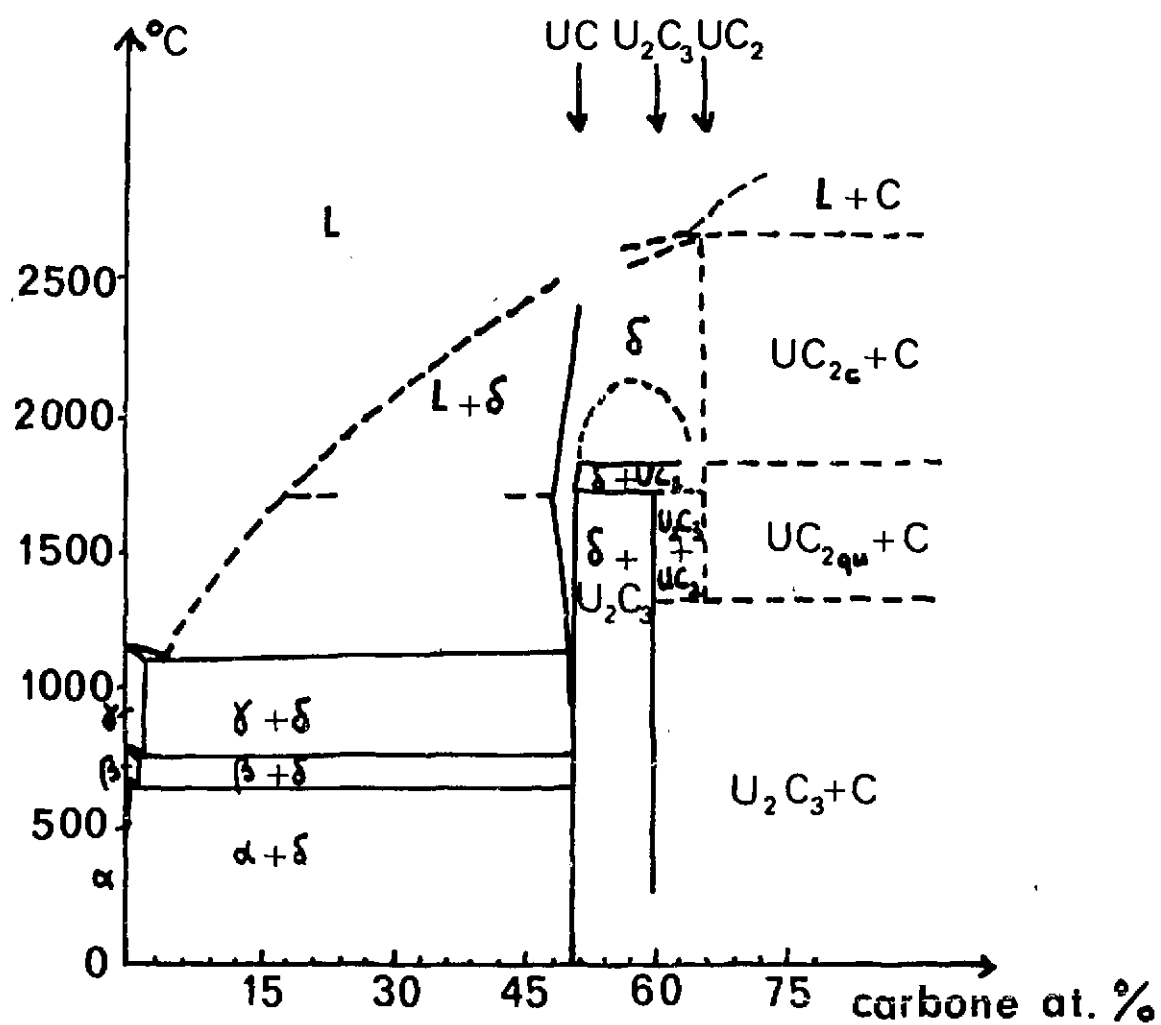
- /36/ ROUSSET et ACCARY
Corrosion atmosphérique des alliages uranium-carbone.
Rapport C.E.A.-R-1732 (1965).
- /37/ H. MOISSAN
Etude du carbure d'uranium.
Comptes rendus. Vol. 122 (1896) p. 274-280, (Paris).
- /38/ J.T. DALTON
Equilibria in the System Uranium - Plutonium - Carbon.
Carbides in Nuclear Energy.
Vol.1, 1964, Macmillan and Co.Ltd. (London).
- /39/ G.V.T. RANZETA, V.D. SCOTT.
Atomic Weapons Research Establishment
Aug. 1964 - AWRE Report No.0-51/64.
- /40/ P.E. POTTER, W.G. ROBERTS
Inhomogeneity in Sintered Uranium - Plutonium - Carbides and
Oxycarbides.
Janv. 1968 AERE-R 5661.
- /41/ J.B. BURNHAM, R.E. SKAVADAH and T.D. CHIKALLA
Plutonium Bearing Refractory Carbides.
Carbides in Nuclear Energy. Vol.1 1964
Macmillan and Co.Ltd. (London).
- /42/ S. ROSEN, M. NEVITT and J.J. BARKER
The U-Pu-C Ternary Phase Diagram Below 50 Atomic Percent Carbon.
Jour. of Nuclear Materials. 9 No.2 - 1963 - p. 128-136.
North Holland Publishing Co.(Amsterdam).
- /43/ L.E. RUSSEL
New Nuclear Materials Including Non Metallic Fuels
1 (IAEA, Prague, 1963) 409.
- /44/ Y. ADDA et J. PHILIBERT
La diffusion dans les solides.
Presses universitaires de France - Paris (1966).
- /45/ A. ACCARY et J. TROUVE
Application des méthodes microscopiques à l'étude de la réaction entre
le carbure d'uranium et le zirconium métallique.
Bulletin de la Société Chimique de France, 1961, p.26.
- /46/ C. REMY
Diffusion et effet Kirkendall dans le système Plutonium-Zirconium
Rapport C.E.A.-R-3573 (1968).
- /47/ J.P. MARCON
A paraître dans Jour. of Inorg. and Nucl. Chem.

- /48/ N.H. BRETT, E.A. HARPER, H.J. HEDGER, J.S. POTTINGER
The Substitutional Solubility of Oxygen in UC, (UPu)C and PuC.
Carbides in Nuclear Energy
Vol.1 1964, Macmillan and Co. Ltd. (London).
- /49/ M.A. DECRESCENTE and A.D. MILLER
High Temperature Properties of Uranium Carbide
Ibid.
- /50/ O.L. KRUGER
Preparation and Some Properties of Arc-Cast Plutonium Monocarbide.
Jour. of Nucl. Materials 7, No.2 p. 142-150 (1962).
North Holland Publishing Co. Amsterdam -
- /51/ D. STAHL, A. STRASSER, K.A. TAYLOR and J. ANDERSON
Out of Pile Properties of Mixed Uranium-Plutonium Carbides
Dec. 1963, UNC-5074.
- /52/ G.V. SAMSONOV, I.B. PADERNO et A.D. PANASIUK
Propriétés électriques et physiques, des composés définis et des
domaines d'homogénéité des carbures des métaux de transition.
Rev. Hautes Temper. et Refract. t.3 1966, pp. 179-184 (Moscou).
- /53/ P.M. FRENCH and D.J. HODKIN
Mechanical Properties and Compatibility of Uranium-Plutonium Carbides.
Third International Conference on Plutonium (1965).
Institute of Metals - Chapman and Hall (London).
- /54/ J.J. NORREYS, M.J. WHEELER, E. GILLAM
The preparation and Some Properties of Uranium Sesquicarbide.
Carbides in Nuclear Energy
Vol.1 1964, Macmillan and Co. Ltd. (London).
- /55/ J.B. MOSER and O.L. KRUGER
Thermal Diffusivity of the Carbides of Uranium and Plutonium
Janv. 1968 ANL-7419
- /56/ J.C. VAN CRAEYNST et J.C. WEILBACHER
Communication privée - C.E.N.-F.A.R.
- /57/ J.A. LEARY and K.W.R. JOHNSON
Thermal Conductivity of Uranium-Plutonium Carbide Fuels
Symposium on Plutonium Fuels Technology Meeting.
Phoenix, Arizona Oct. 1967.
- /58/ Los Alamos Scientific Laboratory
Quarterly Status Report April-June 1968.
LA-3993-MS Sept. 1968.
- /59/ R.G. SOWDEN, N. HODGE, M.J. MORETON-SMITH and D.B. WHITE
The Behaviour of Carbides in Hydrogen and Oxygen.
Carbides in Nuclear Energy
Vol.1 1964, Macmillan and Co. Ltd. (London).

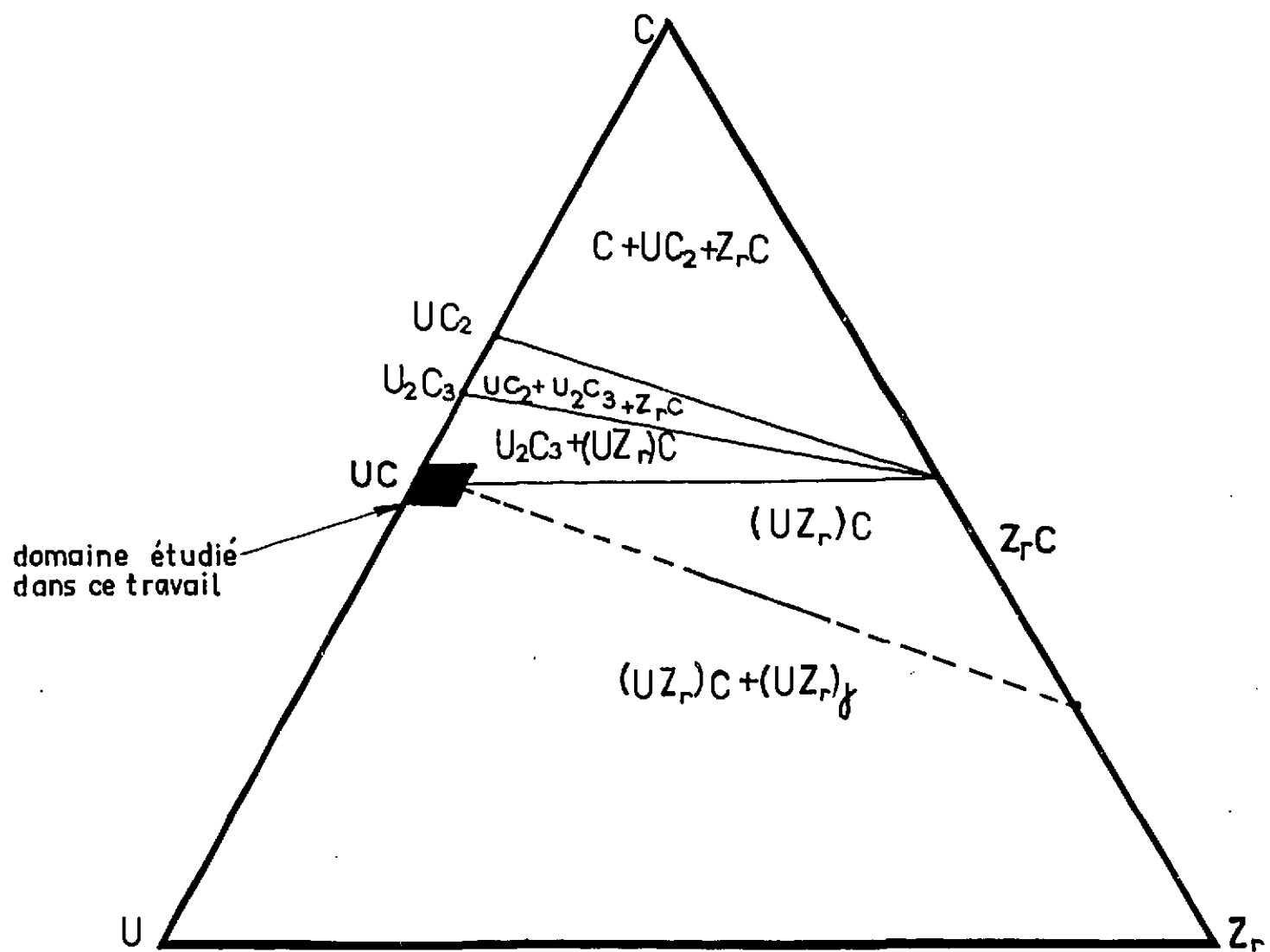
- /60/ C.A. MILET
Contribution à l'étude des carbures U-C-Ti et (UPu)C-Ti
Rapport C.E.A. -R-3656 - Déc. 1968.
- /61/ T.W. LATIMER and W.R. JACOBY
Compatibility of (UPu) Carbides with Potential Jacketing Materials.
Proceedings of the 1967 Nuclear Metallurgy.
Symposium Held in Scottsdale, Arizona - October 1967.
- /62/ A. BALLAGNY
Rapport C.E.A. à paraître.
- /63/ H. HOLLECK and H. KLEYKAMP
Thermodynamics of Multi-Component Systems Containing UC and PuC.
Jour. of Nucl. Materials 32 (1969) 1-19
North Holland Publishing Co. (Amsterdam).
- /64/ L.J. WITTENBERG and G.R. GROVE
Reactor Fuels and Development Plutonium Research, 1964 Annual Report
Report MLM-1244 (cité par réf. /57/).



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

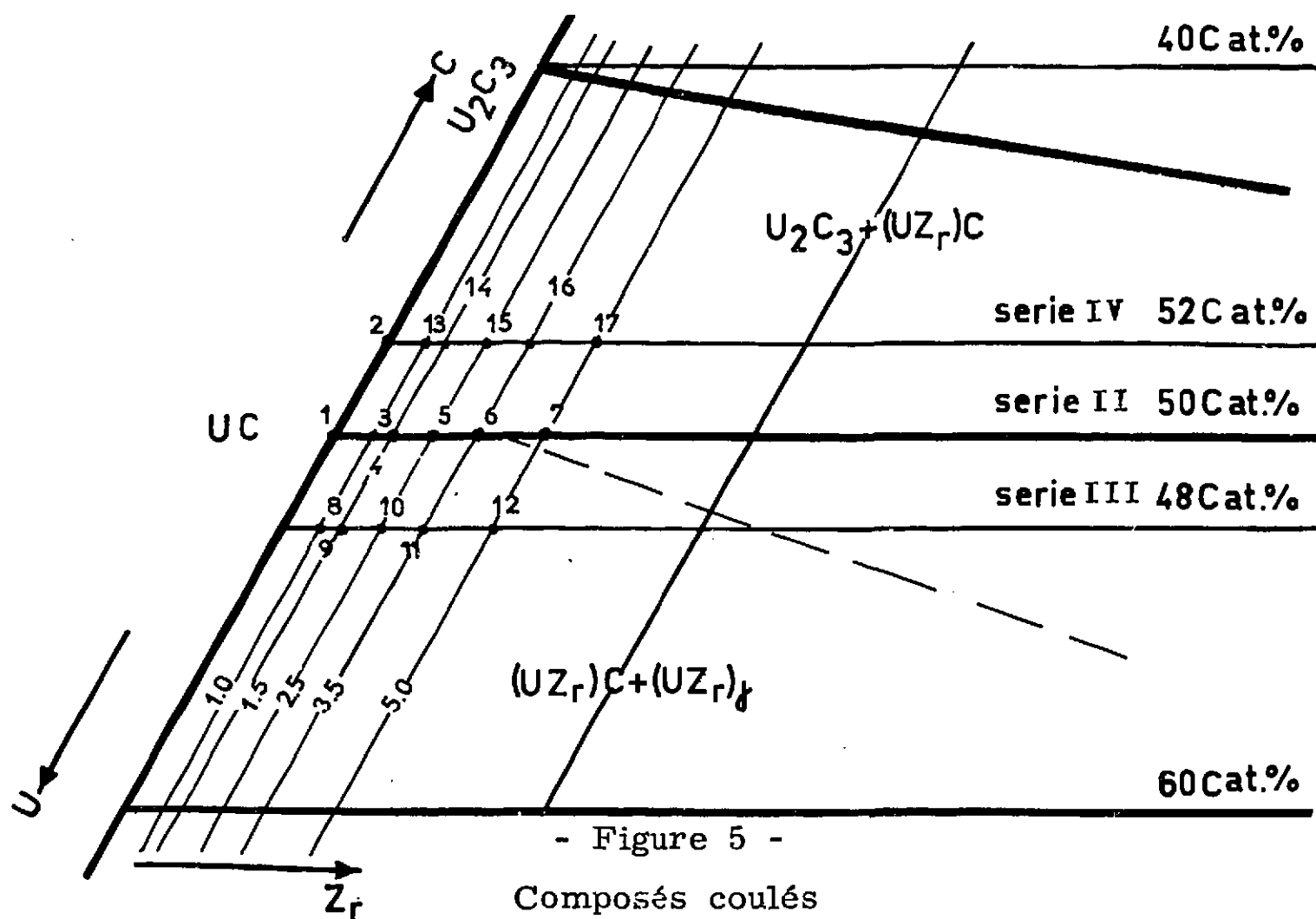


D'après P. MAGNIER
Rapport CEA-R-2852 - (1965)



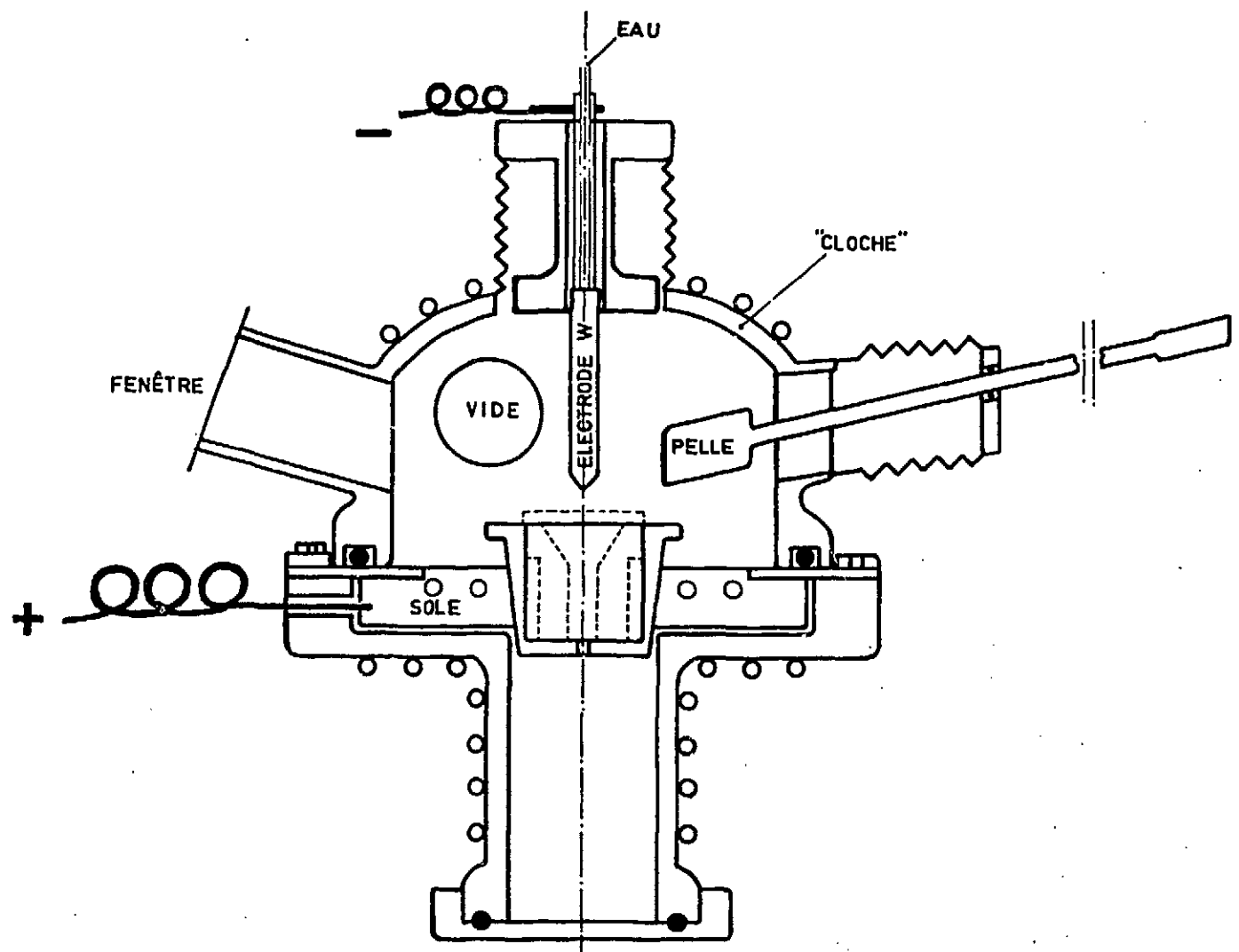
- Figure 4 -

Section isotherme schématique du système U-Zr-C à 1000 °C (d'après B.M.I. 1441)



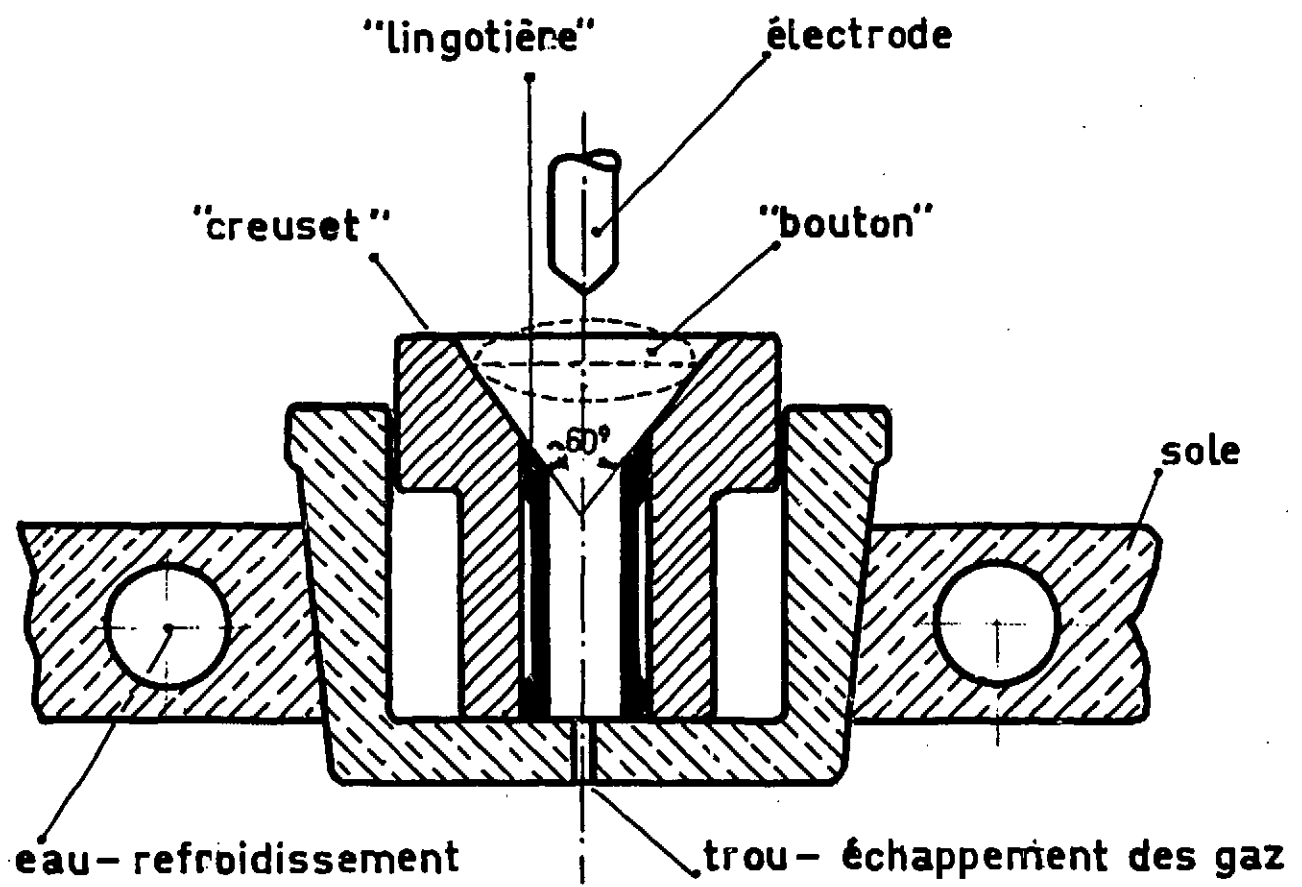
- Figure 5 -

Composés coulés



- Figure 6 -

Four à arc



- Figure 7 -

Moule

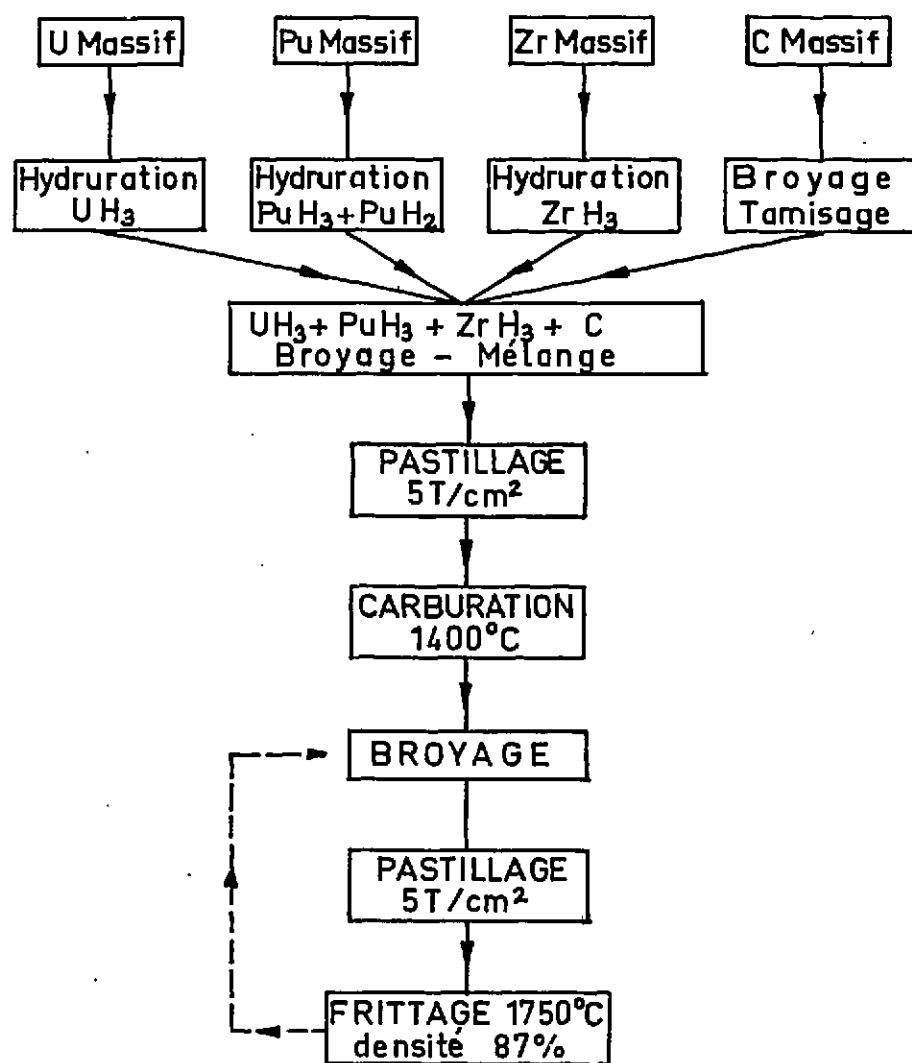
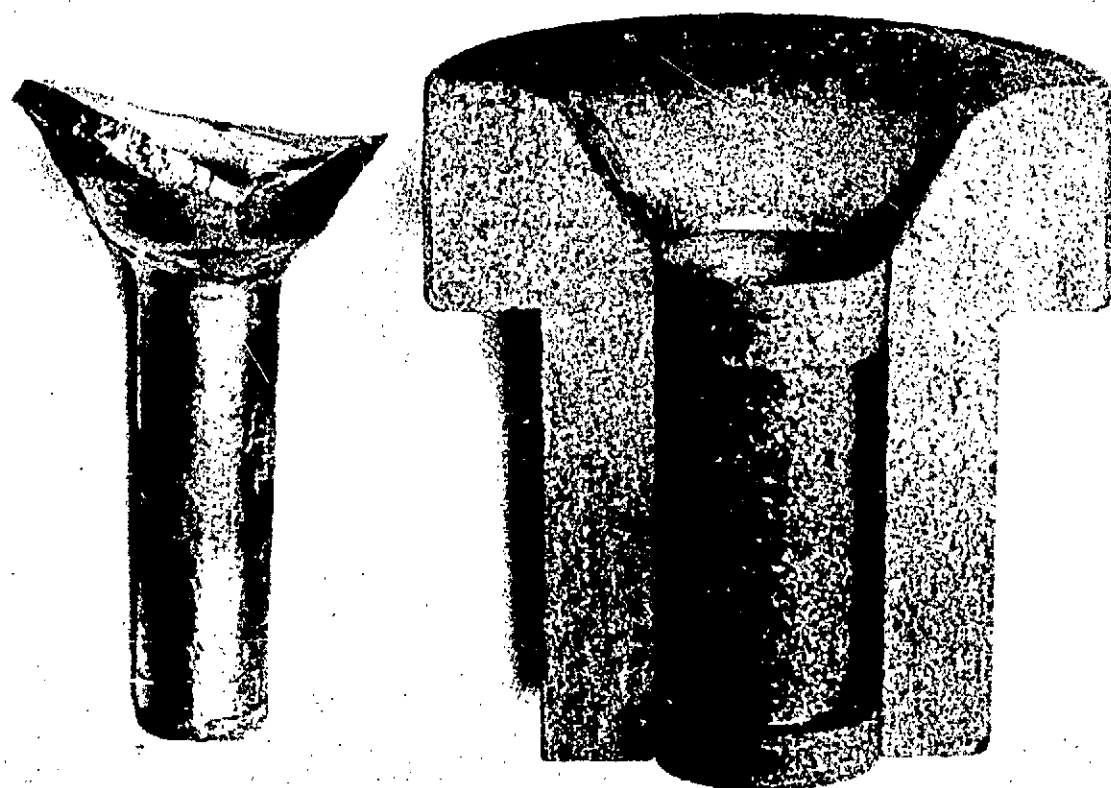


Fig. 8

FABRICATION DES CARBURES (U,Pu,Zr)C



A

- Figure 9 -

B

A - Echantillon Brut de coulée

B - Assemblage "Creuset-Lingotière".

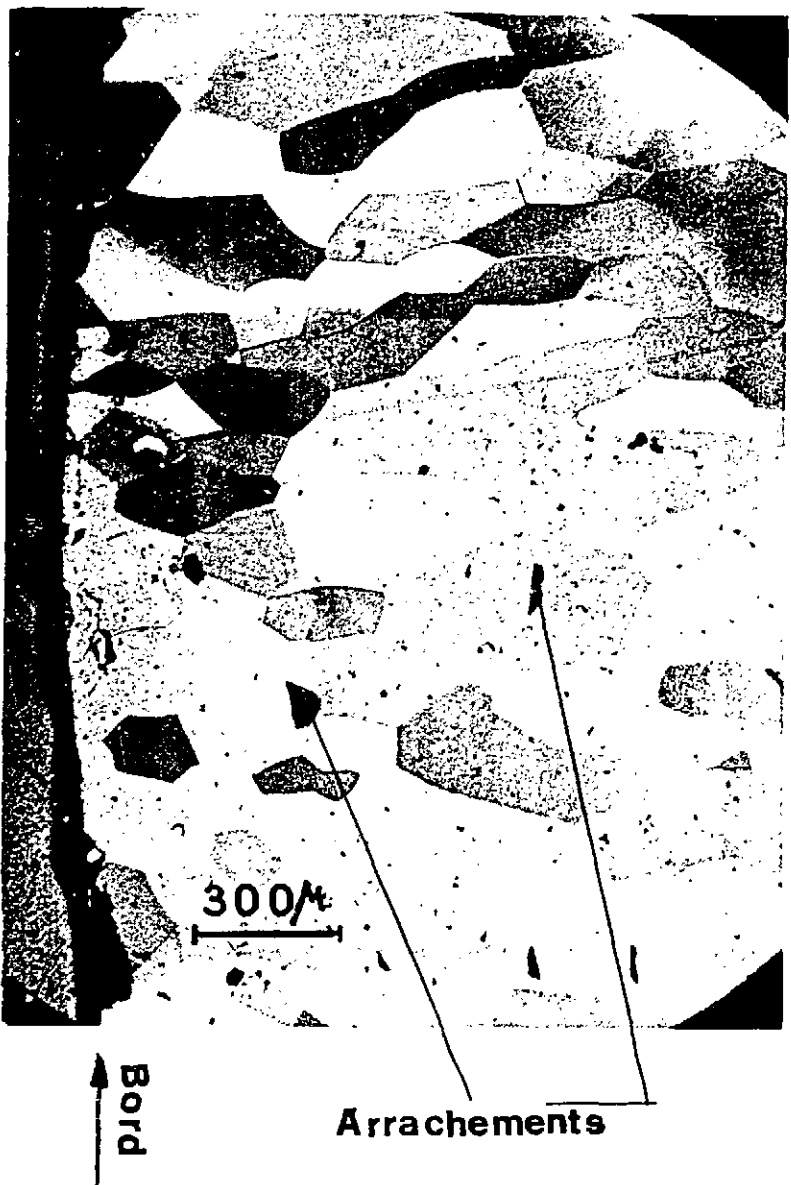


Figure 10 - x 50
Composé UC - I . 50U - 50C, at. %
Brut de coulée

Precipités d'UC₂ quadratique

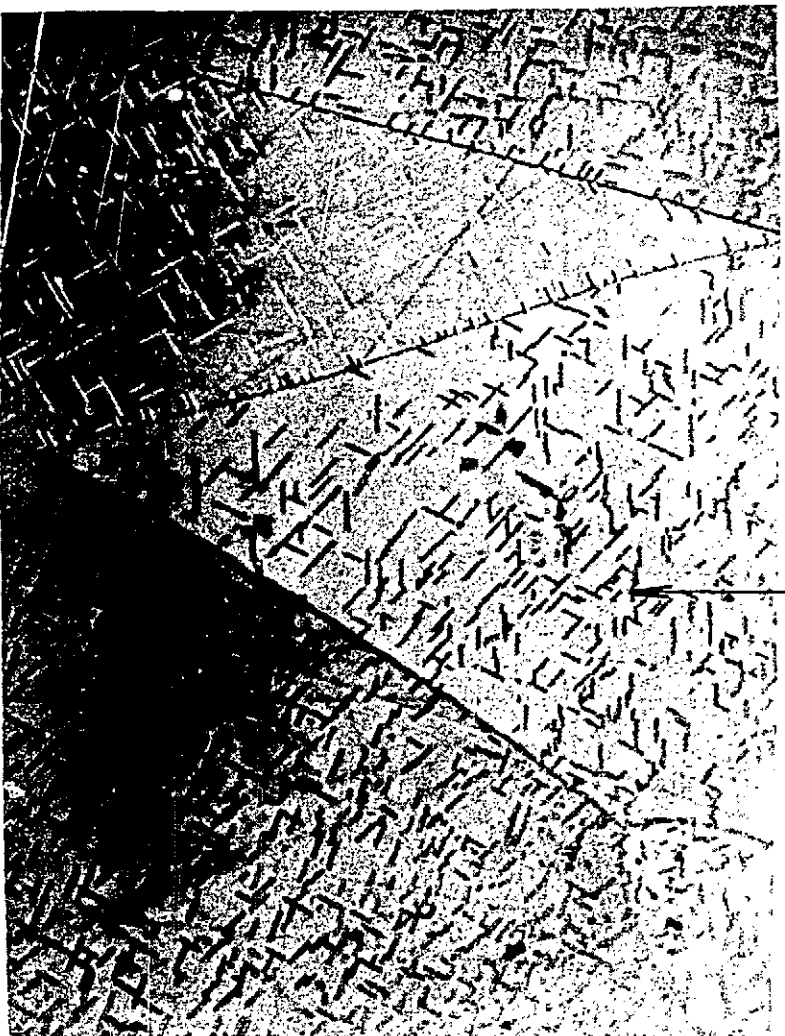


Figure 11 - x 800
Composé UC - I . 50U - 50C, at. %
Brut de coulée



Figure 12 - x 800
Composé (UZr)C - 7
45U - 5Zr - 50C, at.%
Brut de coulée

Dendrites

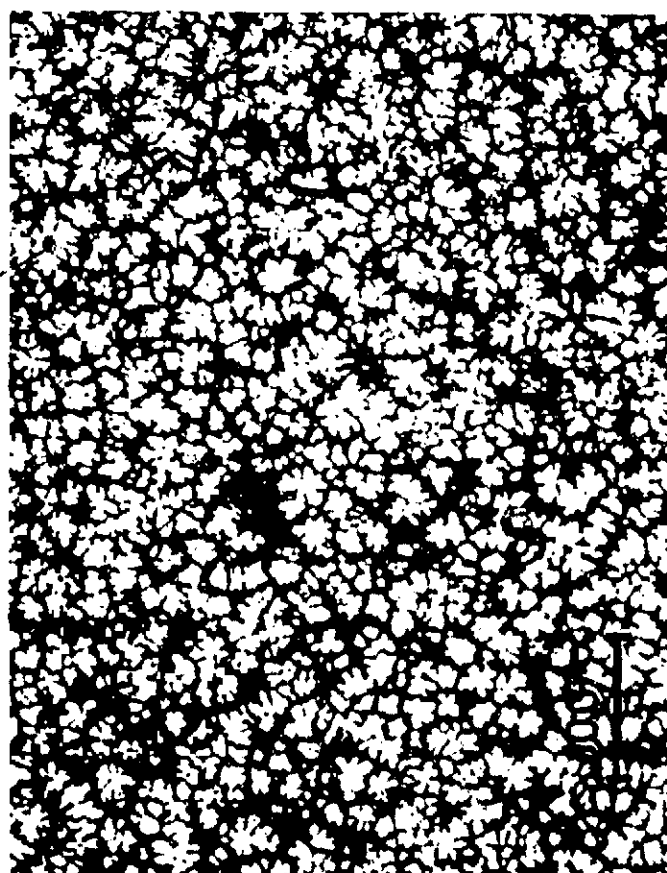


Figure 13 - x 150
Composé (UZr)C - 7
45U - 5Zr - 50C, at.%
Brut de coulée

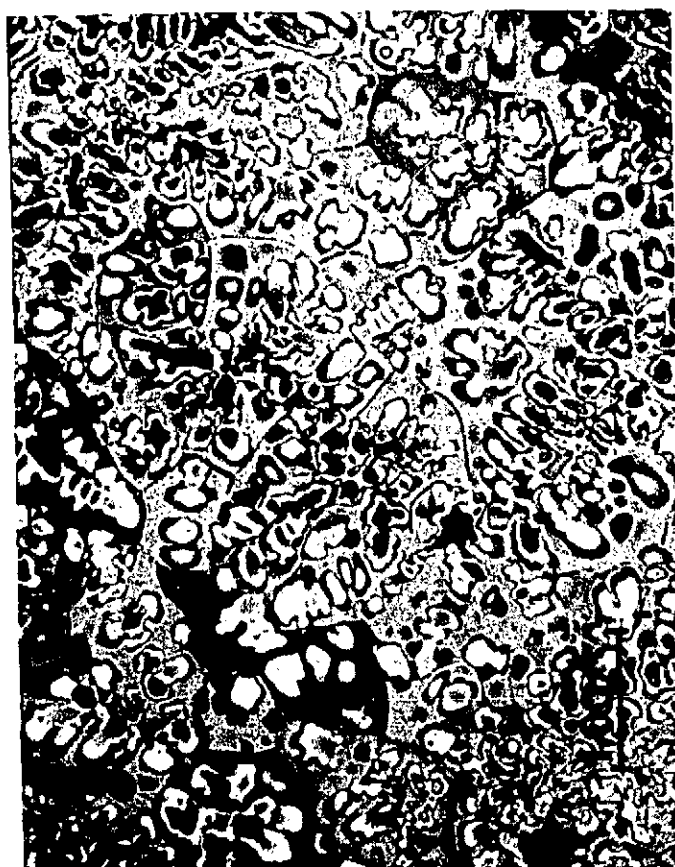


Figure 14 - x 150
Composé (UZr)C - 3
49U - 1Zr - 50C, at.%
Brut de coulée

Bord

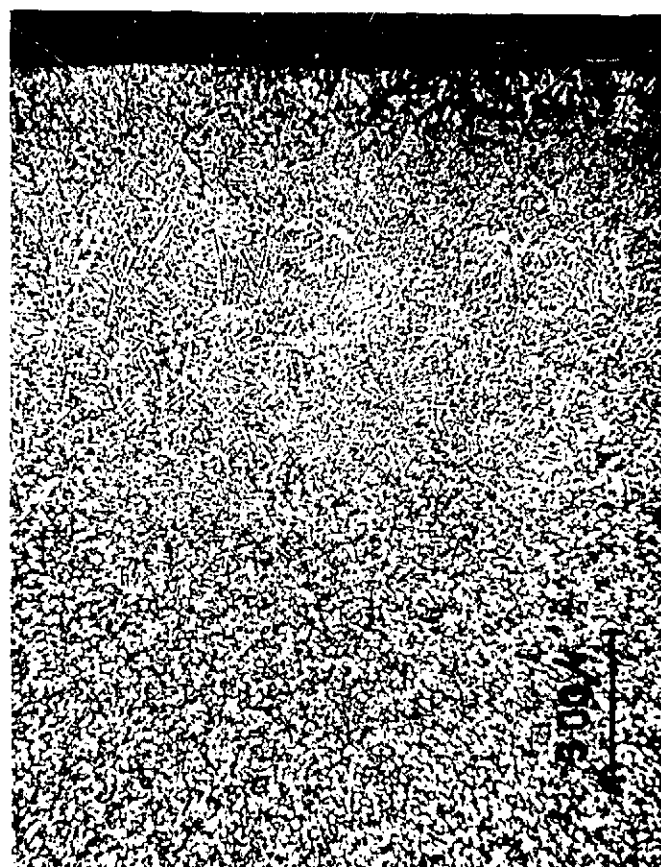


Figure 15 - x 50
Composé (UZr)C - 7
45U - 5Zr - 50C, at.%
Brut de coulée

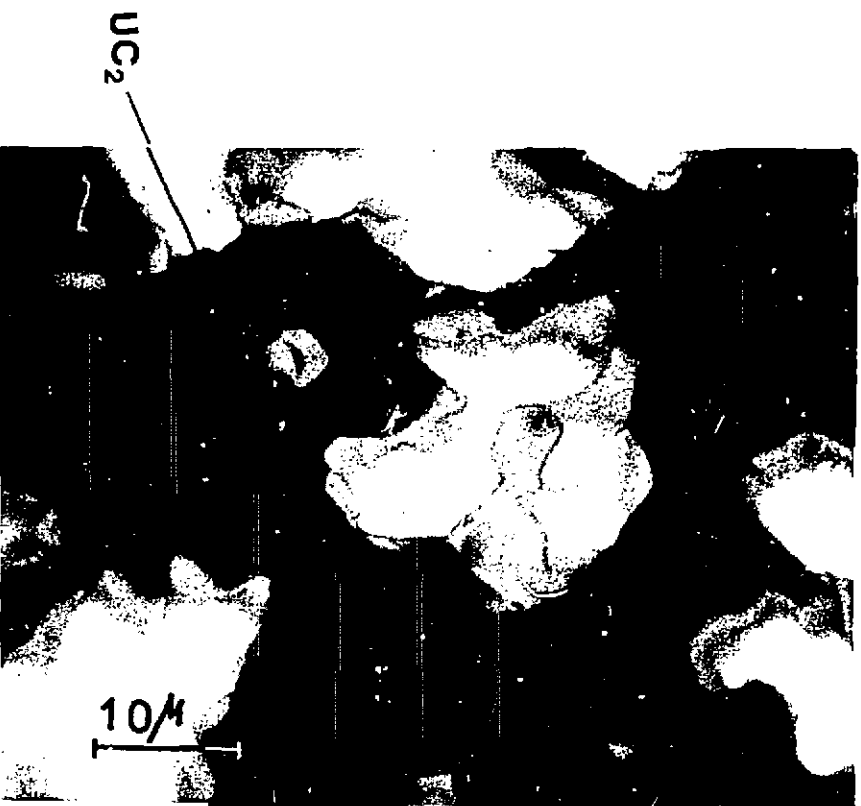


Figure 16 - x 1500
Composé (UZr)C - 7
45U - 5Zr - 50C, at.%,
B.C. "tête"

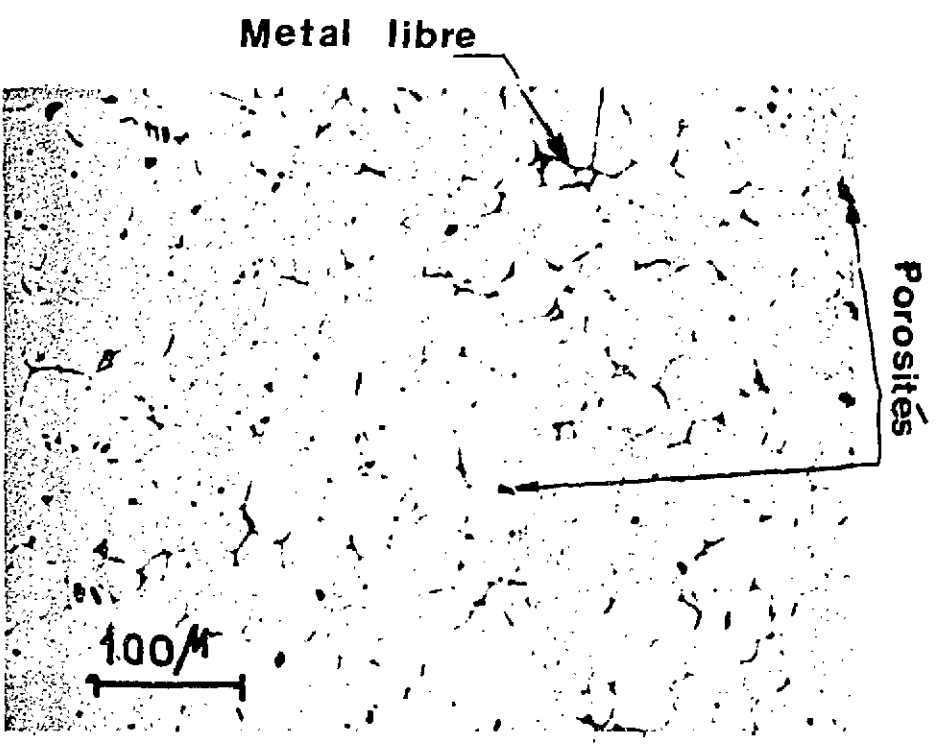


Figure 17 - x 150
Composé (UZr)C - 12
47U - 5Zr - 48C, at.%,
B.C. Etat poli

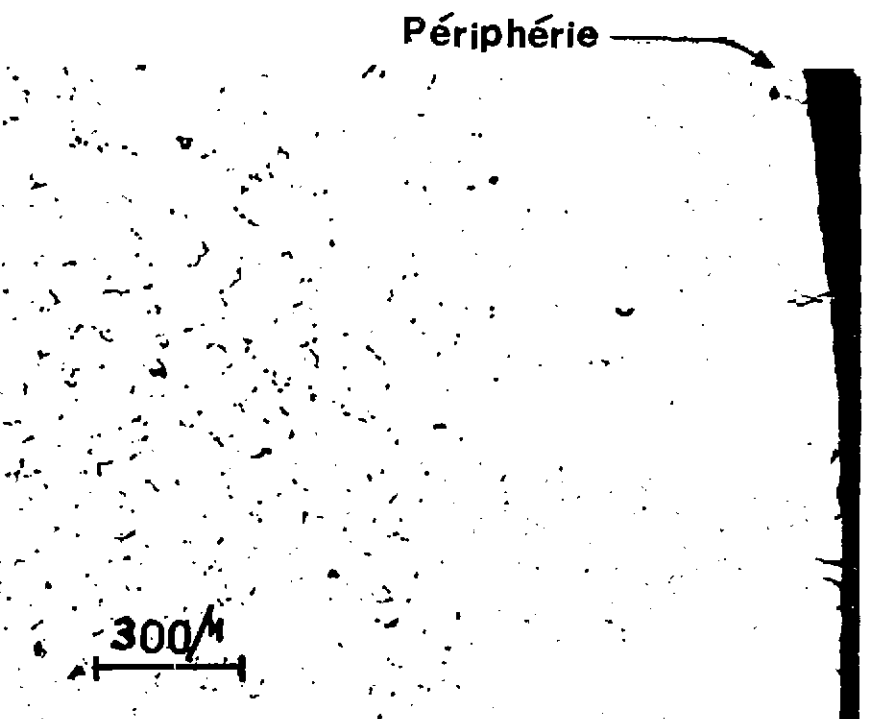


Figure 18 - x 50
Composé (UZr)C - 12
45U - 5Zr - 48C, at.%,
B.C. Etat poli

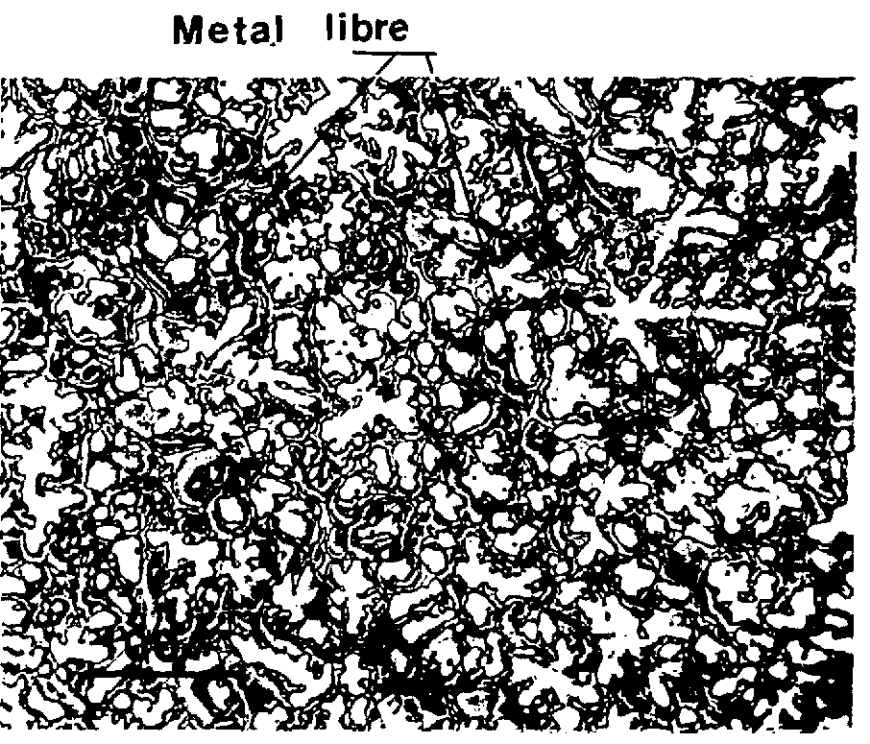


Figure 19 - x 150
Composé (UZr)C - 12
47U - 5Zr - 48C, at.%,
Brut de coulée

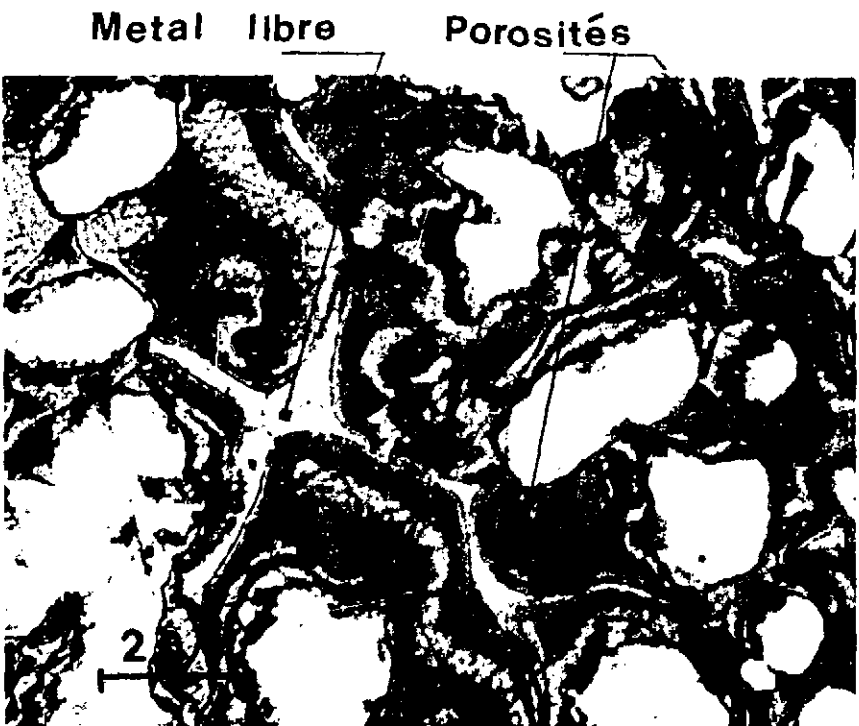


Figure 20 - x 800
Composé (UZr)C - I2
47U - 5Zr - 48C, at. %
Brut de coulée

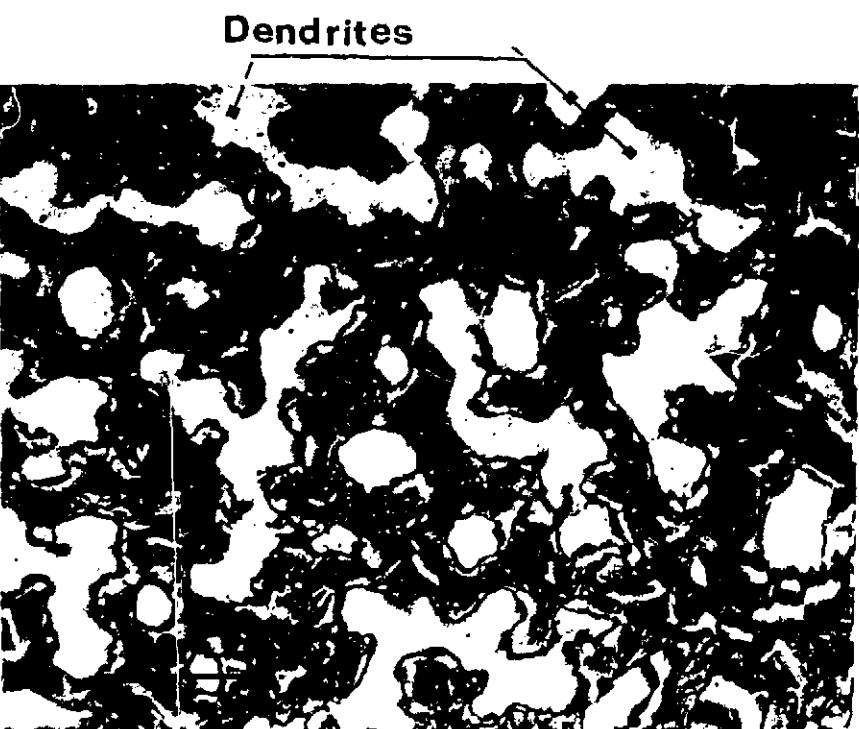
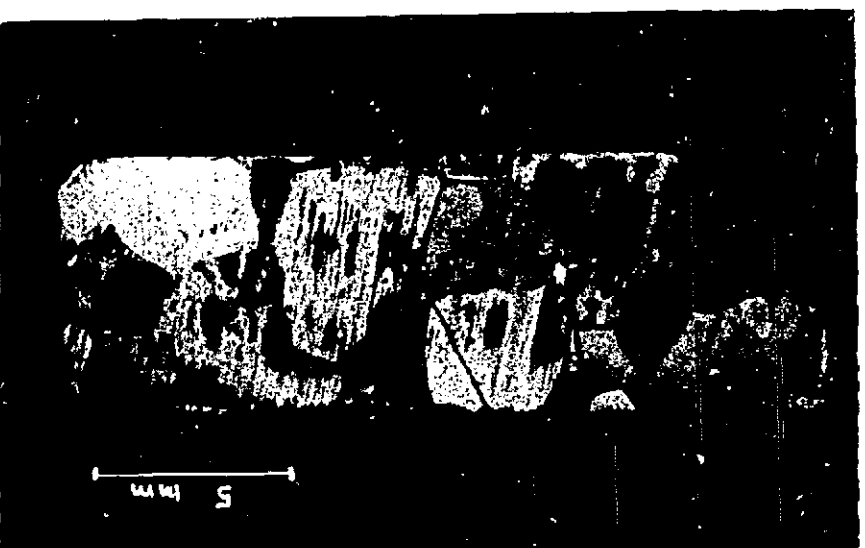


Figure 21 - x 800
Composé (UZr)C - I7
43U - 5Zr - 52C, at. %
Brut de coulée



Porosités et fissures

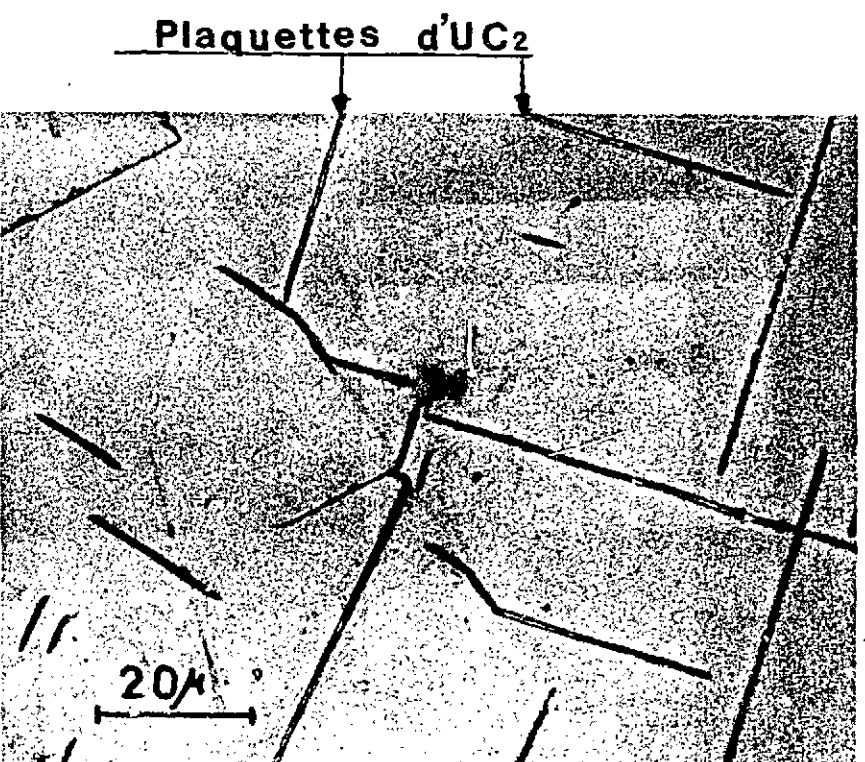
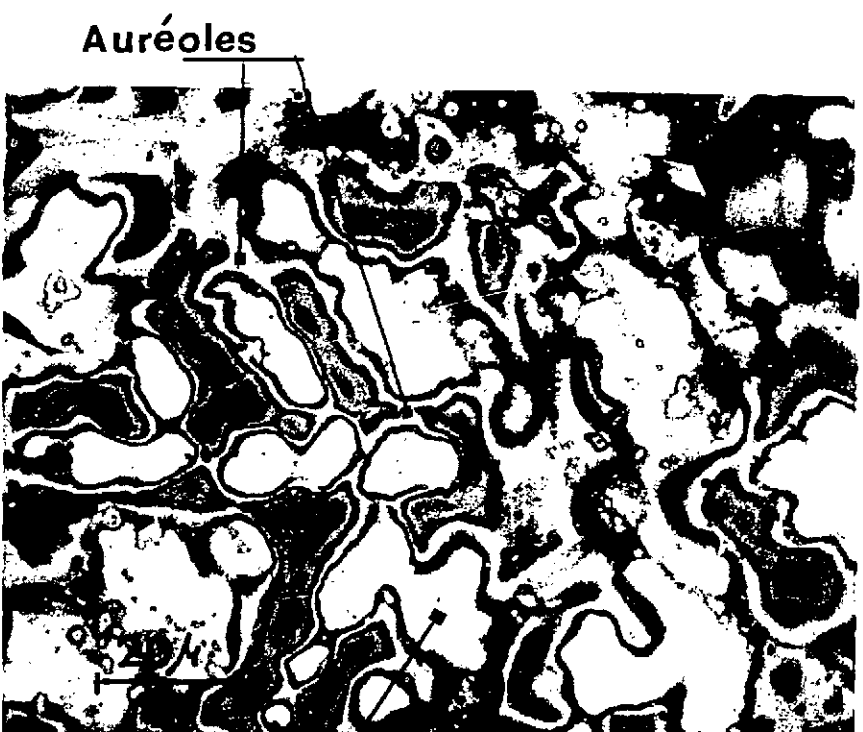


Figure 22 - x 4
Composé UC - I
50U - 50C - at. %
Recuit 35h - 1800°C

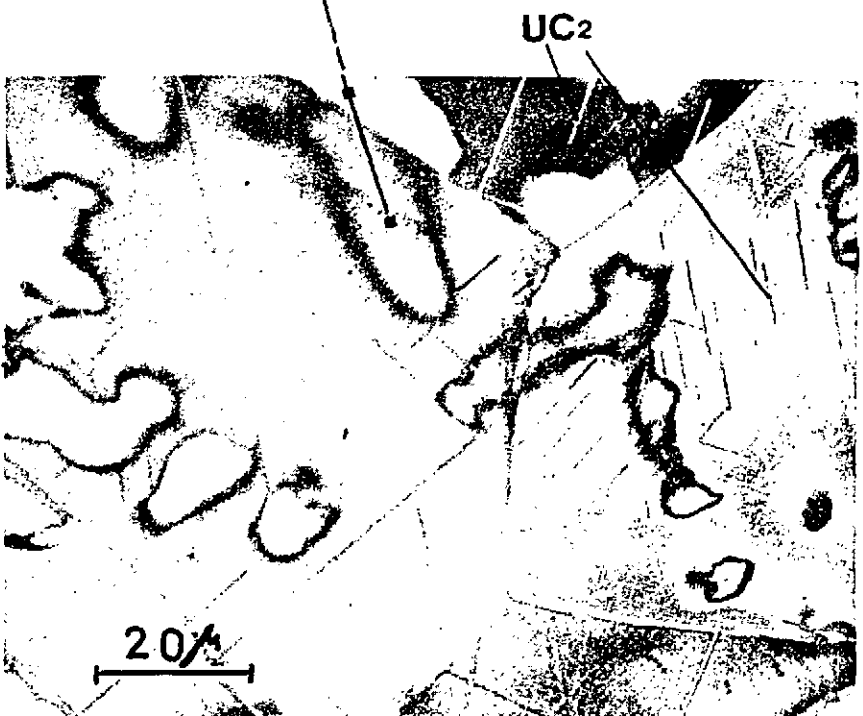
Figure 23 - x 800
Composé UC - I
50U - 50C - at. %
Recuit 35h - 1800°C



Auréoles

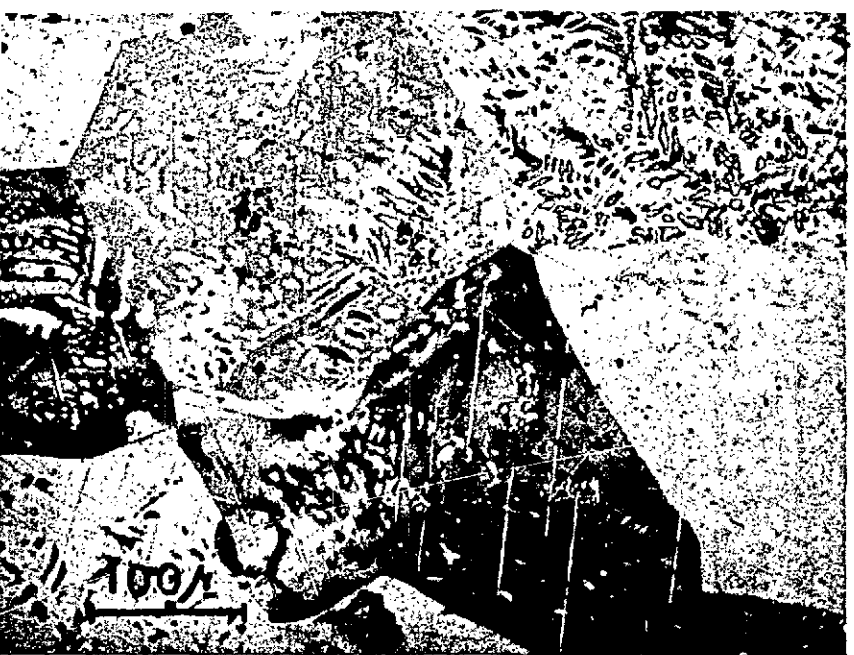
Figure 24 - x 800
Composé (U_{Zr})C - 7
45U - 5Zr - 50C, at. %
Recuit 110 h - 1900°C

Dendrites



UC₂

Figure 25 - x 800
Composé (U_{Zr})C - 3
49U - 1Zr - 50C, at. %
Recuit 35 h - 1800°C



UC₂

Porosités

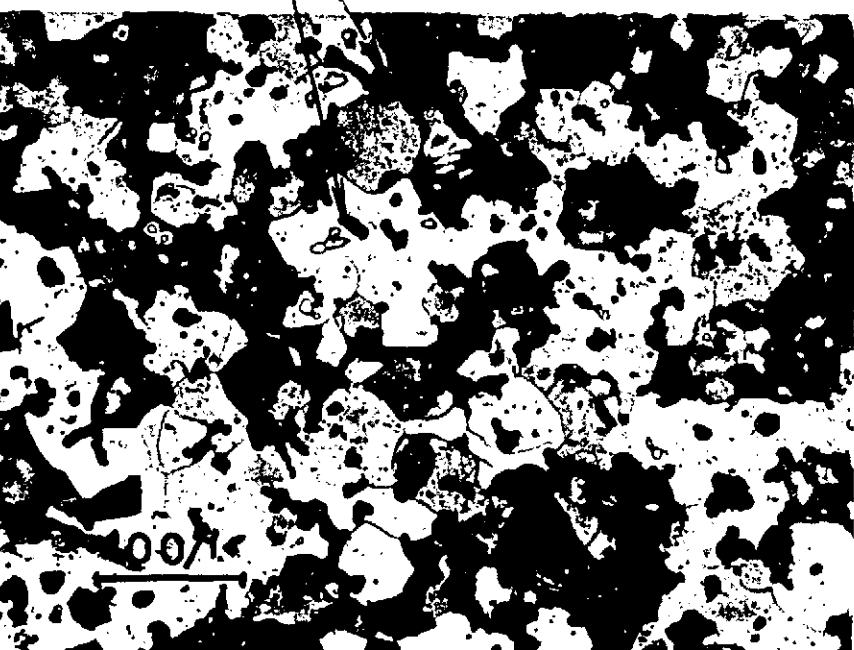


Figure 26 - x 150
Composé (U_{Zr})C - 3
49U - 1Zr - 50C, at. %
Recuit 110 h - 1900°C

Figure 27 - x 150
Composé (U_{Zr})C - 12
47U - 5Zr - 48C, at. %
Recuit 110 h - 1900°C

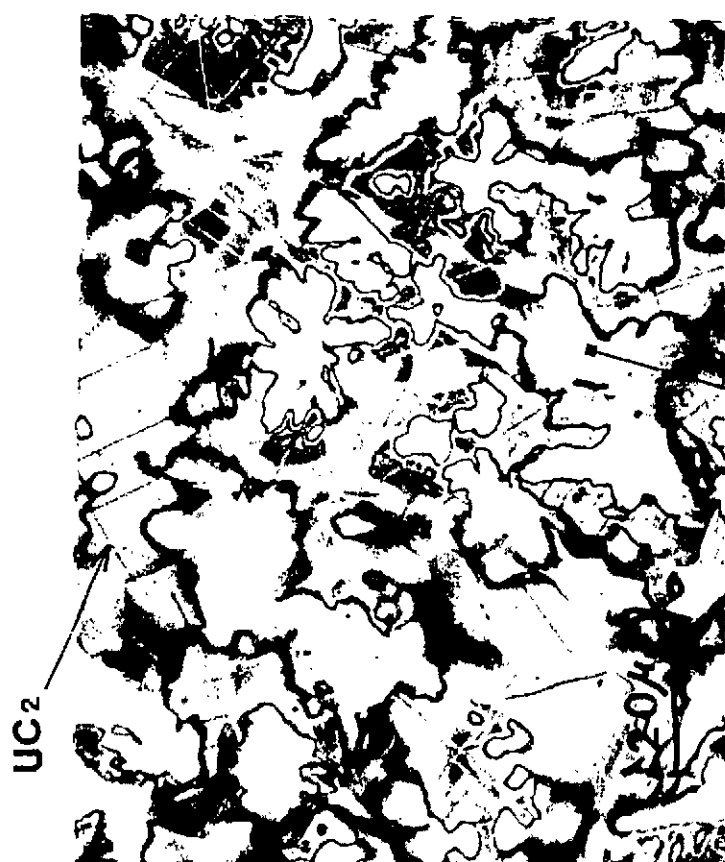


Figure 28 - x 800
Composé (UZr)C - 17
43U - 5Zr - 52C,at.%
Recuit 110 h - 1900°C



Figure 29 - x 800
Composé (UZr)C - 13
47U - 12Zr - 52C,at.%
Recuit 110 h - 1900°C

Empreintes

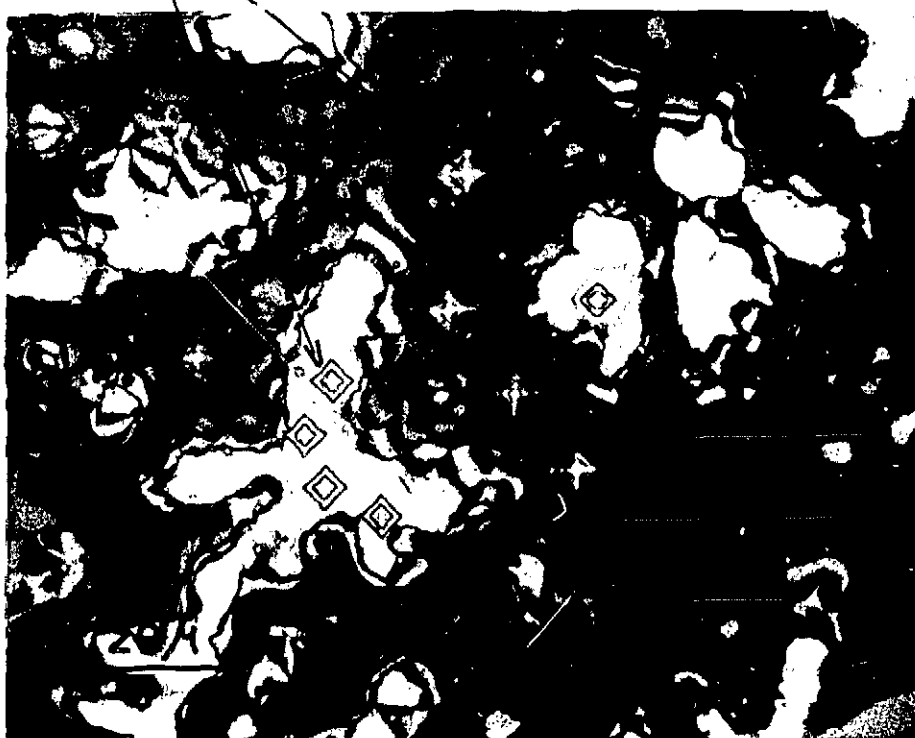
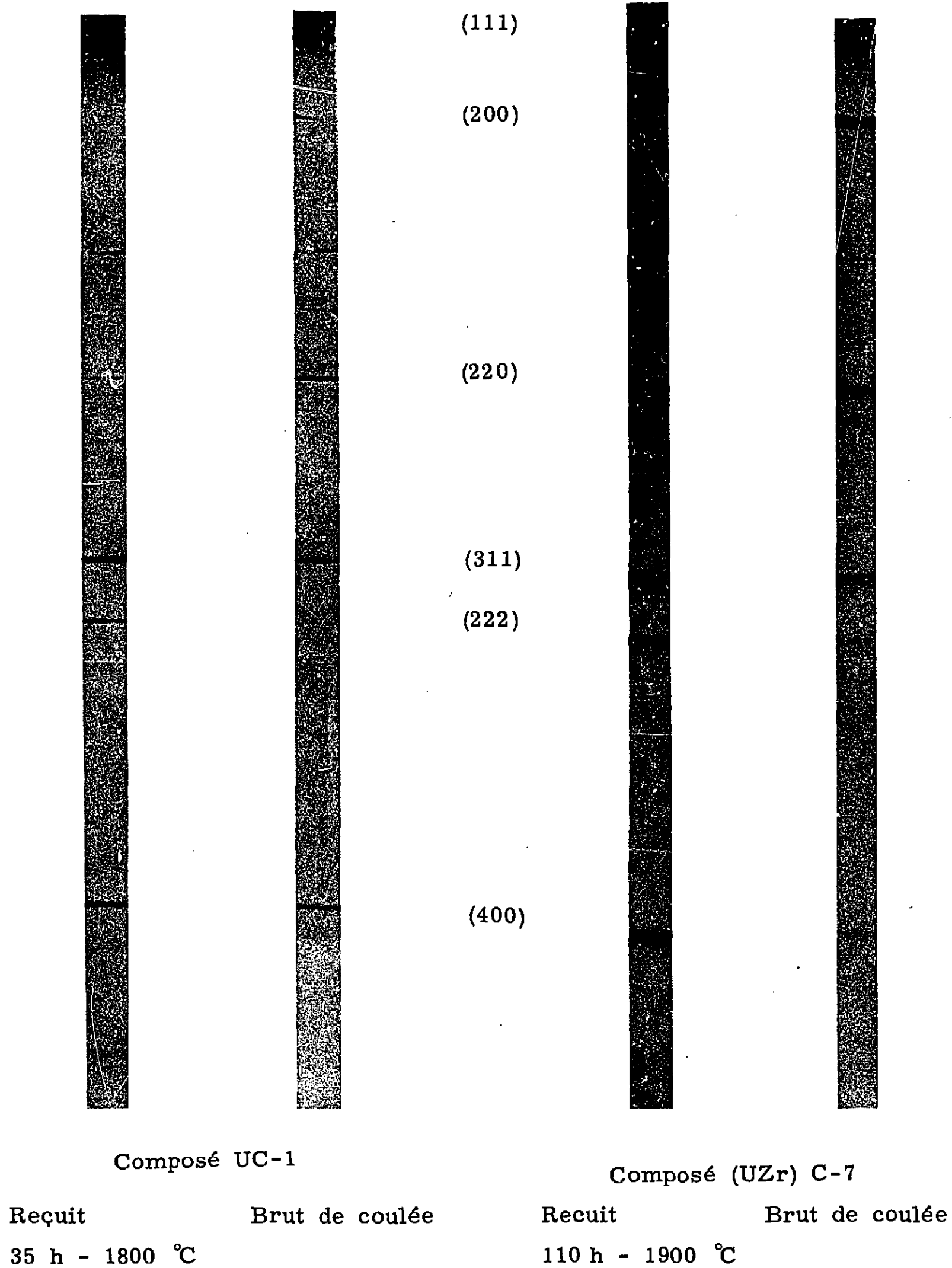
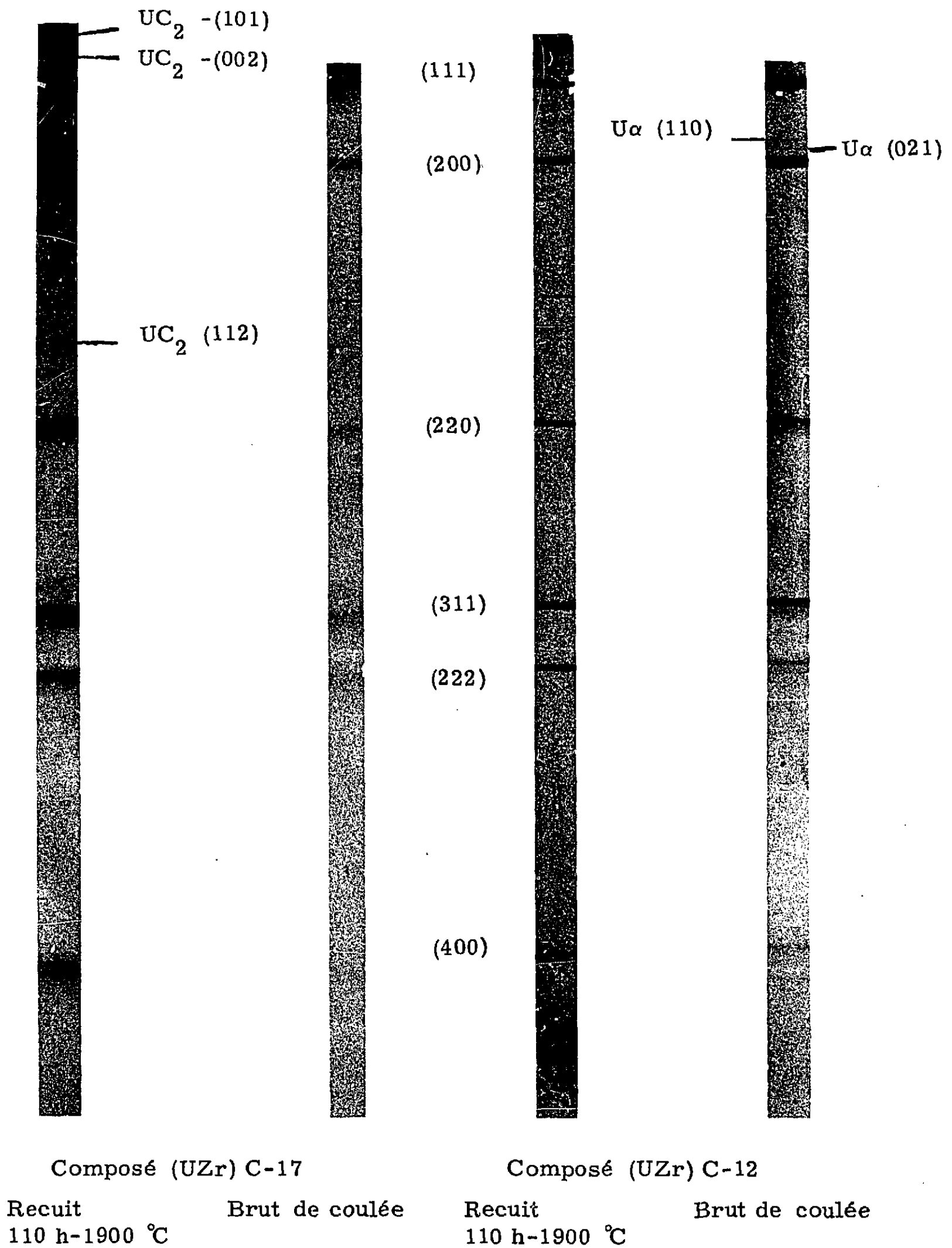


Figure 30 - MICRODURETE - x 800
Composé (UZr)C - 7: 45U - 52Zr - 50C,at.%
Brut de coulée



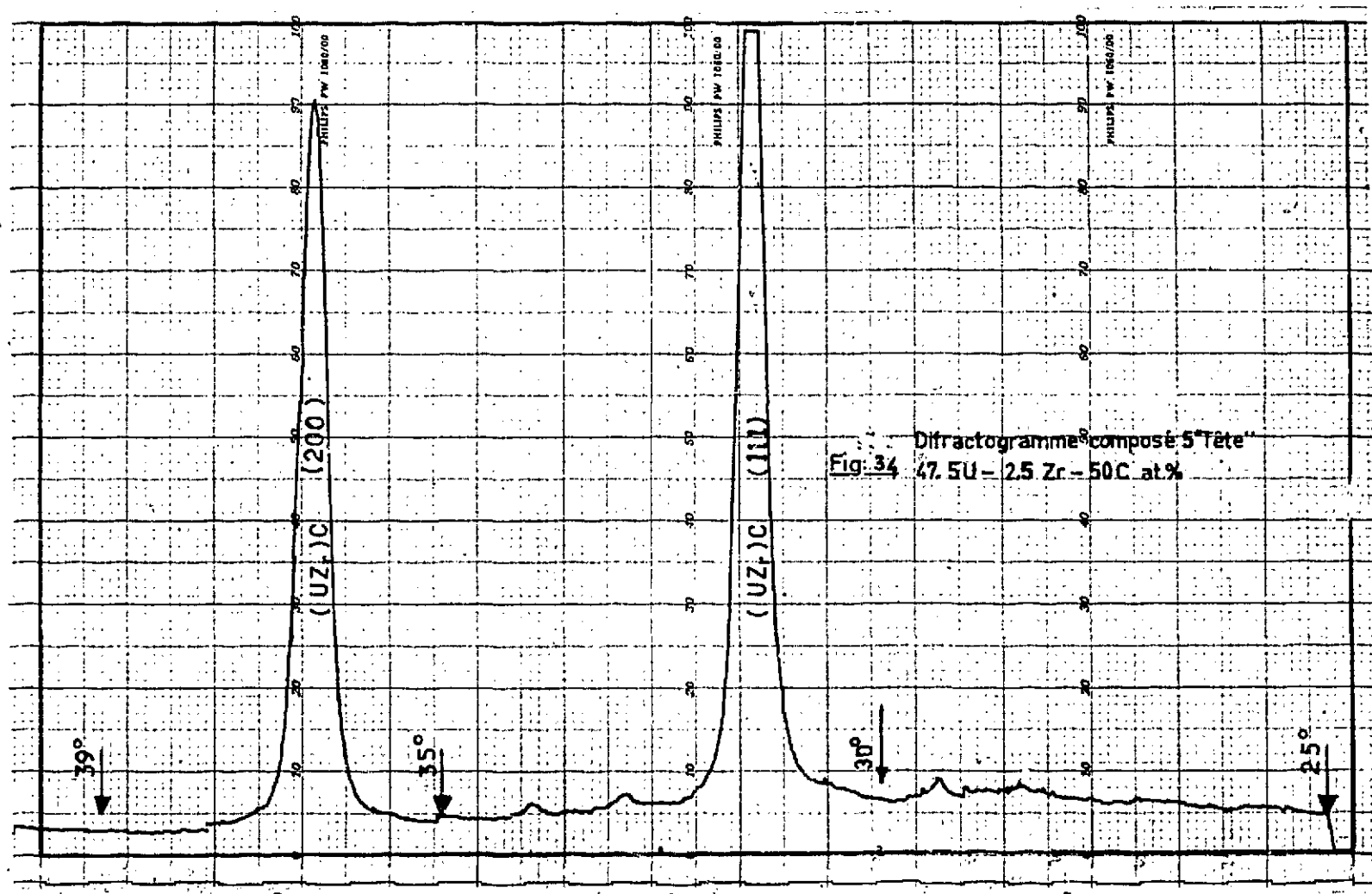
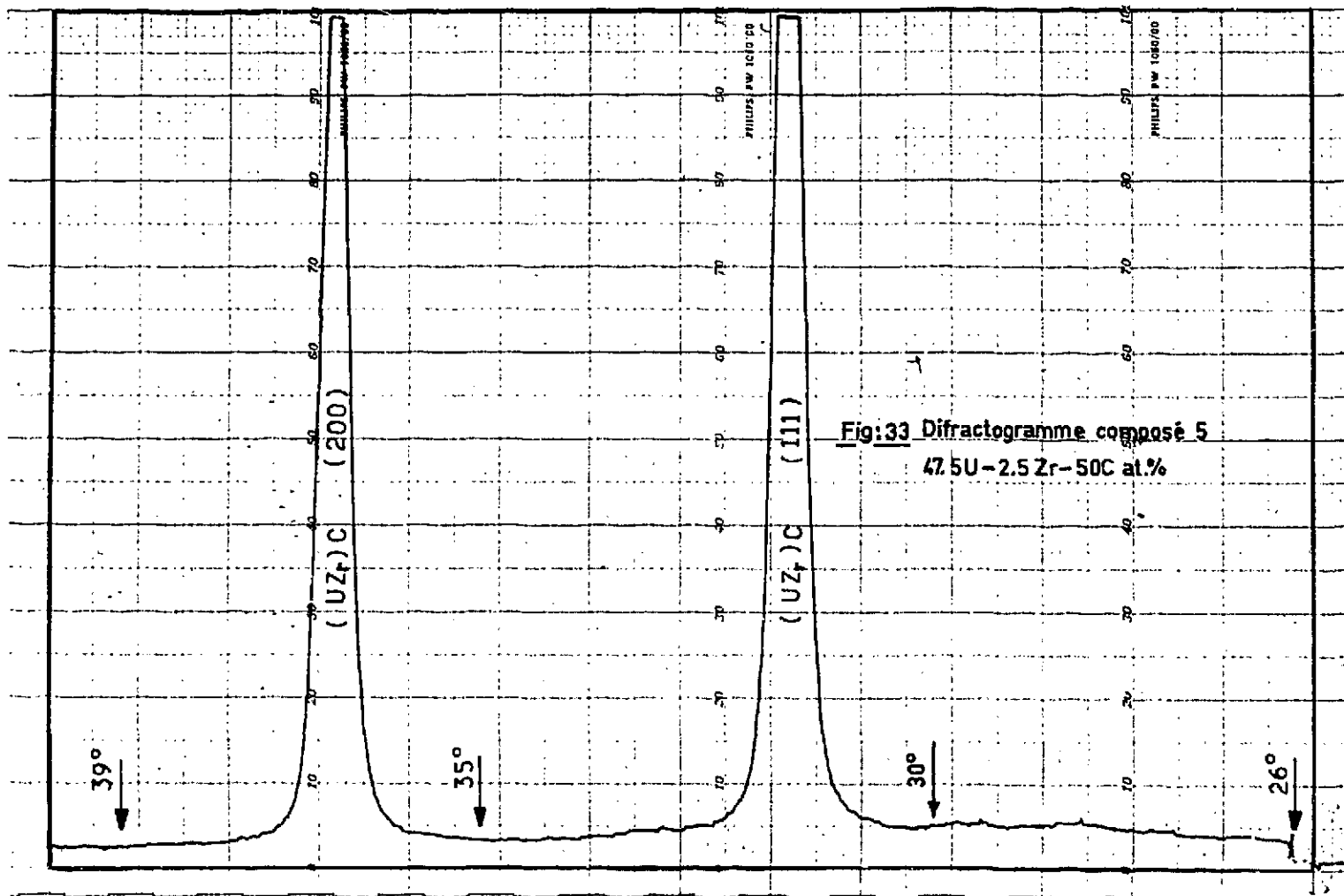
- Figure 31 -

Spectre de diffraction, Methode - Seeman-Bohlin



- Figure 32 -

Spectre de diffraction. Methode - Seeman-Bohlin





Brut de coulée



Recuit 110 h - 1900 °C

Composé (UZr)C-12



Brut de coulée



Recuit 110 h - 1900 °C

Composé UC - 1

-Figure 35 -

Evolution des spectres des raies (531) (600) (620)
au cours de traitement thermique

Chambre plane en retour

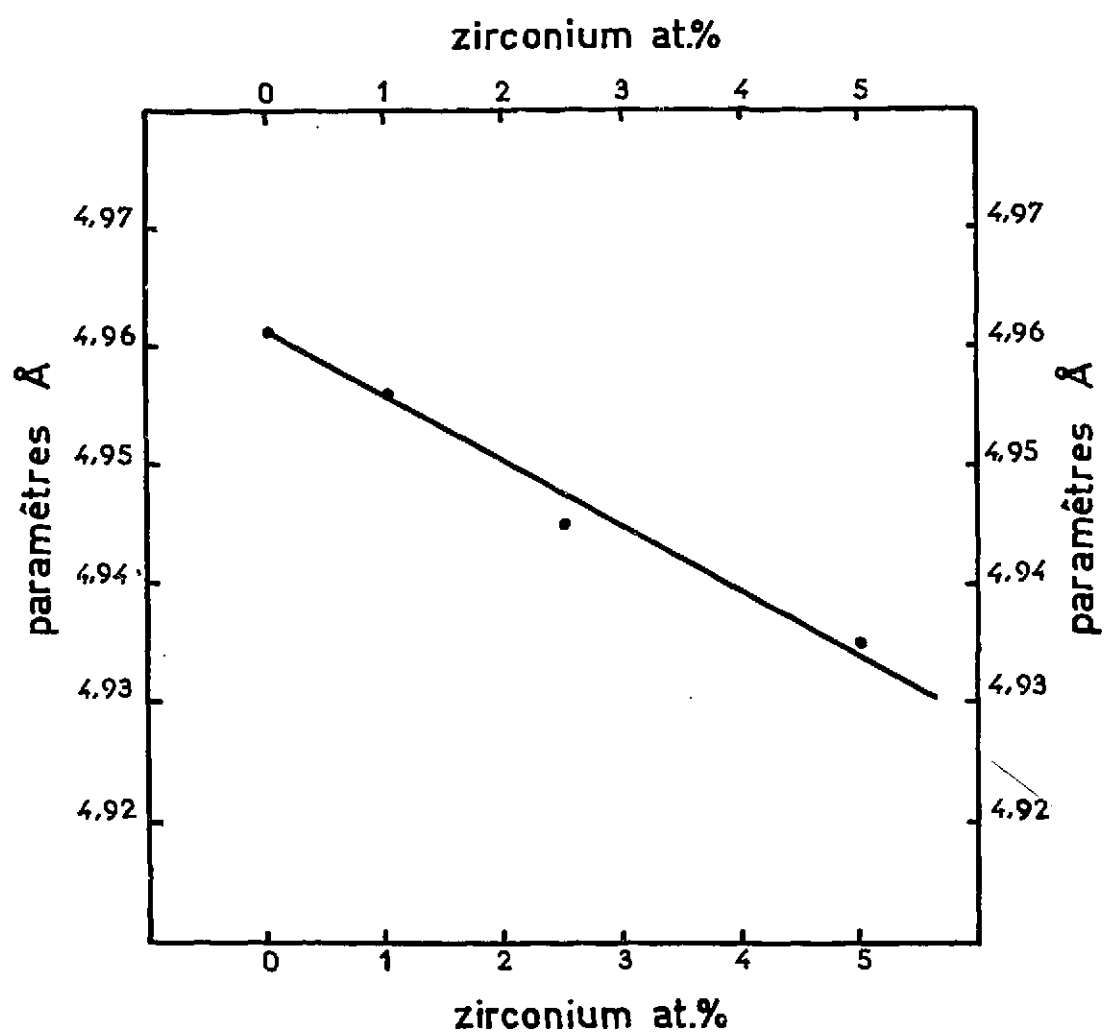
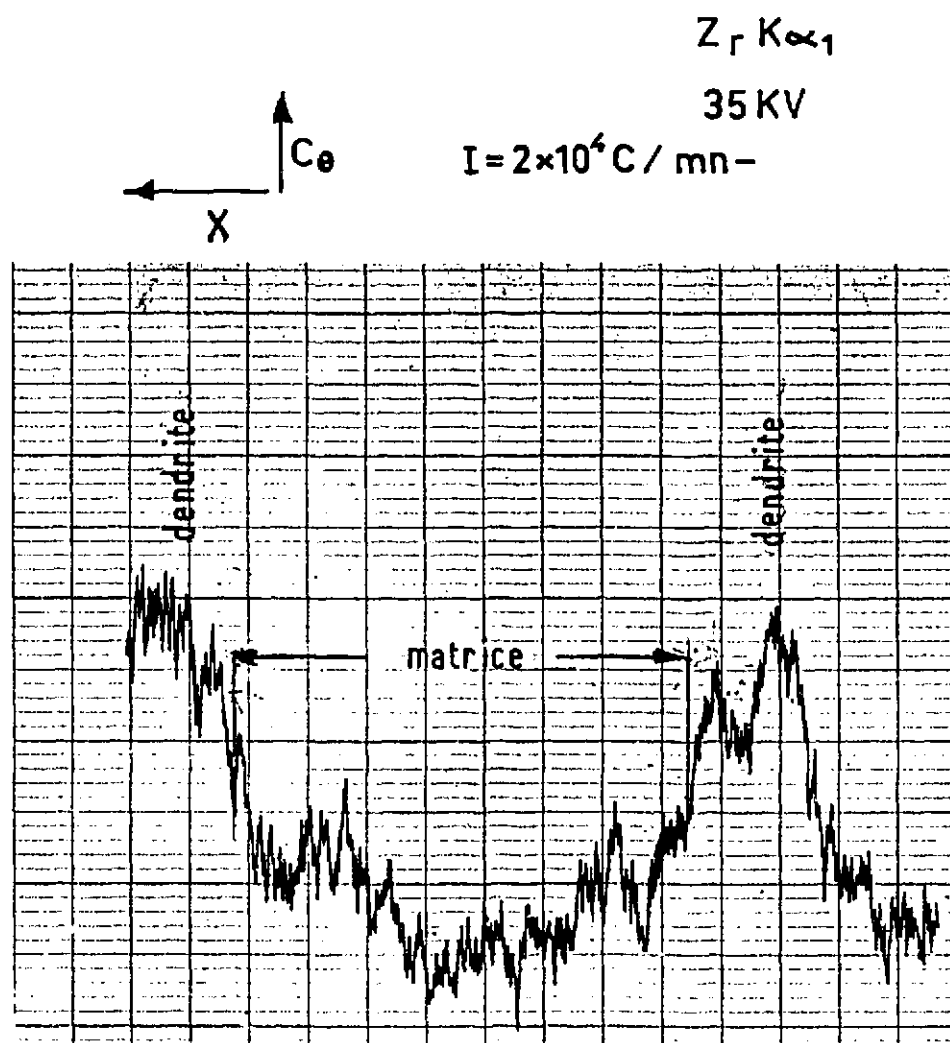
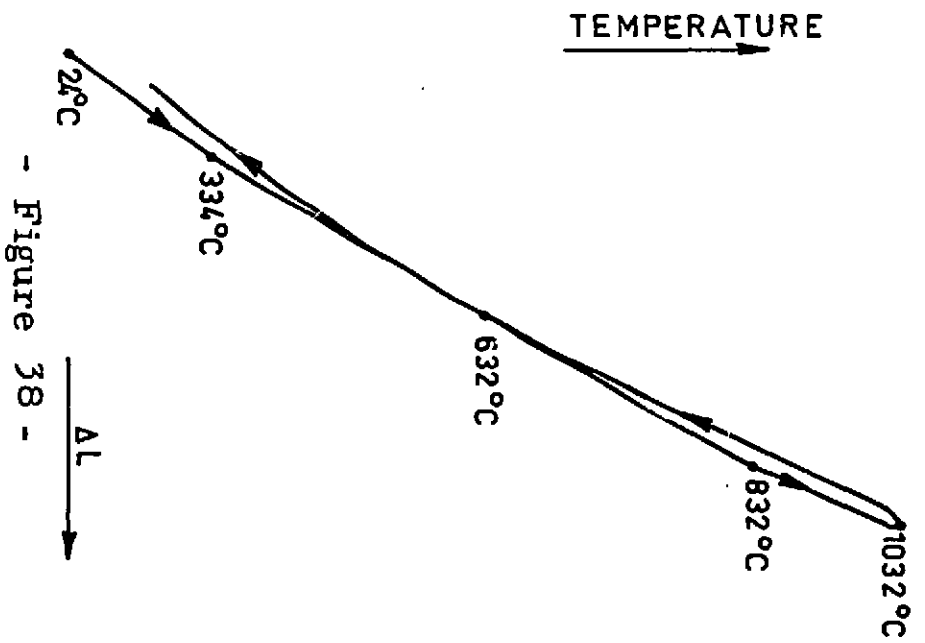


Fig:36 Paramètres cristallins de composés $(UZr)C$, série II

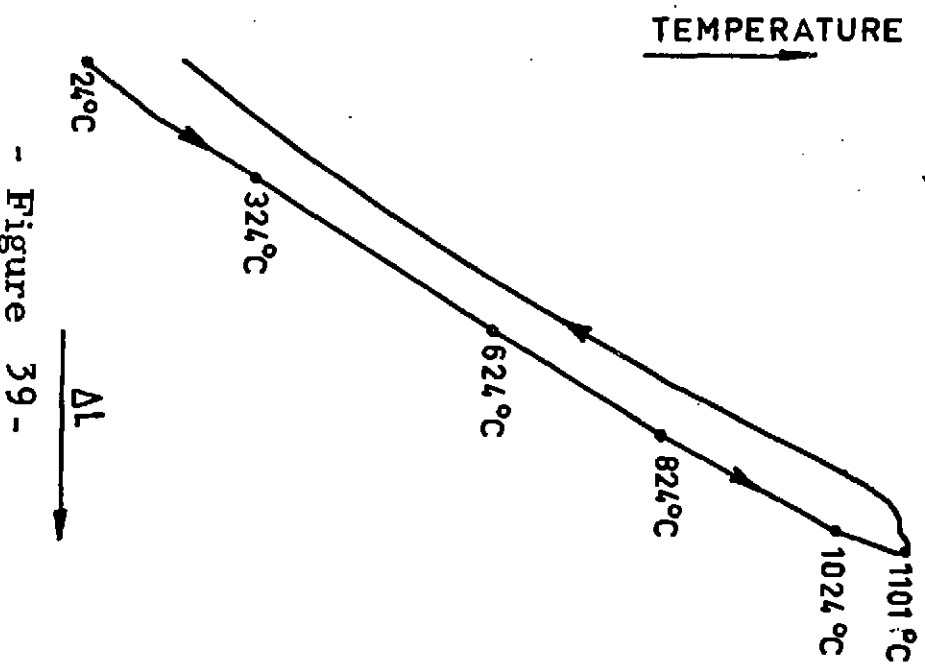


- Figure 37 -

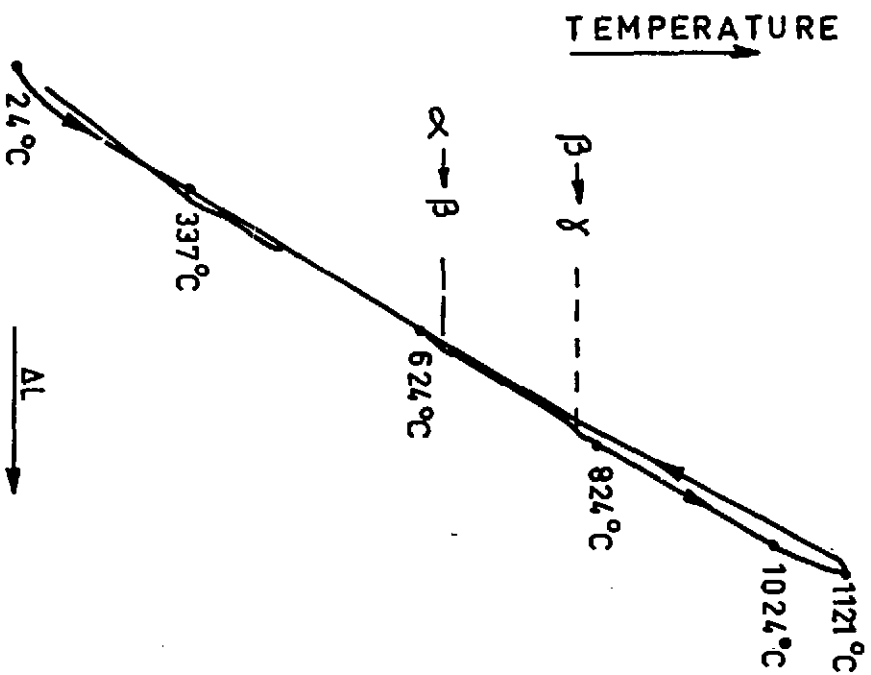
Composé $(UZr)C$ -7 - Localisation du zirconium par enregistrement de l'émission Zr $K\alpha_1$



- Figure 38 -
Courbe dilatométrique
Composé 1, 50U - 50C, at %



- Figure 39 -
Courbe dilatométrique
Composé 7, 45U - 5Zr - 50C, at %



- Figure 40 -
Courbe dilatométrique
Composé 12, 47U - 5Zr - 48C, at %

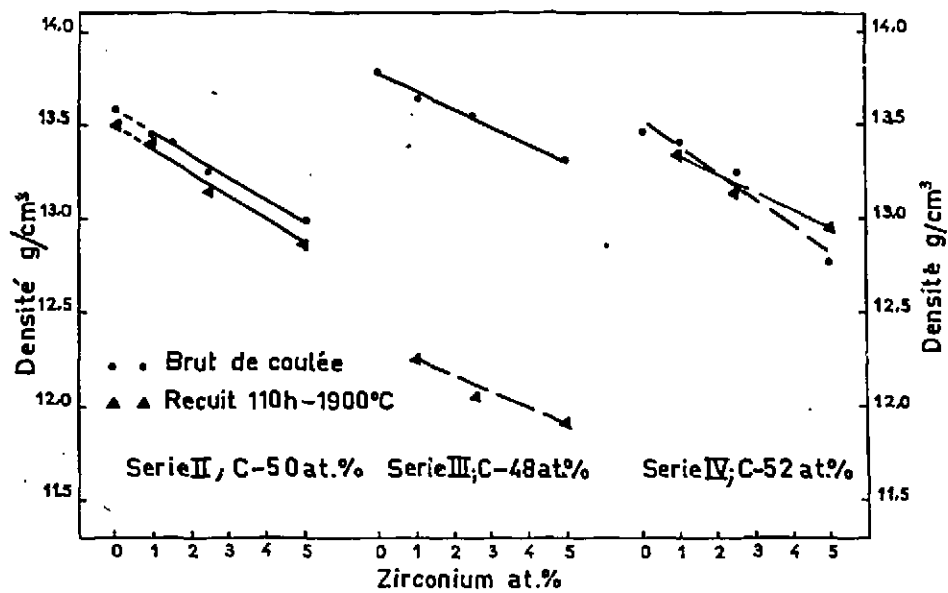


Fig. 41 Densité des composés (UZr)C

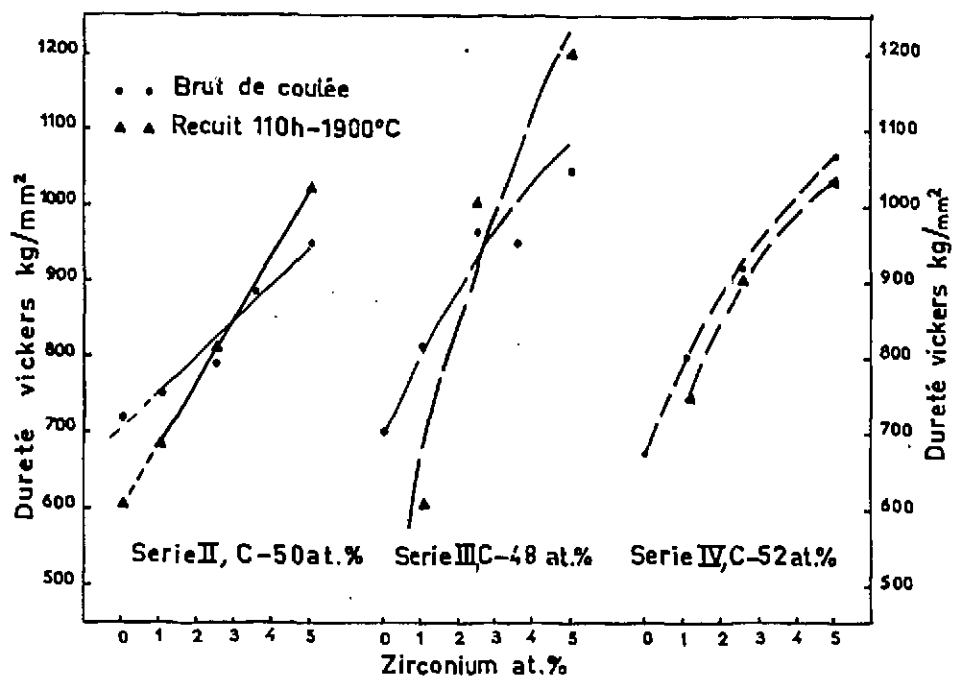


Fig. 42 Dureté de composés (UZr)C

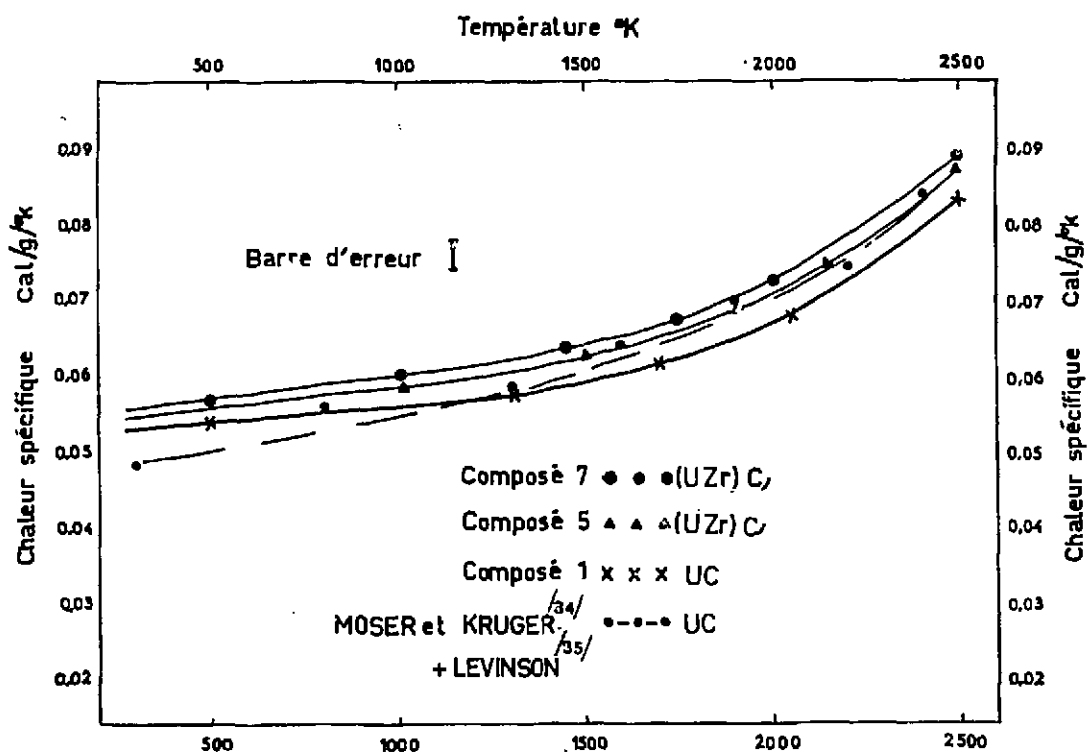
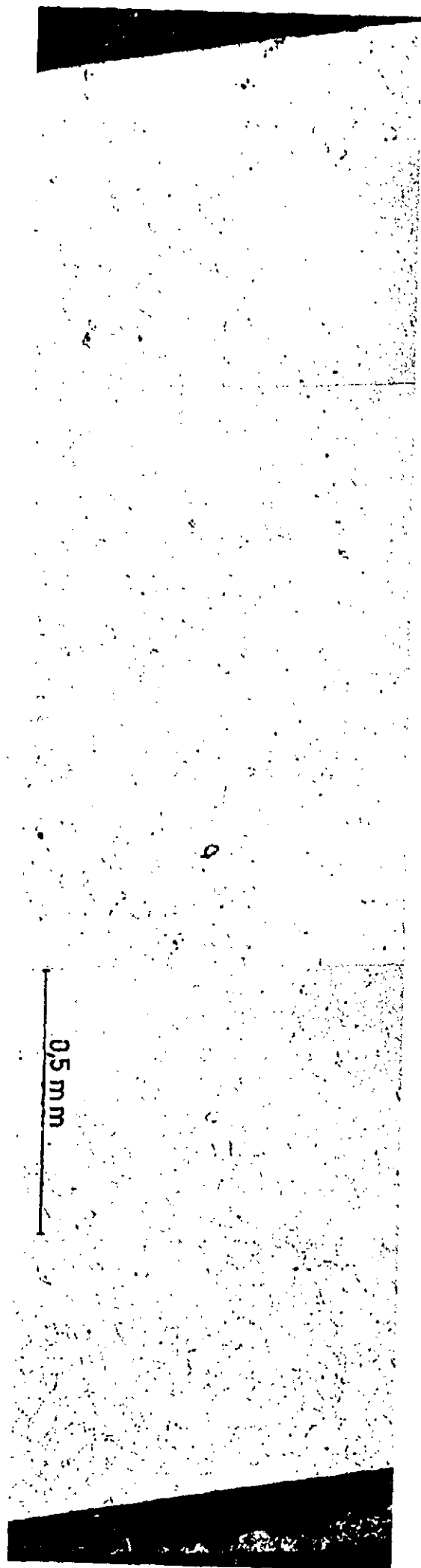
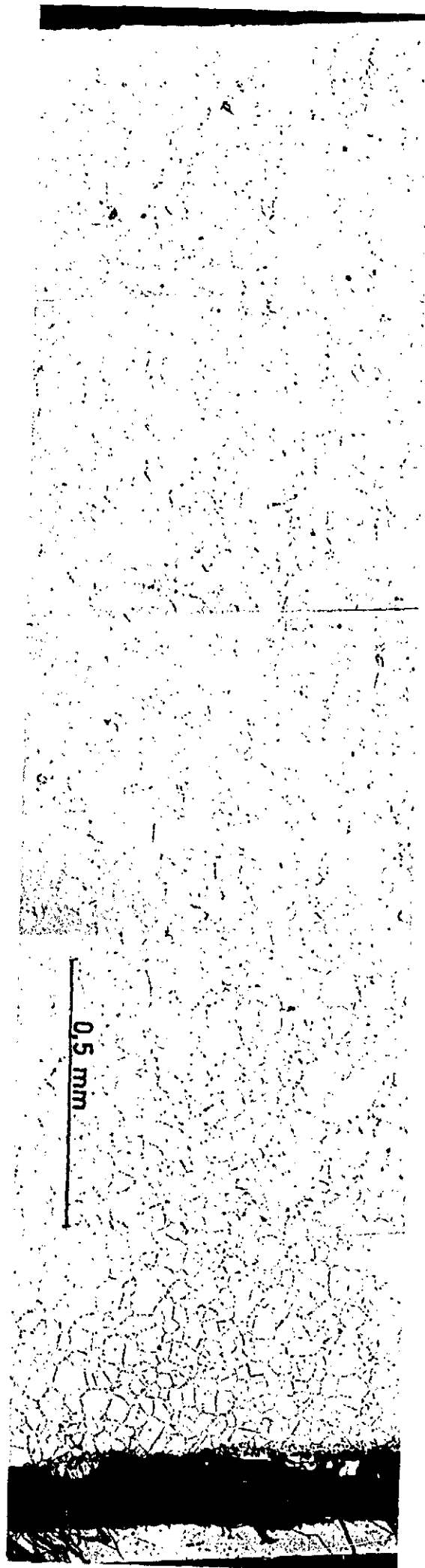


Fig. 43 Chaleur spécifique de composés (UZr)C en fonction de la température



Couple- 2
X-18M/ (UZr) C-7



Couple-1
X-18M/ UC

- Figure 44 -

Précipités dans l'acier X-18M (316) après traitement de diffusion à 925 °C pendant 500 h au contact des composés UC et (UZr) C-7

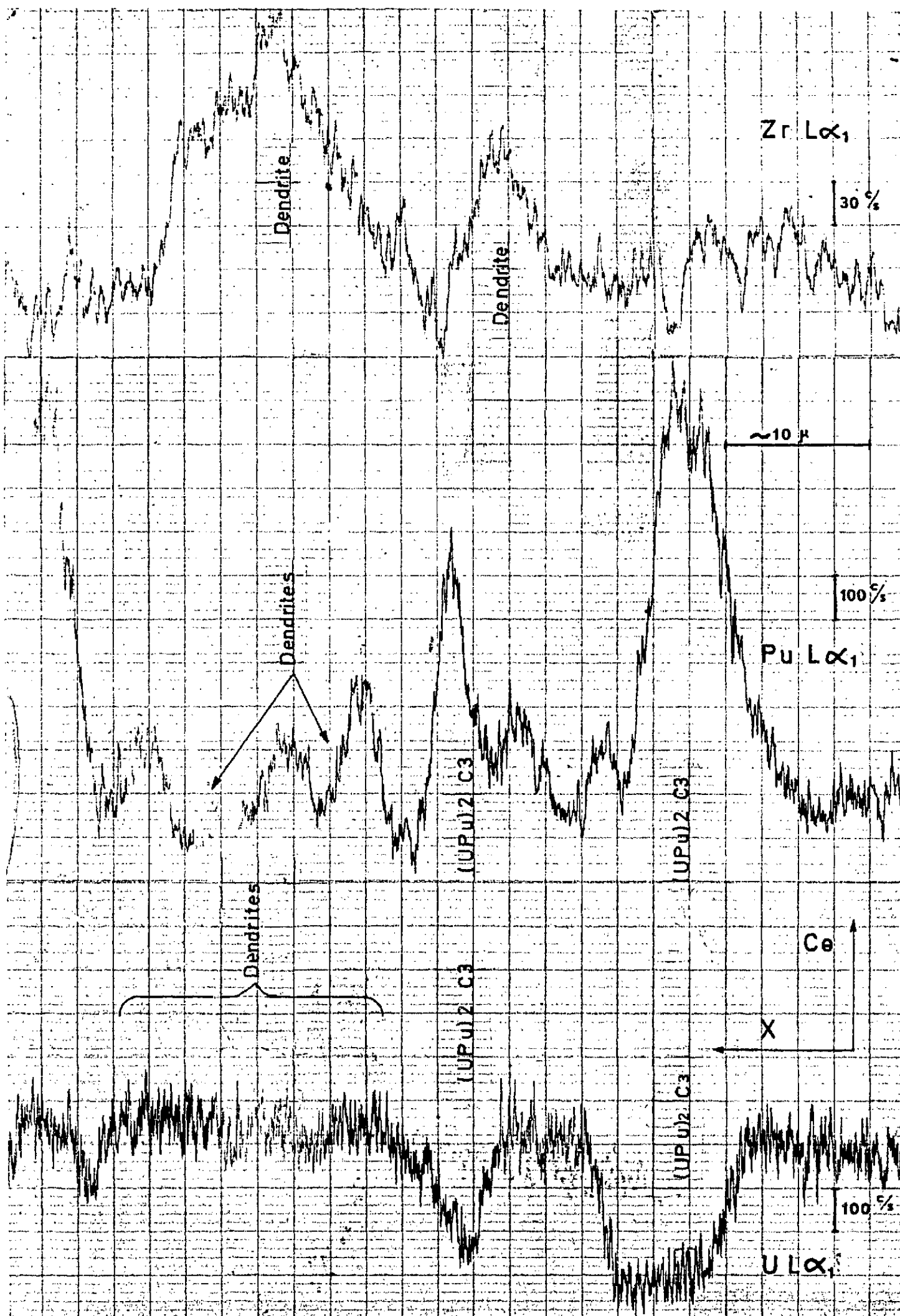


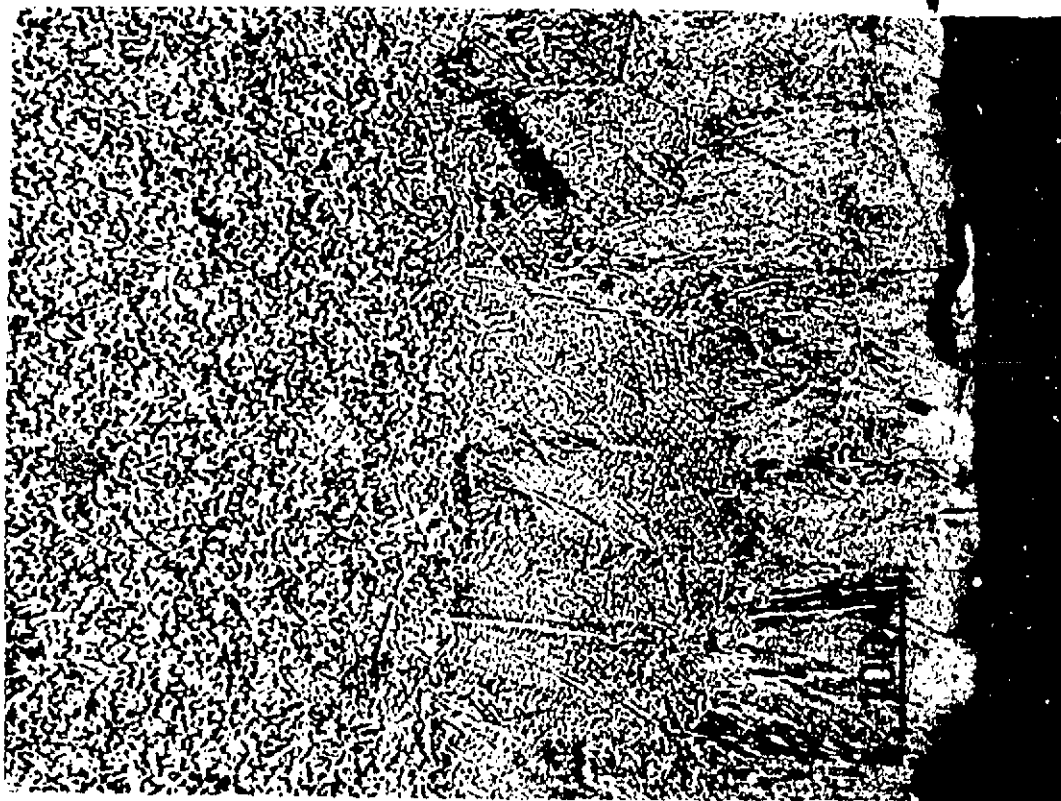
FIGURE 45

COMPOSÉ (U, Pu, Zr)C-2

Localisation du Zirconium, du Plutonium et de l'Uranium par enregistrement de l'émission Zr, Pu et U, $L\alpha_1$

← Vers le centre

Bord du lingot



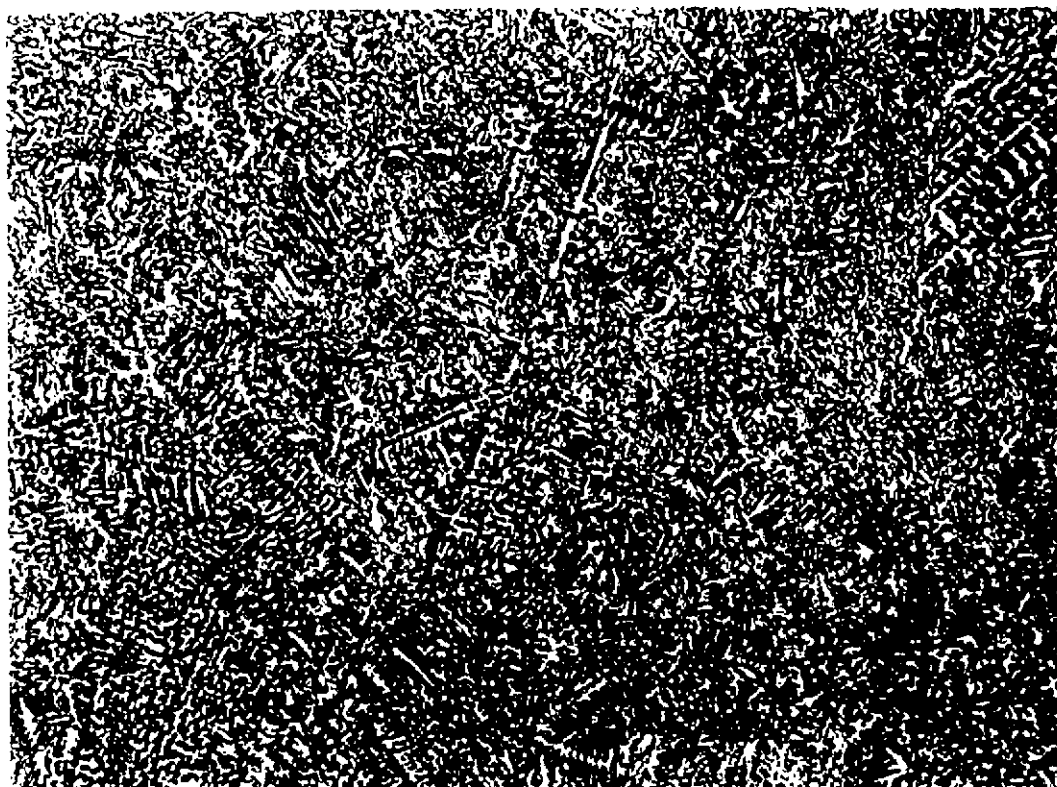
- Figure 46 -

X 150

Composé (U, Pu, Zr) C - 2

38,0 U, 9,5 Pu - 3 Zr - 49,5 C at. %

Brut de coulée



- Figure 47 -

X 150

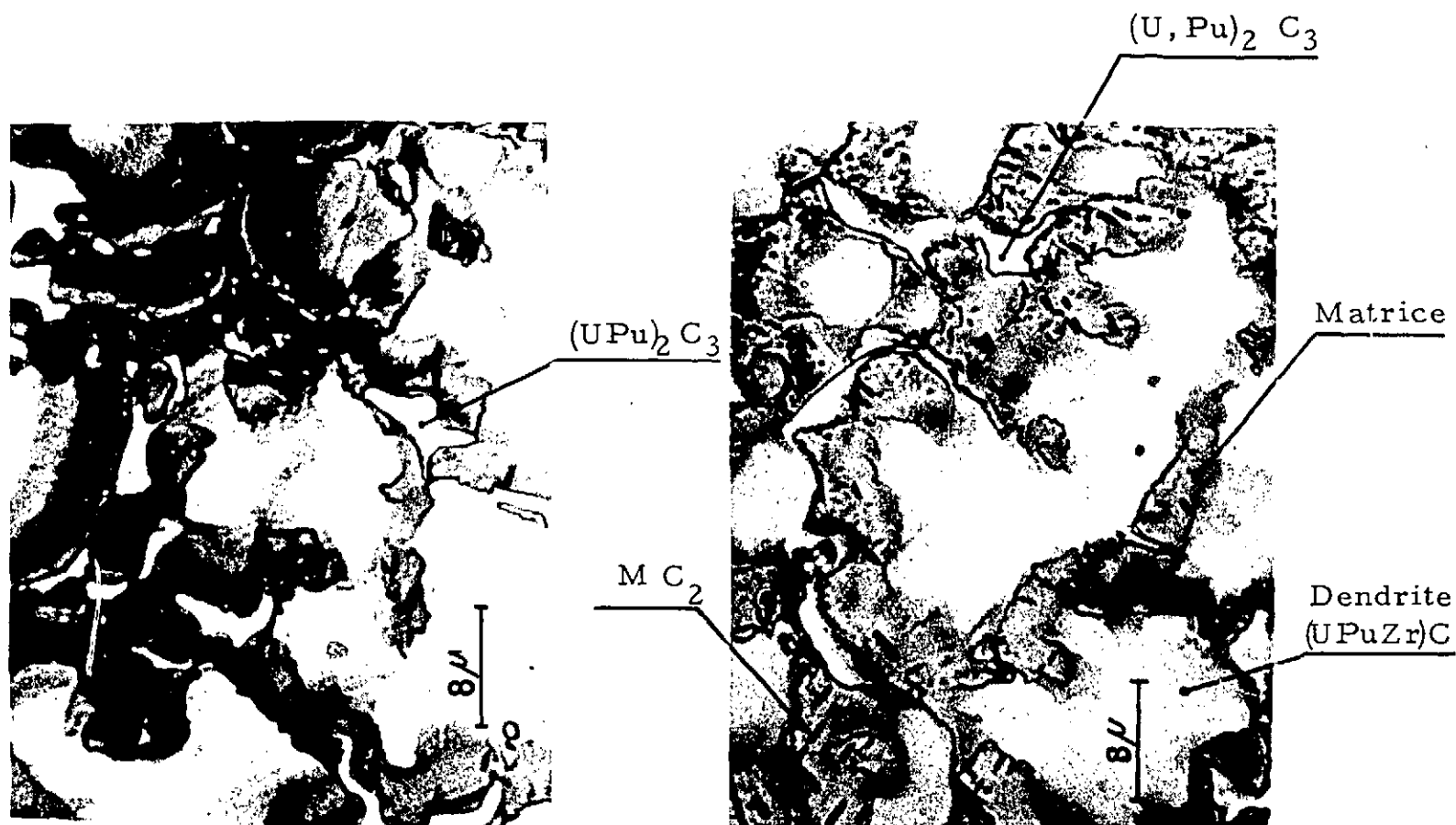
Composé (U, Pu, Zr) C - 2

38,0 U - 9,5 Pu - 3 Zr - 49,5 C at. %

Brut de coulée

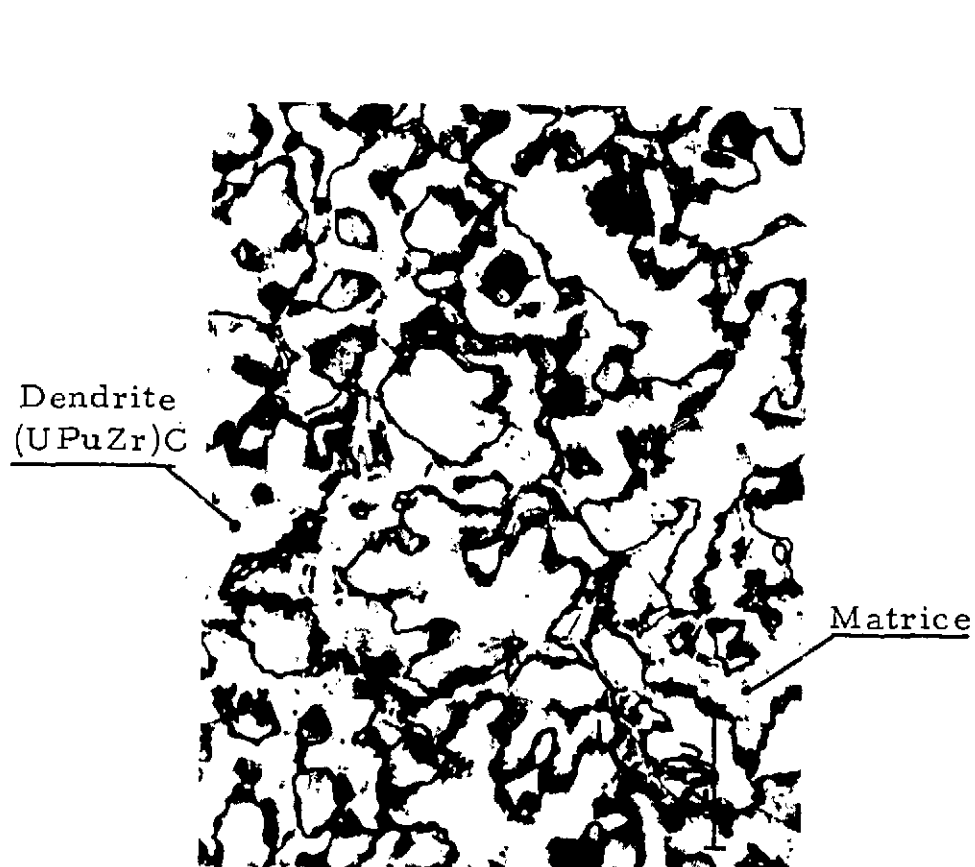


- Figure 48- X 800
Composé (U, Pu, Zr) C - 2
38,0 U - 9,5 Pu - 3 Zr - 49,5 C at. %
Brut de coulée

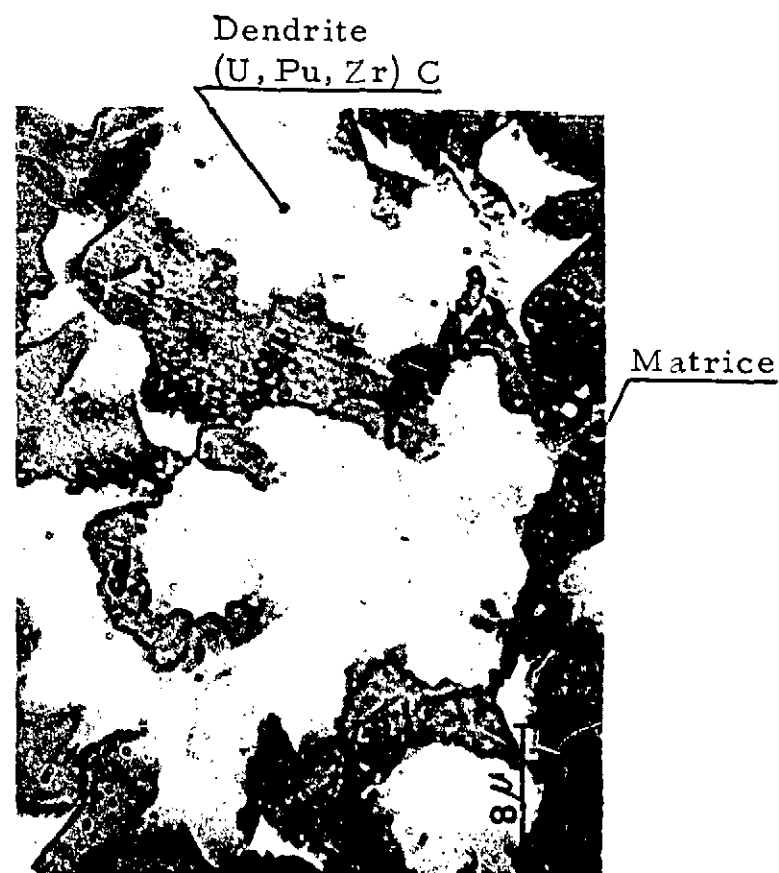


- Figure 49- X 2000
Composé (U, Pu, Zr) C - 2
38,0 U - 9,5 Pu - 3 Zr - 49,5 C at. %
Brut de coulée

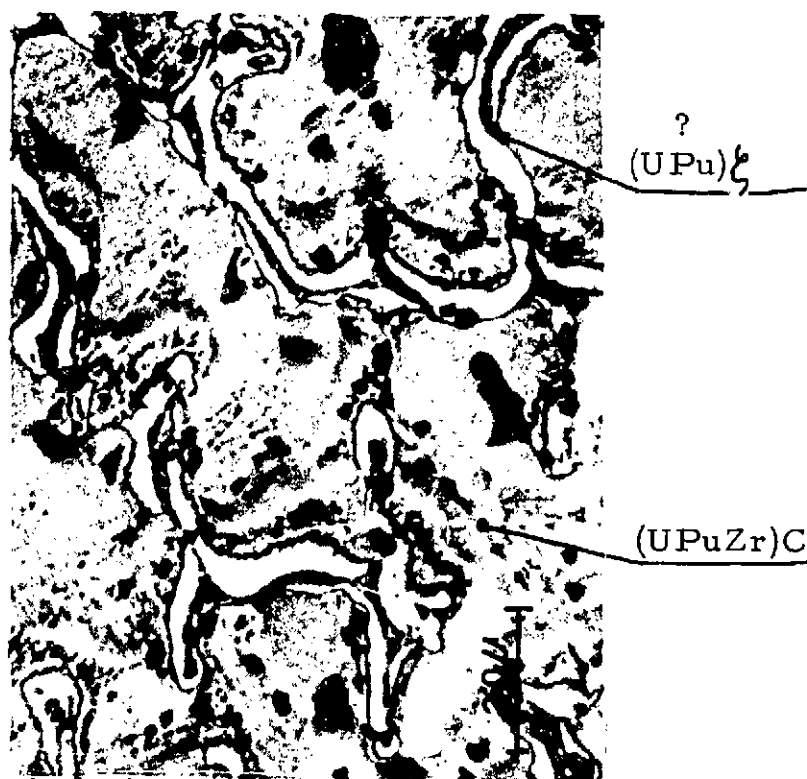
- Figure 50- X 2000
Composé (UPuZr) C - 2
38,0 U - 9,5 Pu - 3 Zr - 49,5 C at. %
Brut de coulée



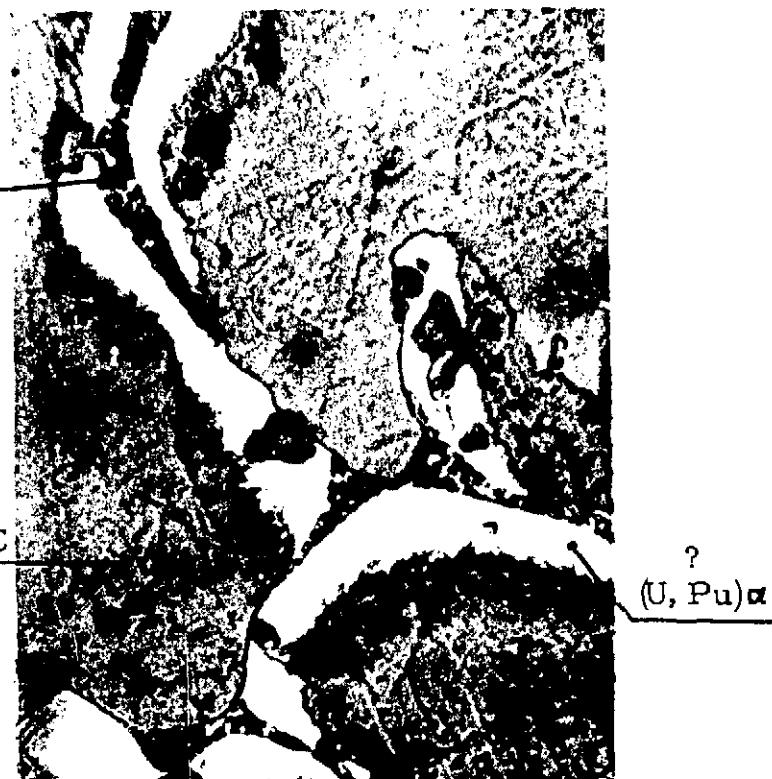
- Figure 51- X 800
Composé (UPuZr) C - 4
38,4 U - 9,6 Pu - 3 Zr - 49,0 Cat. %
Brut de coulée



- Figure 52- X 2000
Composé (U Pu Zr) C - 4
38,4 U - 9,6 Pu - 3 Zr - 49,0 Cat. %
Brut de coulée



- Figure 53- X 800
Composé (U Pu Zr) C - 5
39,2 U - 9,8 Pu - 3 Zr - 48 Cat. %
Brut de coulée



- Figure 54 - X 2000
Composé (U Pu Zr) C - 5
39,2 U - 9,8 Pu - 3 Zr - 48 Cat. %
Brut de coulée

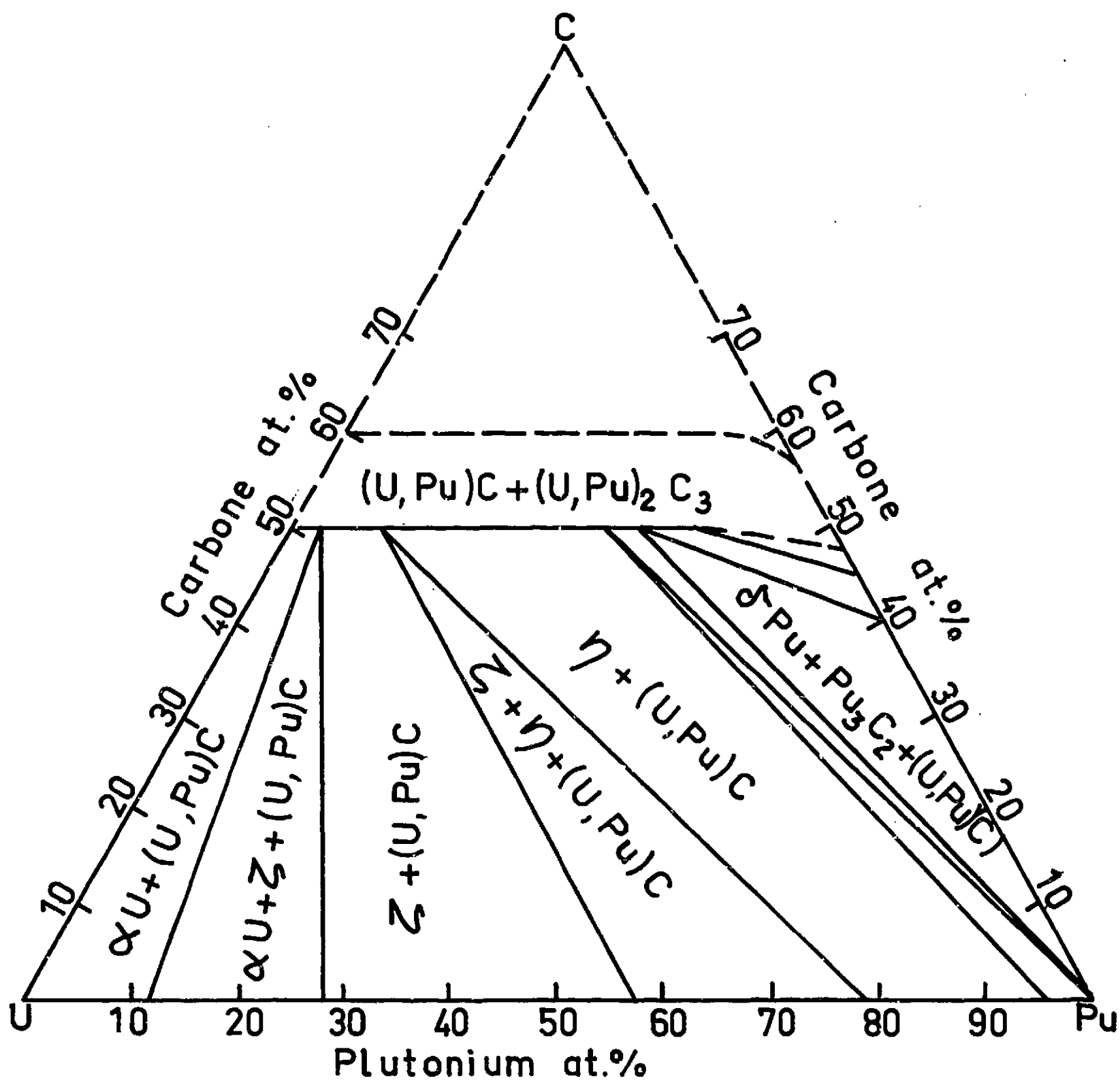
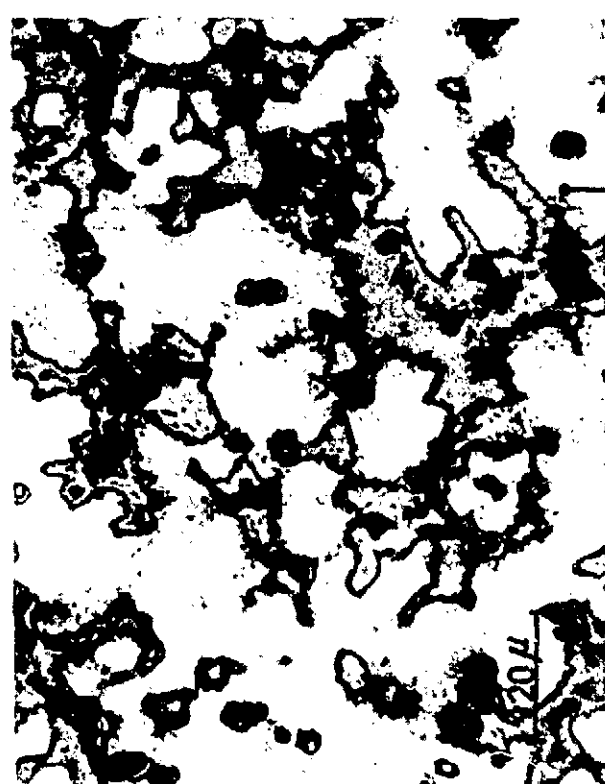


Fig. 55

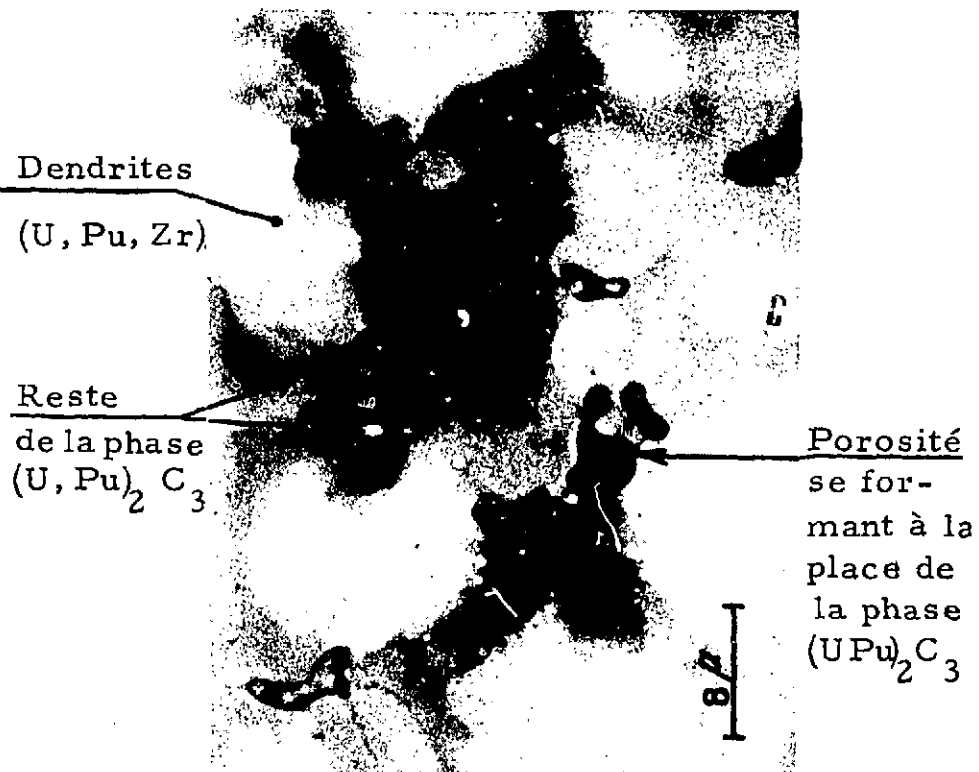
Section isotherme à 400°C du système U-Pu-C, de 0 à 50 at. % de carbone [42]



- Figure 56 - X 1500
 Composé (U, Pu, Zr)C - 2
 38,0 U - 9,5 Pu - 3 Zr - 49,5 C at %
 Recuit 3 h. - 1800° C
 Porosités se formant à la place de la phase (UPu)₂ C₃

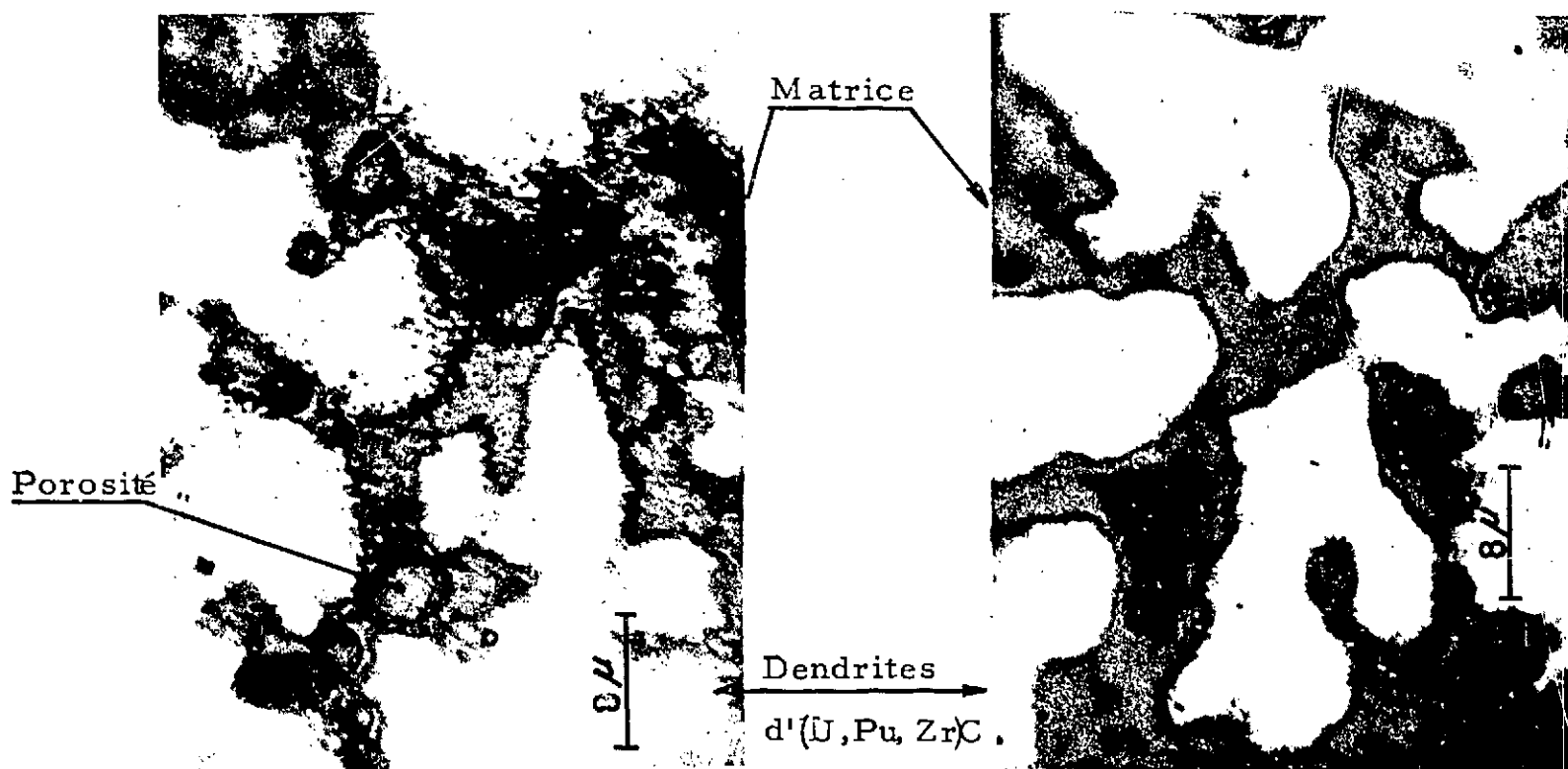


- Figure 57 - X 800
 Composé (UPuZr)C - 2
 38,4 U - 9,6 Pu - 3 Zr - 49,0 C at %
 Recuit 1 h. - 2000° C.



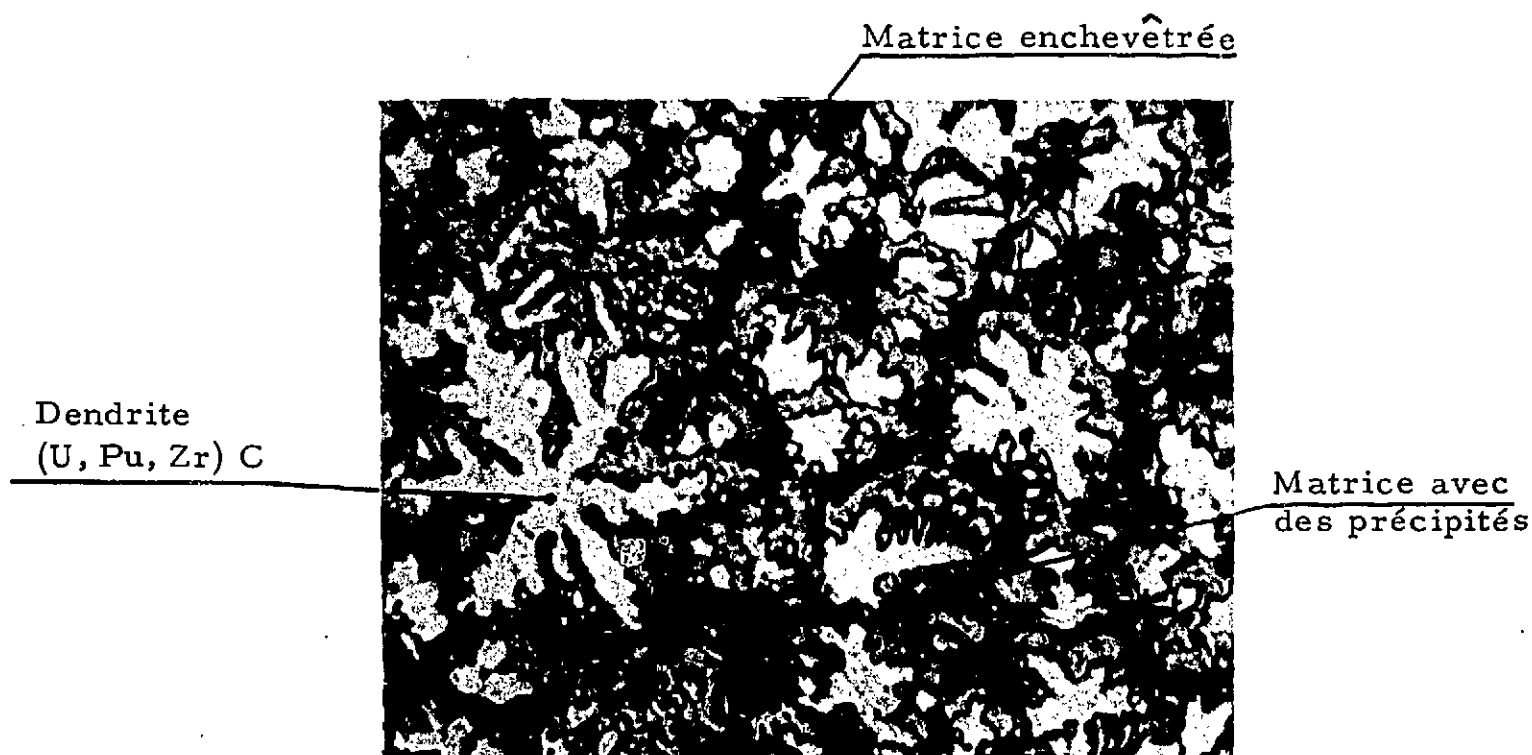
- Figure 58 - X 2000
 Composé (UPuZr) C - 4
 38,4 U - 9,6 Pu - 3 Zr - 49,0 C at %
 Recuit 1 h. - 2000° C

Porosités se formant à la place de la phase $(U, Pu)_2 C_3$



- Figure 59 - X 2000
Composé $(UPuZr)C - 2$
38,0U - 9,5Pu - 3Zr - 49,5C at %
Recuit 1 h. - 2200° C.

- Figure 60 - X 2000
Composé $(UPuZr)C - 4$
38,4 U - 9,6Pu - 3Zr - 49,0 C at %
Recuit 1 h. - 2200° C.



- Figure 61 - X 800
Composé $(U, Pu, Zr) C - 4$
38,4 U - 9,6 Pu - 3 Zr - 49,0 C, at %
Chauffage instantané jusqu'au point de fusion et trempé

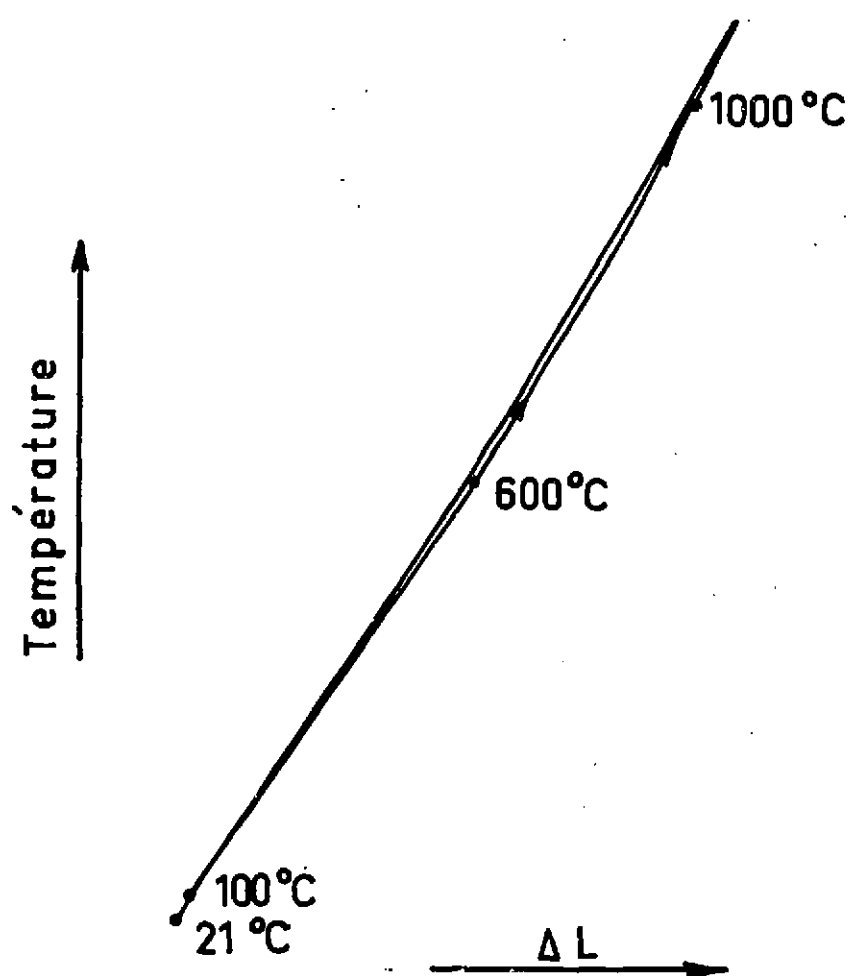


FIGURE. 62
 COURBE DILATOMÉTRIQUE
 Composé-4; 38U-9,5Pu-3Zr-49C at%

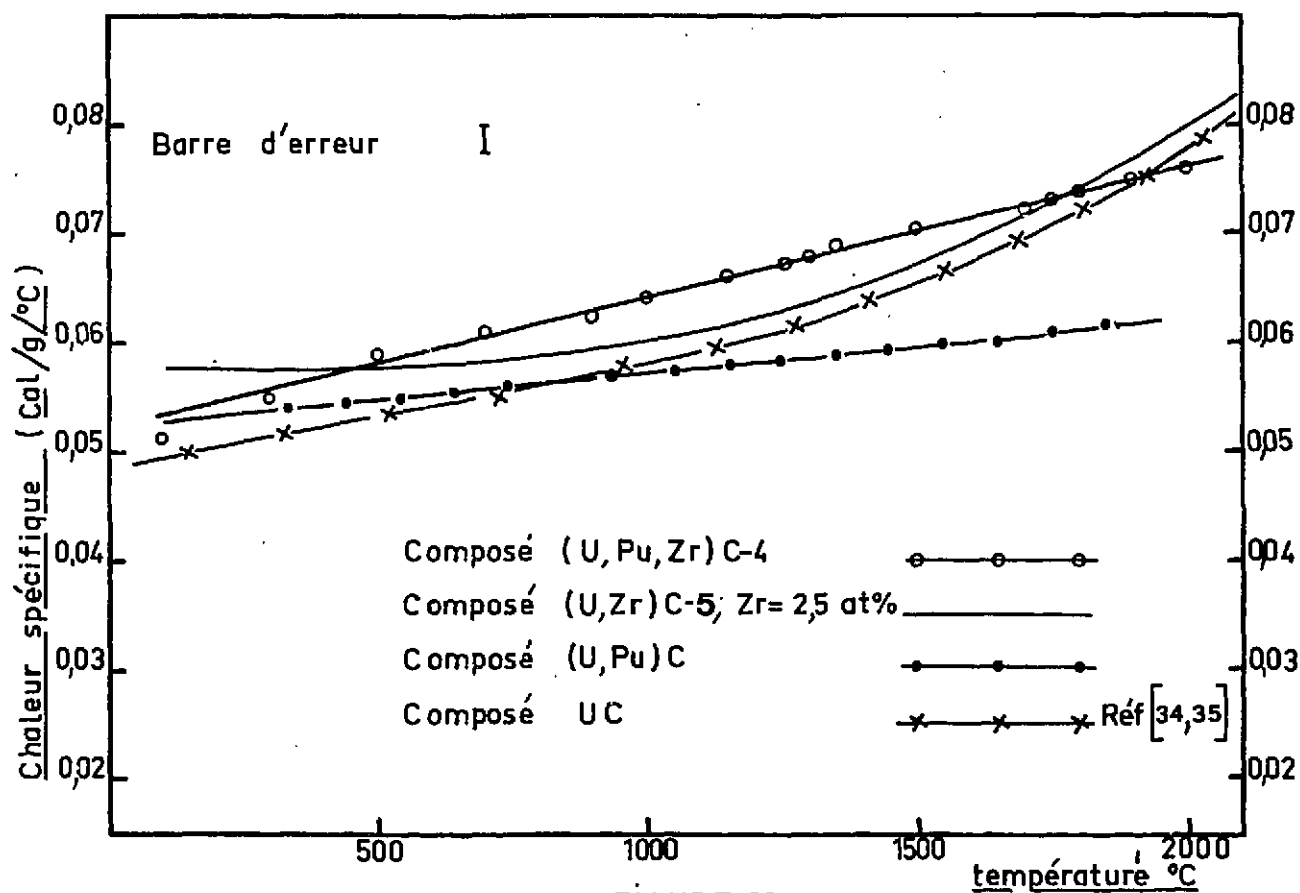


FIGURE. 63
 CHALEUR SPÉCIFIQUE DES COMPOSÉS (U,Pu,Zr)C ET (U,Zr)C
 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

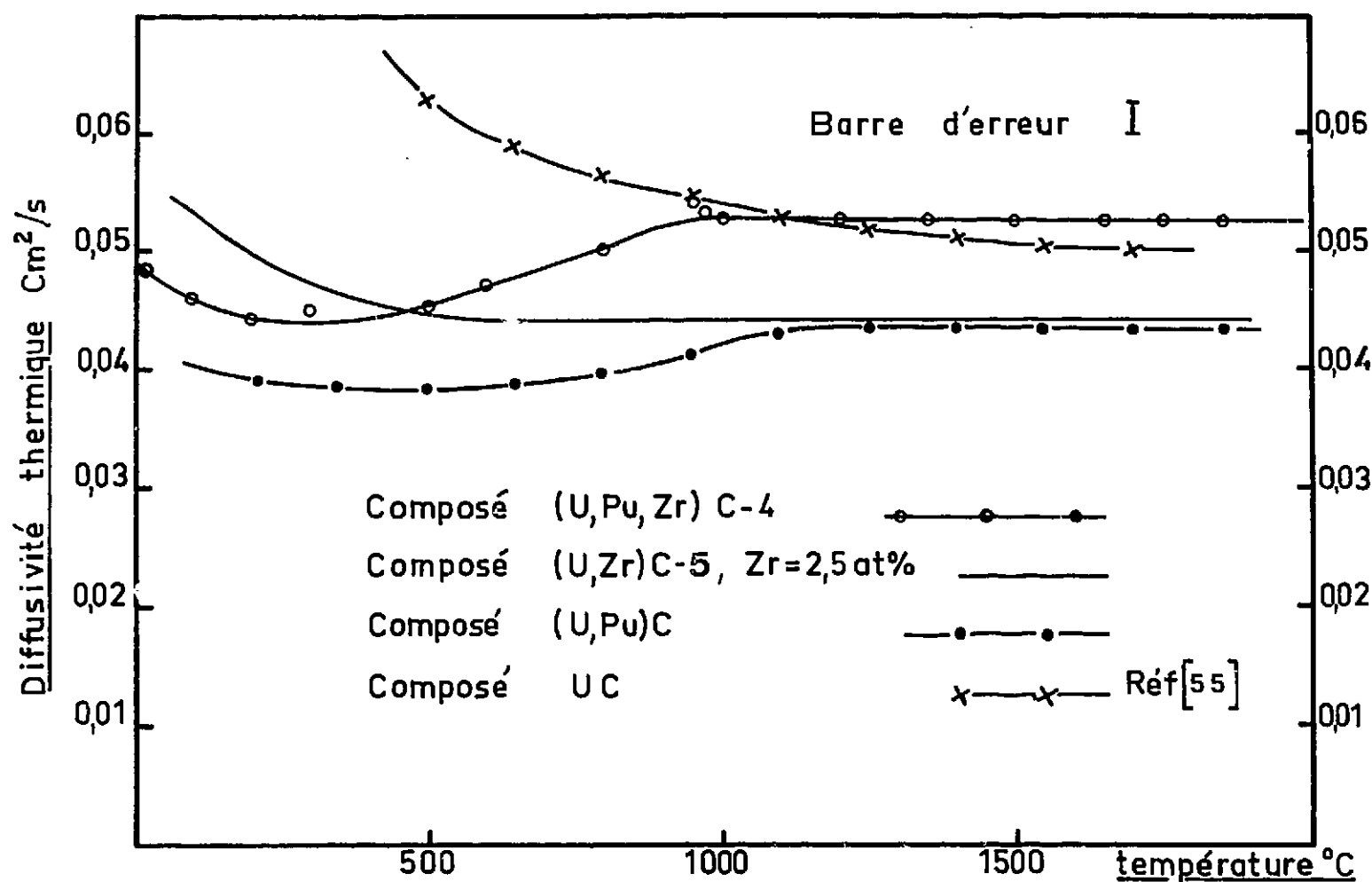


FIGURE.64

DIFFUSIVITÉ THERMIQUE DES COMPOSÉS (U,Pu,Zr)C-4
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

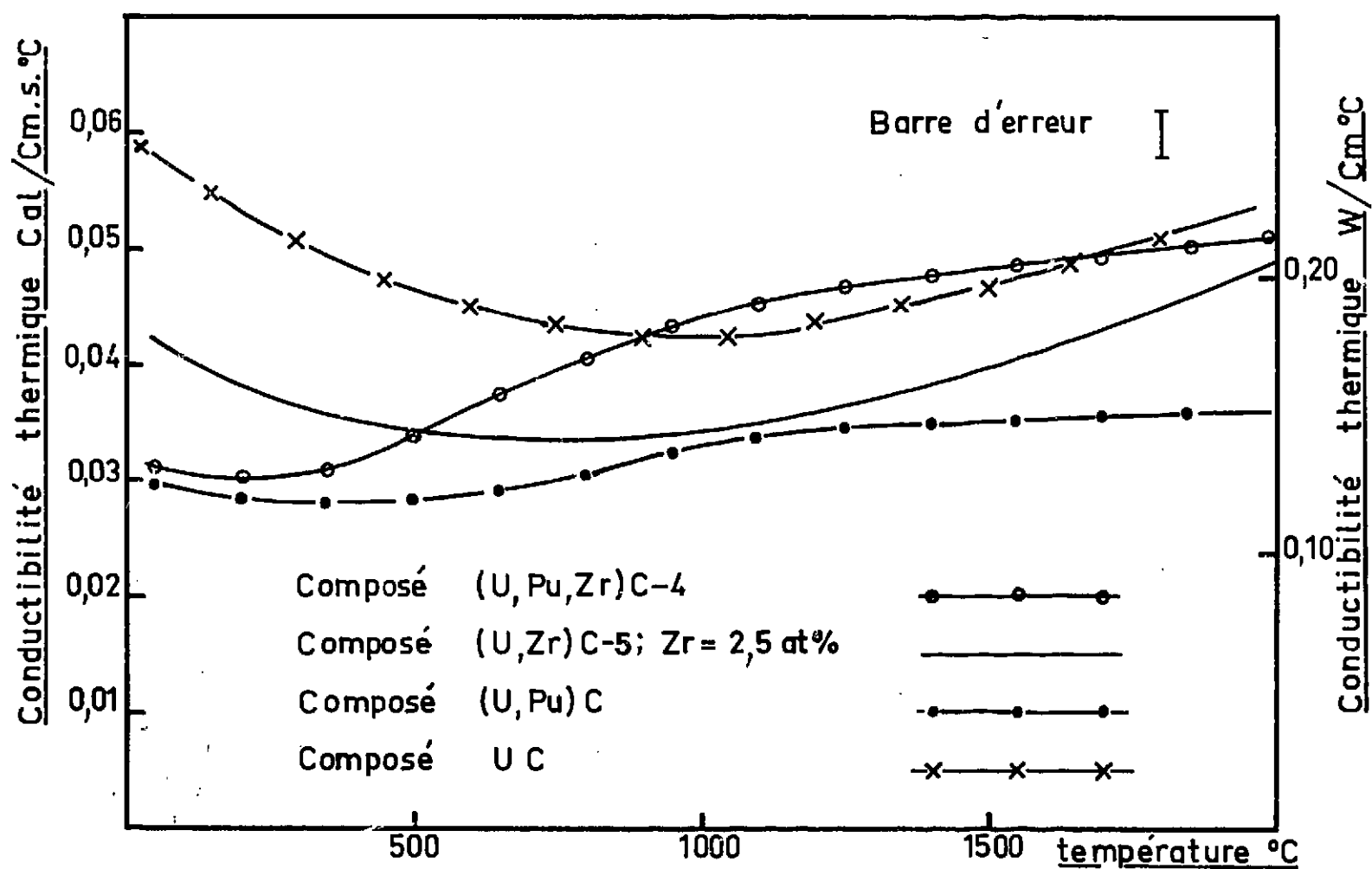
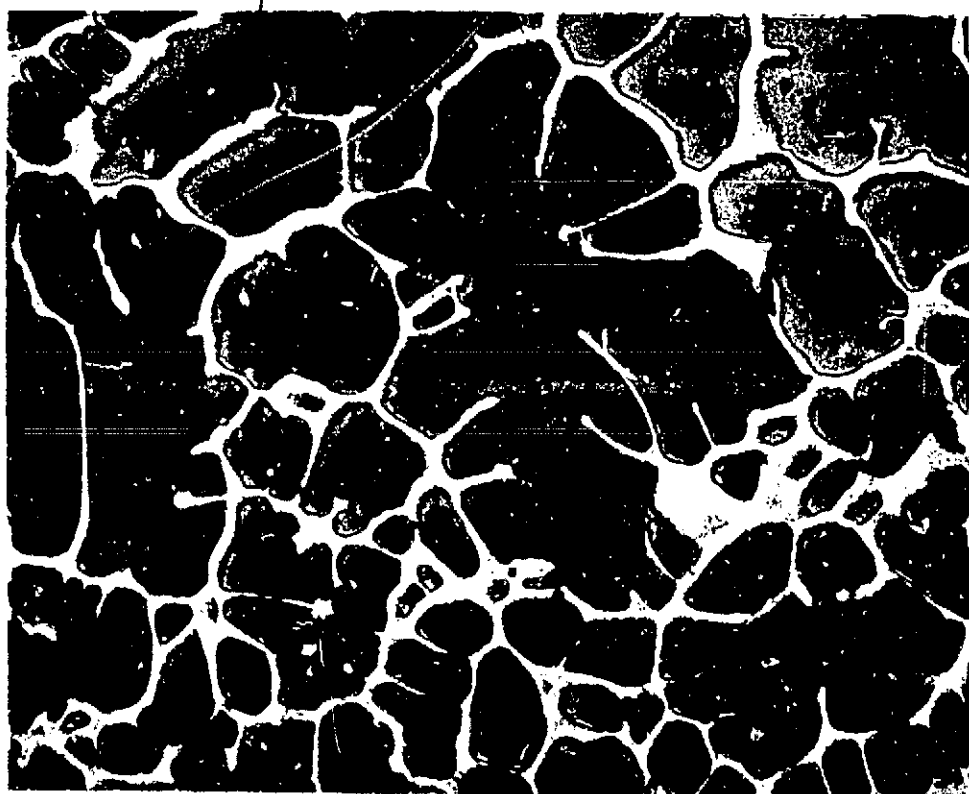


FIGURE.66

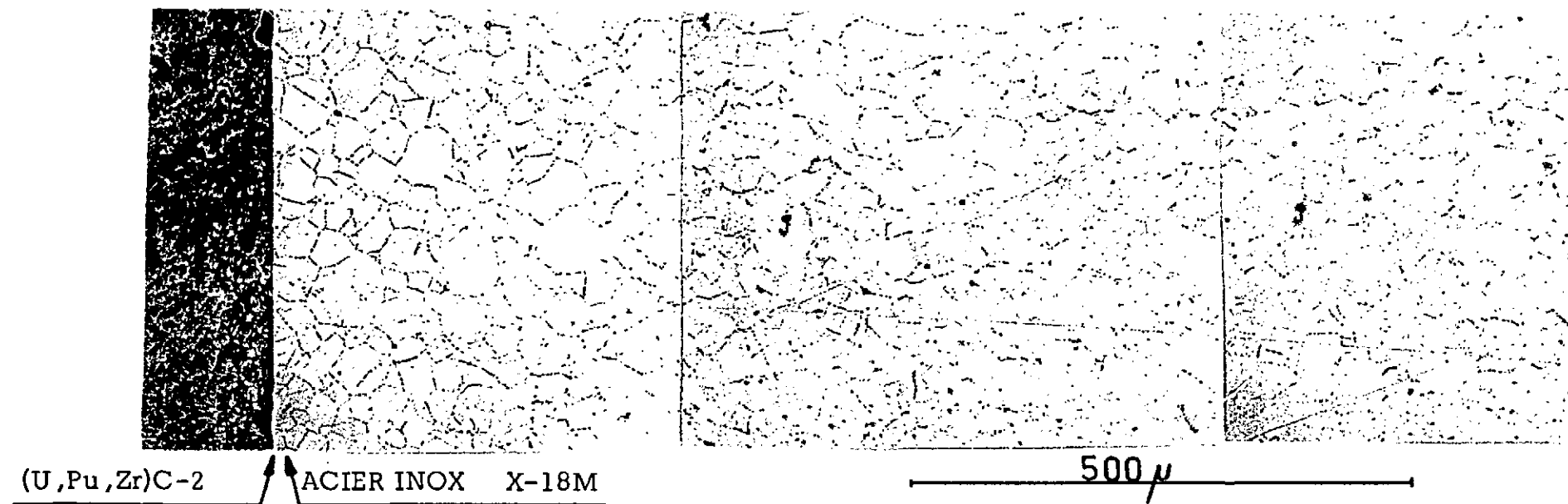
CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES COMPOSÉS
(U,Pu,Zr)C-4 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Réseau continu
riche en Pu /39/



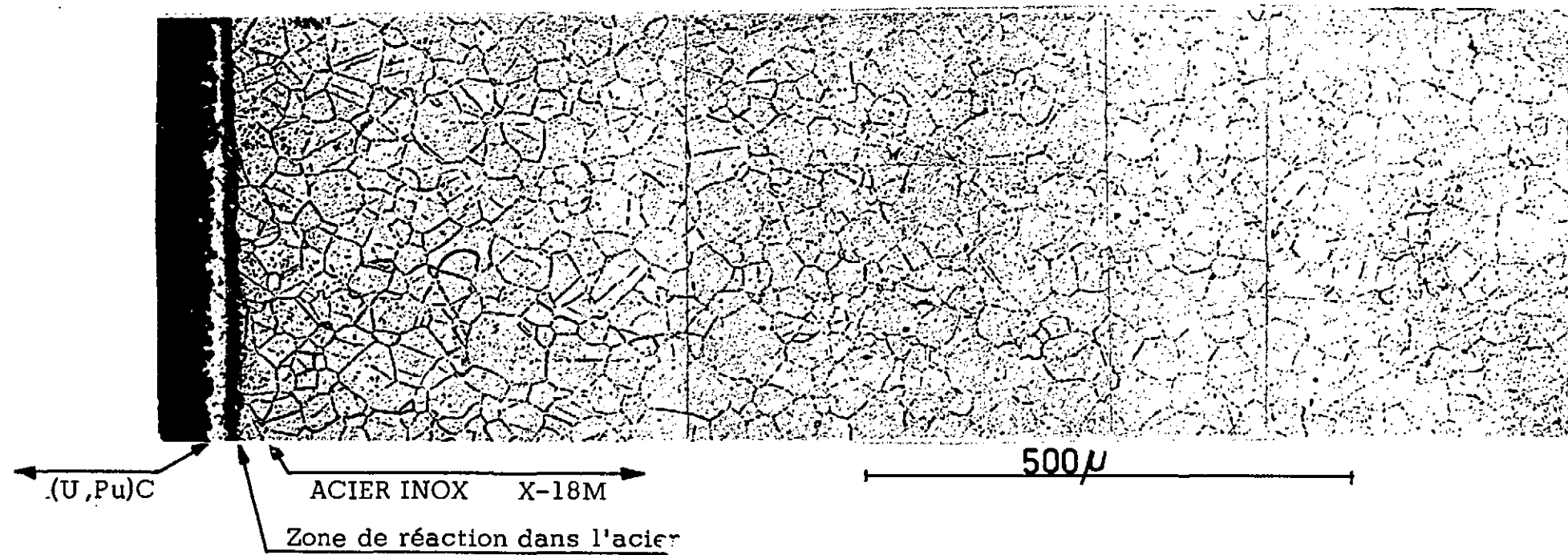
Dendrites
riches en U /39/

- Figure 65 - X 700
composé (U,Pu)C
40,45 U - 10,10 Pu - 49,45 C at. %
Brut de coulée



-Figure 67 -

Précipités dans l'acier X - 18 M = 316 après traitement de diffusion à $925^{\circ}C$ pendant 500 heures au contact du composé $(U,Pu,Zr)C-2$.



- Figure 68 -

Précipités dans l'acier X - 18 M = 316 après traitement de diffusion à $925^{\circ}C$ pendant 500 heures au contact du composé $(U,Pu)C$.

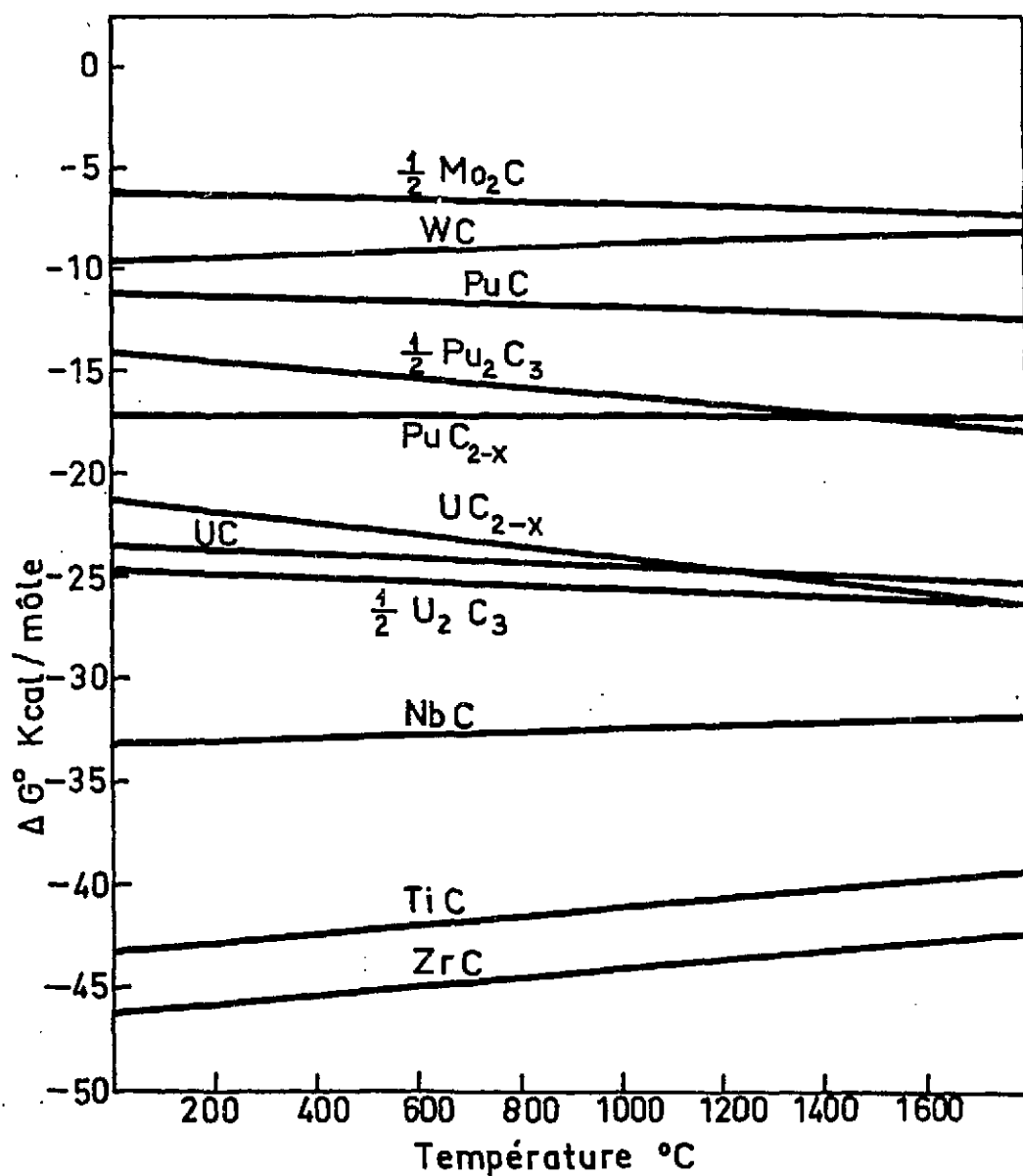


Fig. 69

Energie libre de quelques carbures en fonction de la température [63], (rapporté à un atome métallique).

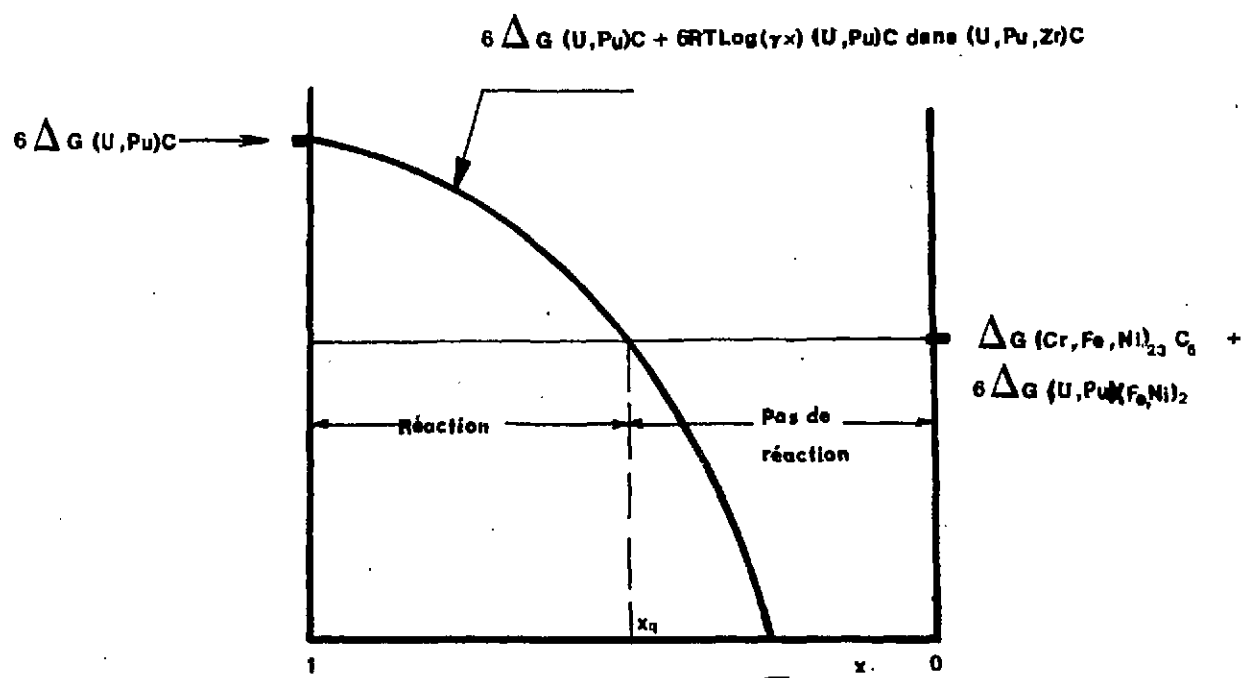
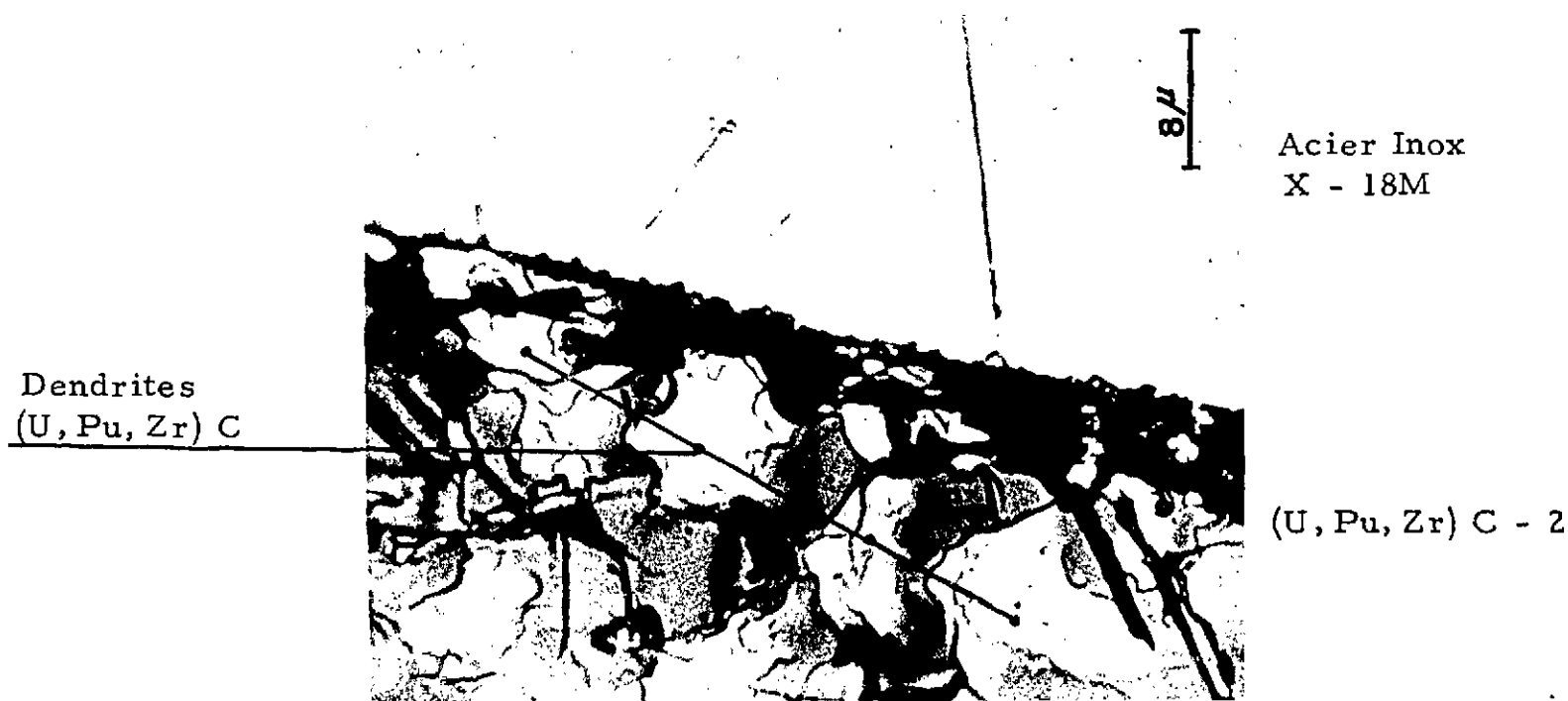


FIGURE 70

Représentation schématisée de conditions de réaction entre (U,Pu)C dans $[(U,Pu)_x Zr_{1-x}]C$ avec l'acier inoxydable en fonction de x .



- Figure 71- X 2000



- Figure 72- X 2000

Interface de couple (UPuZr)C - 2/ X -18M après traitement de diffusion à 925° C pendant 500 heures.



Figure 73 - X 150

Poli

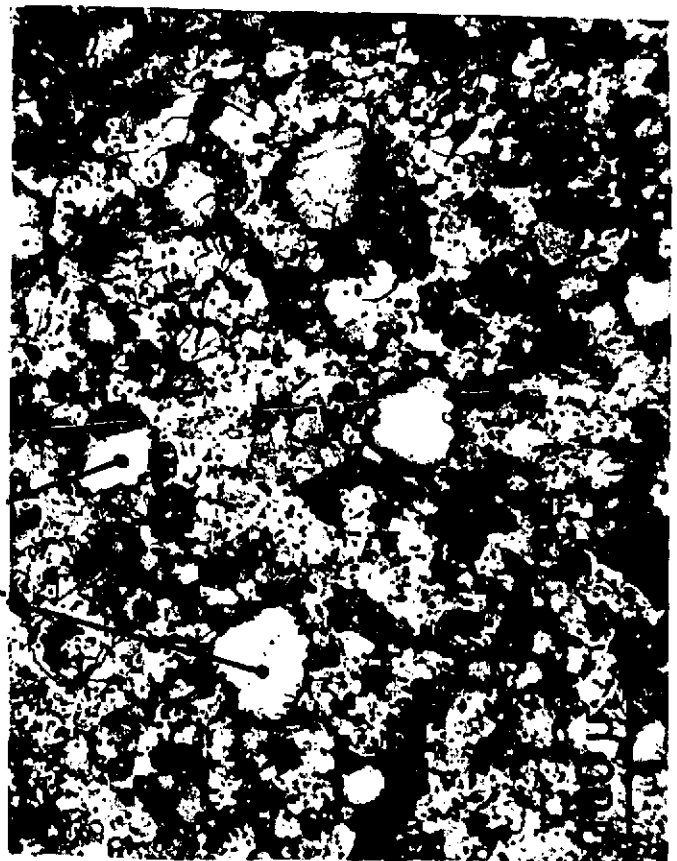


Figure 74 - X 150

Attaqué

Ilots

Composé (U,Pu,Zr)C-4, fritté

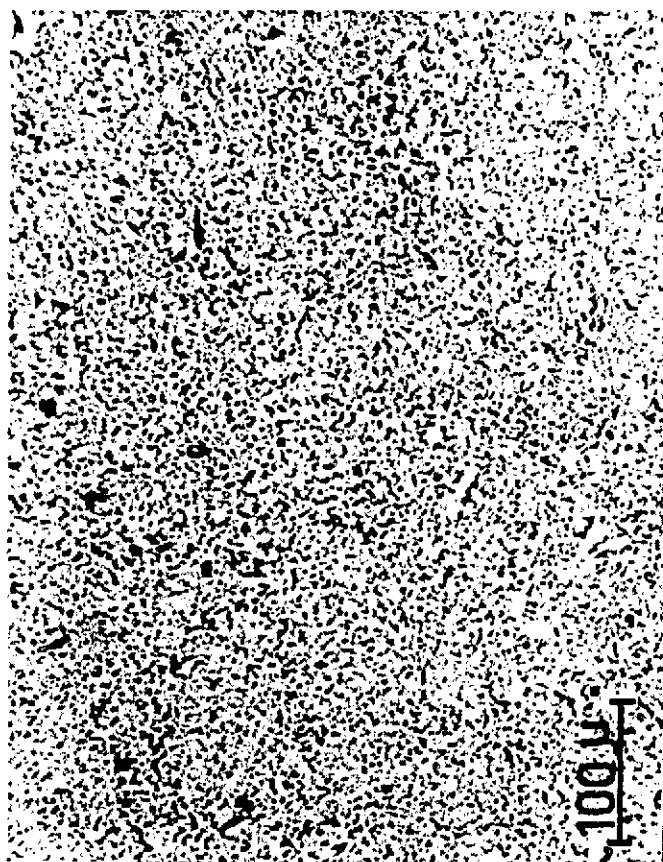


Figure 75 - X 150

Poli

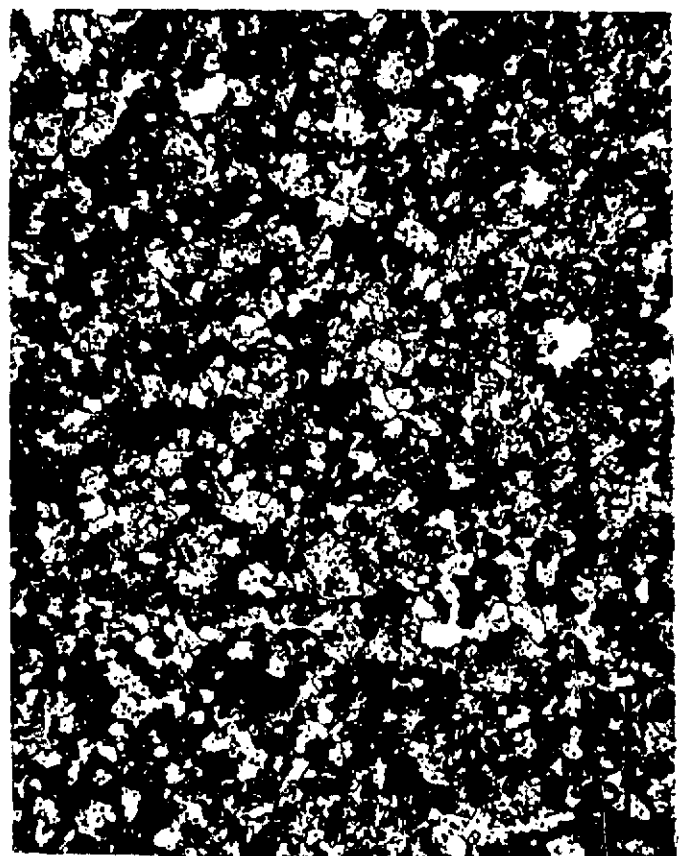


Figure 76 - X 150

Attaqué

Composé (U,Pu,Zr)C-4, "doublement fritté"

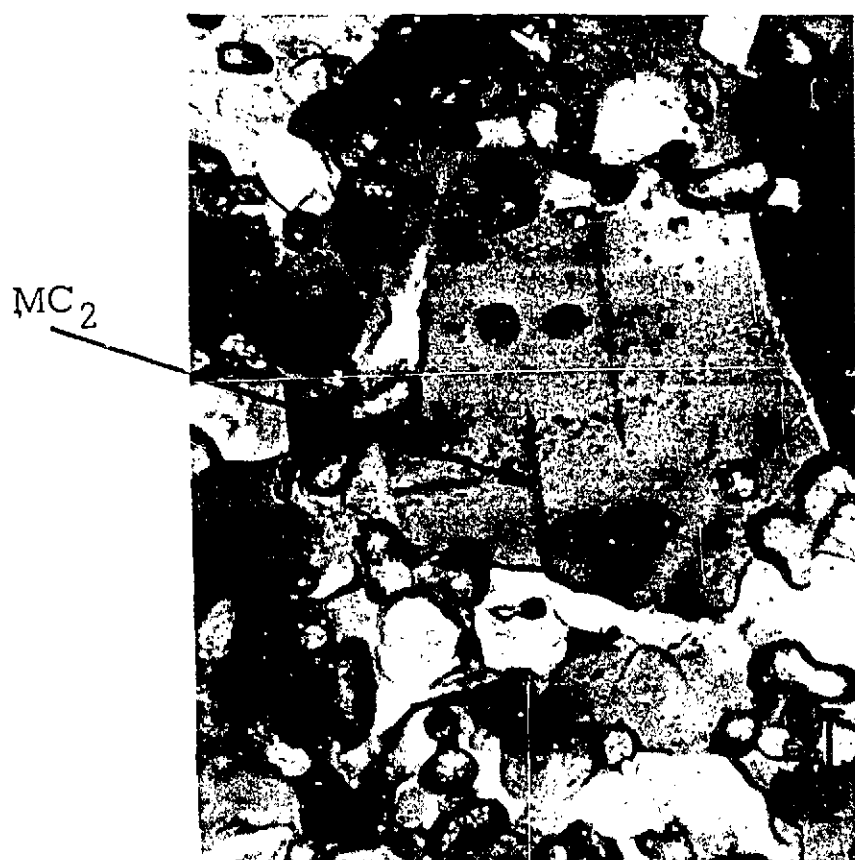


Figure 77 - X 2000

Composé (U,Pu,Zr)C-4 , fritté

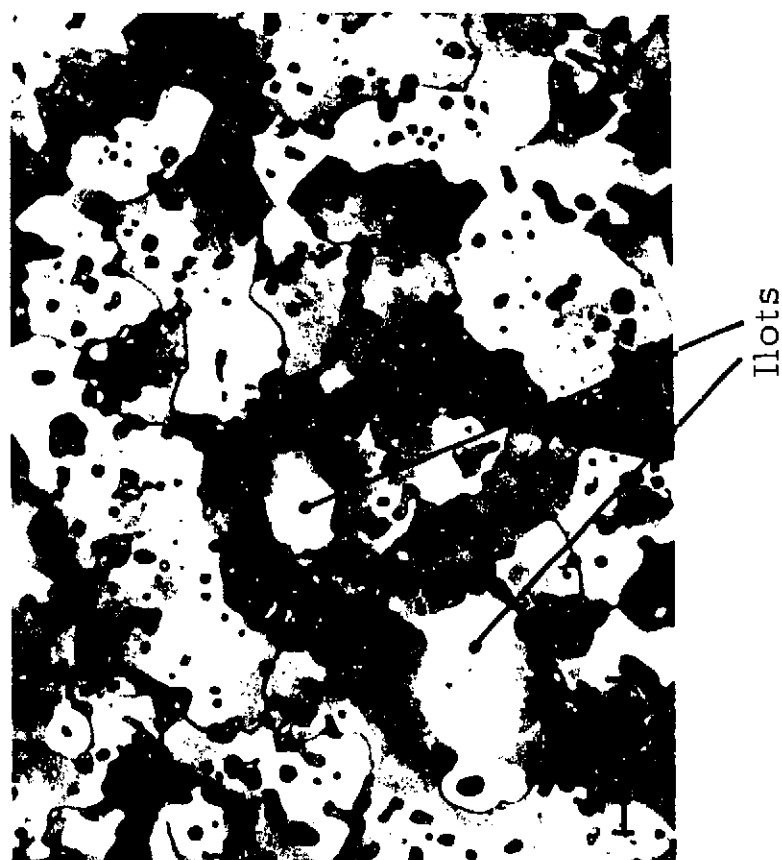


Figure 78 - X 400

Composé (U,Pu,Zr)C - 4 , fritté

Recuit 500 h - 925°C

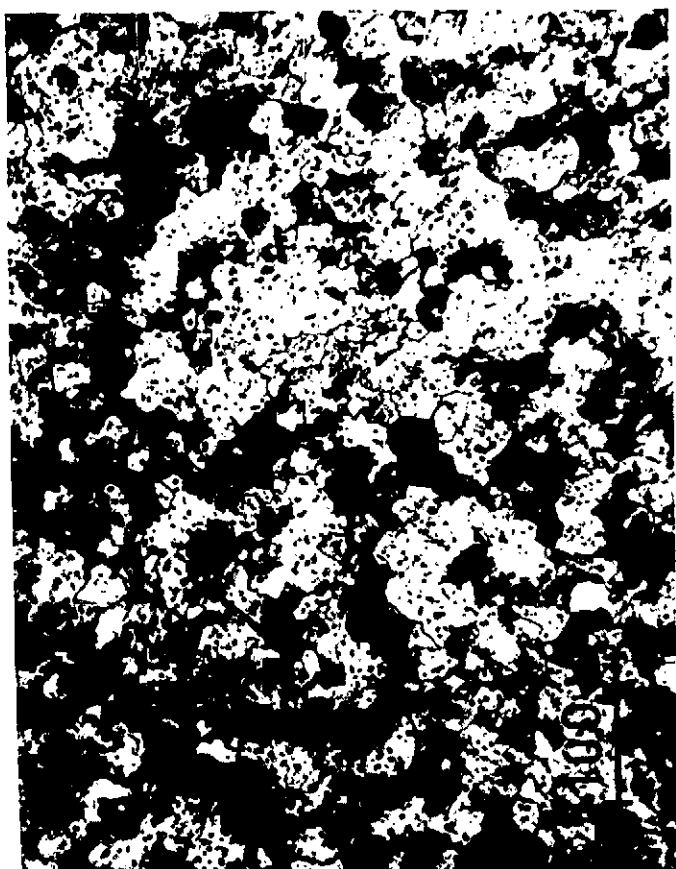


Figure 79 - X 150

Composé (U,Pu,Zr)C - 4 , "doublement fritté"

Recuit 200 h - 1000°C

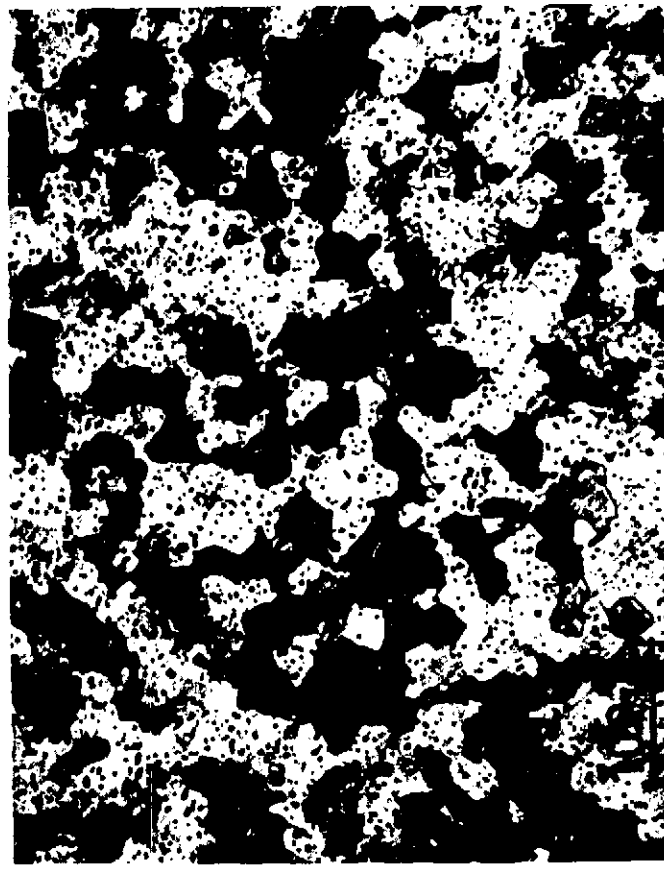


Figure 80 - X 150

Recuit 60 h - 1400°C

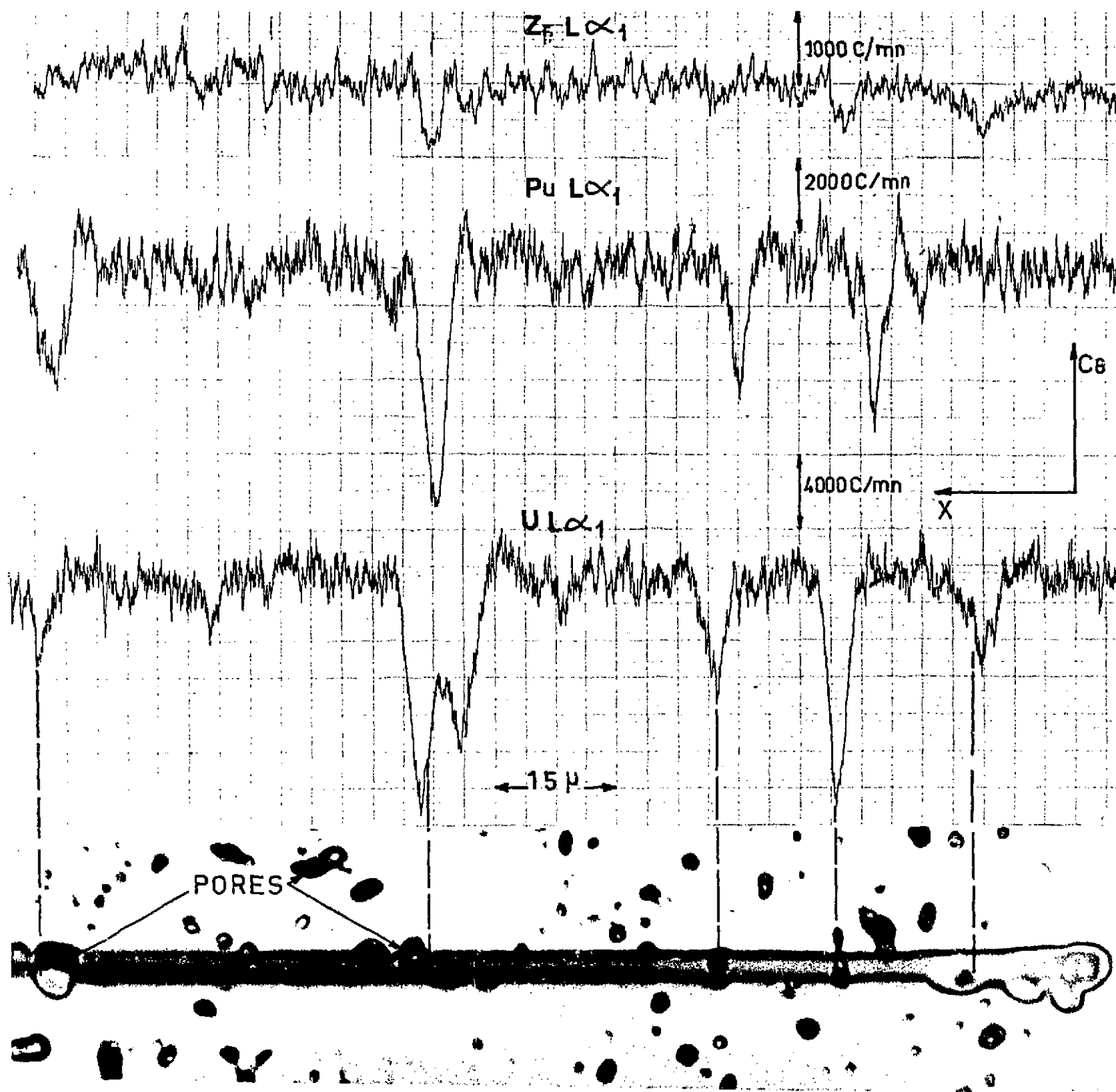


Figure 81
 COMPOSÉ (U, Pu, Zr)C FRITTÉ
 Vérification de l'homogénéité de l'échantillon
 par enregistrement de la teneur en U, Pu et
 Zr, en fonction de la distance (balayage).

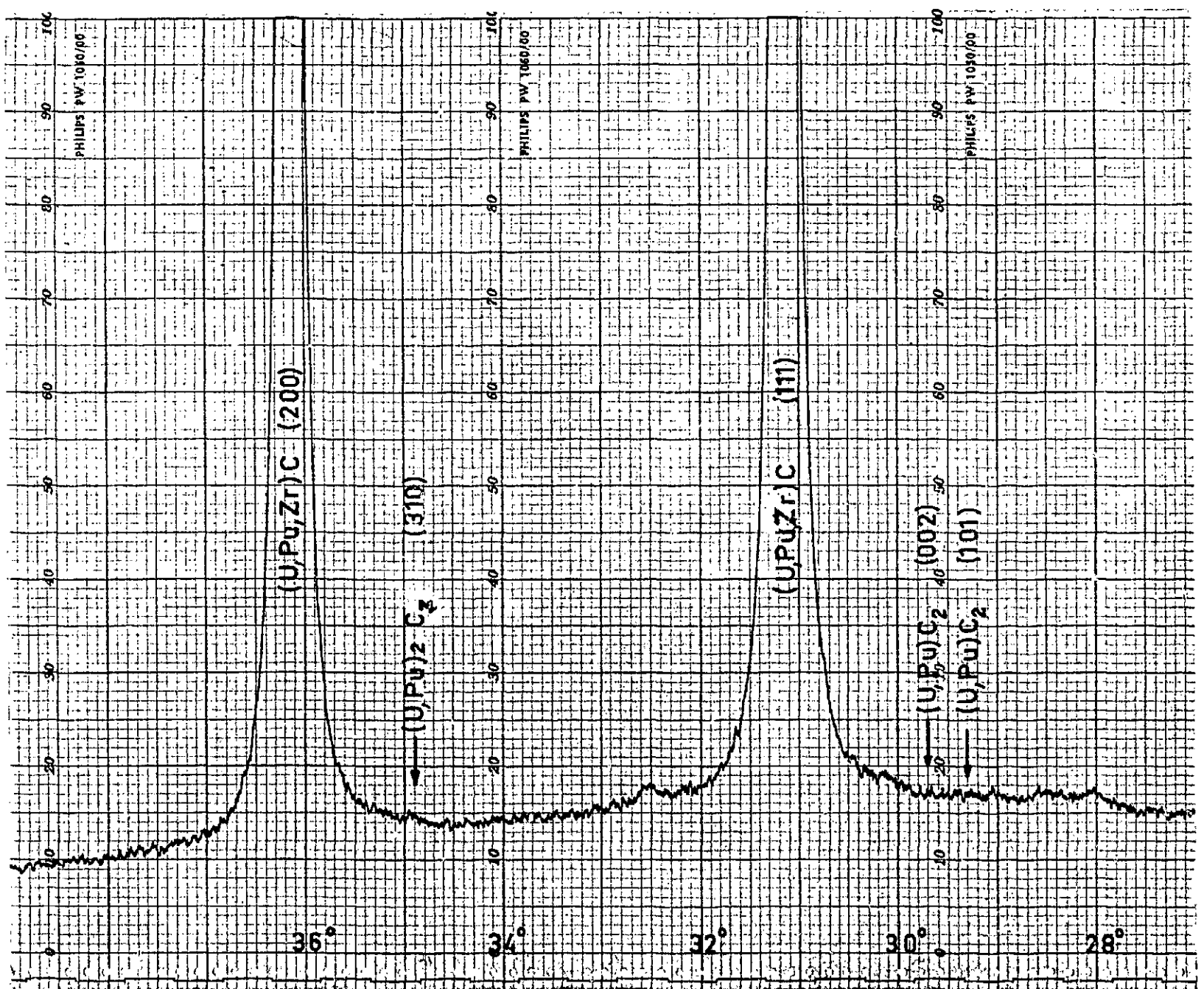


Fig.82
 Diffractogramme d'(U,Pu,Zr)C fritté à 1750°C, pendant 4 heures, rebroyé
 et fritté à nouveau dans les mêmes conditions. L'échantillon est exempt
 de carbures supérieurs aux rayons X

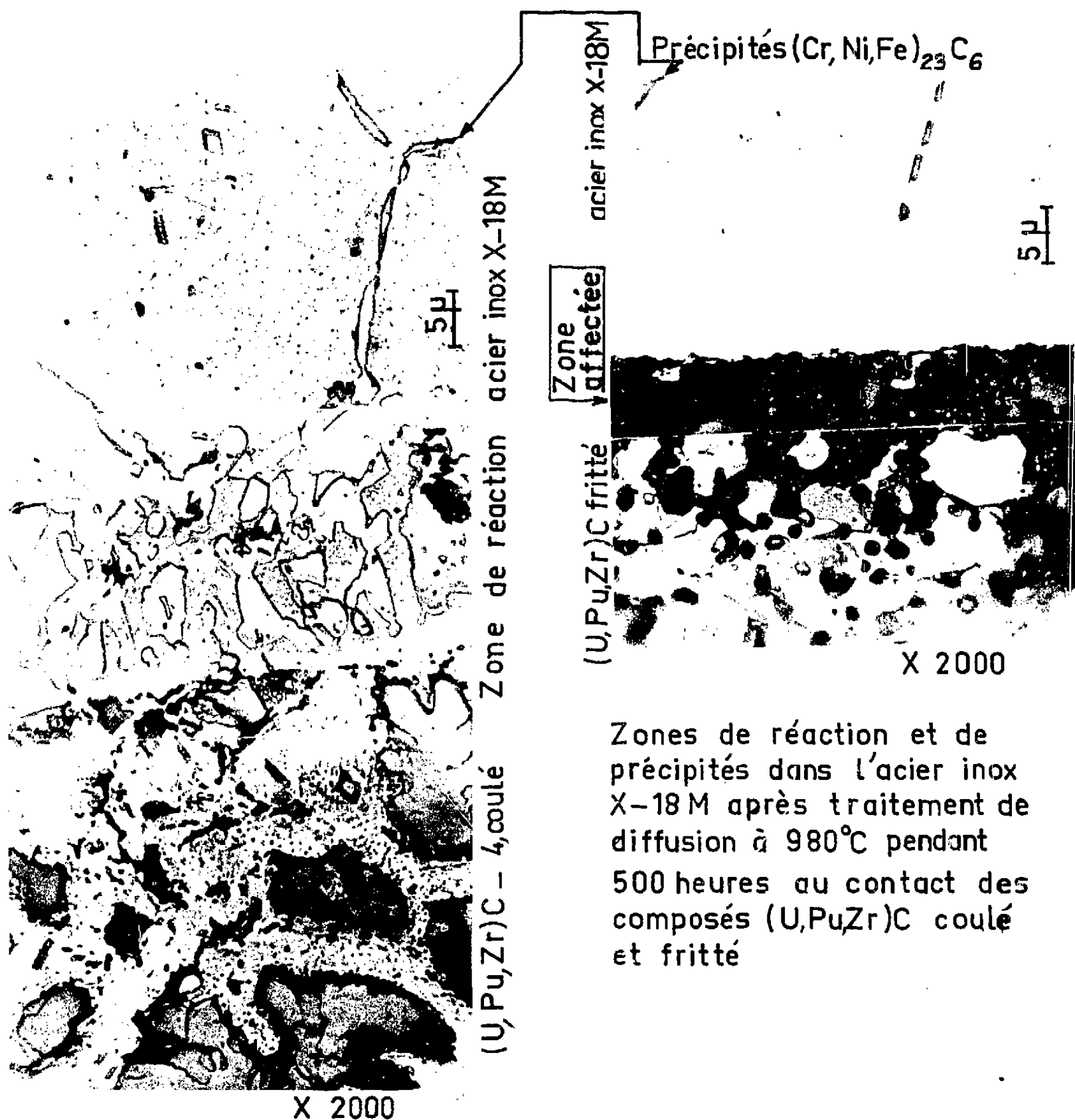


Fig 85

FIN