

CEA-R 2992 — PINTEAU Bernard

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE FRITTAGE DE POUDRE D'URANIUM EN PHASES α , β et γ .

Sommaire :

L'étude des mécanismes de frittage de poudre d'uranium d'origine calciothermique a été effectuée sous vide par mesure dilatométrique en continu des retraits d'échantillons préalablement comprimés à température ordinaire sous atmosphère d'argon purifié.

Les essais effectués dans les trois domaines α , β , γ ont permis de constater que le premier stade de frittage semble régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume ; les valeurs des chaleurs d'activation des mécanismes de frittage trouvés sont voisines de celles déduites lors des études sur l'autodiffusion en volume par la méthode directe des radiotraceurs. Par ailleurs, dans le domaine γ on a pu mettre en évidence un second mécanisme de frittage qui intéresse des durées de frittage beaucoup plus longues, à chaleur d'activation beaucoup plus faible semblant indiquer qu'il s'agit d'un mécanisme d'élimination des pores par diffusion intergranulaire de lacunes.

CEA-R 2992 — PINTEAU Bernard

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SINTERING MECHANISMS OF URANIUM POWDERS IN THE α , β AND γ PHASES.

Summary :

This study of the sintering mechanisms of uranium powders prepared by calciothermy has been effected using continuous dilatometric measurements of the shrinkage of samples previously compressed at room temperature in purified argon gas.

The tests carried out in the α , β and γ phases have led to the observation that the first step of the sintering appears to be governed by a volume self-diffusion mechanism ; the activation heat values found for the sintering mechanisms are close to those deduced during studies of volume self-diffusion using the direct radio-tracer method. Furthermore it has been possible to show that in the γ domain a second sintering mechanism occurs involving much longer sintering times ; the heats of activation are much lower and this appears to indicate that there occurs a mechanism involving pore elimination by grain-boundary diffusion of the vacancies.

En outre, les essais dilatométriques permettent de mettre en évidence l'influence simultanée de deux facteurs principaux régissant cette étude : les joints de grains et les coefficients de diffusion.

Dans une seconde partie, les échantillons frittés ont été étudiés par diverses méthodes afin de déterminer leur structure et certaines de leurs propriétés physiques.

C'est ainsi que des examens métallographiques effectués après polissage par bombardement ionique ont permis de déterminer l'évolution de la porosité dans les trois phases α , β , γ , ainsi que la structure et la nature des inclusions dans chaque échantillon.

Par ailleurs des mesures de densité et de porosité ont été effectuées. L'évolution des deux séries de résultats permet de confirmer les examens dilatométriques et micrographiques précédents.

Enfin, une étude dilatométrique détaillée des échantillons frittés en phase γ a permis de montrer l'influence des couches d'oxyde associées à la présence de la porosité sur les amplitudes et les températures des transformations allotropiques, ces dernières étant par ailleurs précisées par des essais d'analyse thermique simple et différentielle.

1966

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Furthermore, the dilatometric tests have shown the simultaneous influence of two important parameters in this work : grain boundaries and the diffusion coefficients.

In the second part of the report are given results concerning the examination of sintered samples by various methods with a view to elucidating their structure and some of their physical properties.

In this way it has been possible, by carrying out metallographic examinations after etching by ionic bombardment, to determine the changes in the porosity of the three phases α , β and γ , as well as the structure and the nature of the inclusions in each sample.

Density and porosity measurements have also been carried out. The variations in these two sets of results make it possible to confirm the preceding dilatometric and micrographic examinations.

Finally a detailed dilatometric study of the samples sintered in the γ phase has shown the effect of oxide layers, associated with the existence of porosity, on the amplitudes and temperatures of the allotropic transformations, these latter being also followed by simple and differential thermal analysis.

1966

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES MÉCANISMES DE FRITTAGE
DE POUDRE D'URANIUM
EN PHASES α , β ET γ**

par

Bernard PINTEAU
Ingénieur Arts et Métiers

Rapport CEA - R 2992

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

1966

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII°.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII°.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Bernard PINTEAU

Ingénieur Arts et Métiers

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des mécanismes de frittage
de poudre d'uranium en phases α , β , et γ

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté
Application de la diffraction des neutrons
à l'étude des métaux et alliages

Soutenues le 11 Juin 1964 devant la Commission d'examen

JURY :

MM. A. MICHEL Président
P. LACOMBE }
J. TALBOT } Examineurs

I N T R O D U C T I O N

Le frittage des poudres métalliques est un phénomène connu et utilisé depuis fort longtemps, mais il a fallu attendre notre époque pour que les métallurgistes et les physiciens de l'état solide s'intéressent de façon systématique aux mécanismes qui régissent les changements intervenant dans une masse de poudre pendant son chauffage au-dessous de son point de fusion.

La connaissance des mécanismes est d'autant plus nécessaire que l'on doit utiliser des techniques d'élaboration de plus en plus compliquées pour obtenir des matériaux qui puissent répondre aux besoins nouveaux.

Les premières études sur le frittage ont consisté à suivre l'évolution d'une propriété macroscopique intéressant l'utilisation même du fritté. Si ces propriétés permettent d'apprécier la valeur d'usage du matériau fritté, elles présentent par contre l'inconvénient d'être affectées par de nombreux facteurs dont l'action est importante et qu'il est nécessaire de bien préciser. Parmi ces facteurs on peut principalement citer :

- Les caractéristiques de la poudre utilisée (morphologie, dimensions, pureté, mode d'élaboration) ;
- Les caractéristiques du traitement thermique de frittage lui-même (température, durée, pression...);
- Le type d'atmosphère choisie (différents gaz ou mélanges gazeux, vide...).

On conçoit donc qu'il soit difficile de déduire a posteriori les mécanismes élémentaires qui provoquent le frittage en se basant sur des résultats de recherches effectuées par différents auteurs ayant fait chacun un choix particulier de ces divers paramètres. Aussi a-t-on cherché des modèles simples et géométriques pour tenter de bâtir des théories mathématiques dont il serait ensuite possible de confronter les résultats avec les faits expérimentaux observés. Avant d'envisager une hypothèse sur un mécanisme de frittage, il faut considérer les mécanismes moteurs possibles permettant à ce processus de se développer ; d'un point de vue thermodynamique la condition nécessaire est que l'énergie libre initiale du système diminue puisque l'on a affaire à un processus irréversible. On a suggéré un certain nombre de sources possibles parmi lesquelles l'on peut retenir : les contraintes internes, dues à la précompression de la poudre, la tension superficielle et les gradients de lacunes.

Il est clair que pour ces trois sources on doit s'attendre au cours du frittage à une réduction de l'énergie du système puisque :

- dans le premier cas les contraintes internes initialement présentes disparaissent rapidement lors de la recristallisation ;
- dans le deuxième cas la surface totale des granules diminue puisque des zones de soudure se forment entre particules ;
- dans le troisième cas les lacunes sont progressivement redistribuées différemment et éliminées par l'intermédiaire de "puits" divers tels que les joints ou les sous joints de grains.

L'étude de la cinétique de frittage peut-être divisée en deux phases. La première est caractérisée par la formation de zones de raccordement entre les particules, la seconde par l'élimination des pores, ce qui entraîne une diminution de volume ; cette distinction est plus formelle que réelle car même dans le premier stade le phénomène de densification traduit par une diminution du diamètre des pores peut se développer . Puisque le frittage implique la création et le développement de zones de soudure entre particules de la poudre, il y a nécessairement transfert de matière ; par suite les théories mathématiques décrivant ce transfert de matière dépendront du type de mécanisme envisagé. On peut distinguer quatre mécanismes principaux présidant à la cinétique de frittage :

- 1°) Evaporation et condensation.
- 2°) Diffusion superficielle.
- 3°) Ecoulement visqueux ou plastique.
- 4°) Diffusion en volume.

Ces quatre mécanismes proposés supposent tous qu'un certain nombre de conditions simplificatrices soient réalisées :

- les particules de poudre en présence sont des solides cristallins ;
- un seul type d'atome entre en jeu ;
- la tension superficielle de ces solides est isotrope.

Ces quatre mécanismes peuvent conduire à la formation de liens entre particules, mais seuls les deux derniers, à savoir le mécanisme de fluage visqueux ou plastique et le mécanisme de diffusion en volume, peuvent entraîner une diminution de la distance séparant les centres respectifs des différentes particules et par suite conduire à un retrait mesurable traduisant la réduction de volume des pores.

Nous ne reprendrons pas ici en détail tous les travaux qui ont eu pour objet d'étudier les mécanismes probables du frittage d'agglomérés de poudre, mais nous résumerons très succinctement les diverses méthodes utilisées pour tenter de déterminer la cinétique de frittage. On peut classer ces méthodes en deux groupes principaux :

- Méthodes discontinues qui consistent essentiellement à déterminer certaines propriétés des échantillons après frittage.

- Méthodes continues permettant de suivre constamment l'évolution d'une propriété au cours même du frittage.

Parmi ces méthodes fréquemment utilisées nous pouvons principalement citer :

- Mesure des volumes ou des densités après frittage ou au cours même du frittage par mesure continue du retrait par dilatométrie isotherme.
- Mesure de la résistivité électrique après ou pendant le frittage.
- Etude micrographique des zones de raccordement entre granules et de l'évolution des pores après frittage.
- Mesure de la résistance à la rupture également après frittage.

A titre d'exemple, on peut évoquer succinctement quelques techniques expérimentales s'inspirant de ces méthodes physiques.

OKAMURA, KIKUTA et MASUDA (1) ont mesuré les variations de volume d'agglomérés de différentes poudres métalliques (fer, cuivre, argent, nickel...) après des durées de frittage isothermes différentes. Les chaleurs d'activation que ces auteurs ont pu calculer sont proches de celles mesurées pour des mécanismes d'autodiffusion en volume sur les métaux denses correspondants.

Par la suite DUWEZ et JORDAN (2) ont étudié sur des poudres de cuivre la variation de densité des compacts frittés à différents stades de traitement. Les chaleurs d'activation déterminées varient selon la nature de l'atmosphère de traitement et sont en général légèrement supérieures à celles correspondant à un mécanisme d'autodiffusion en volume.

En conservant un principe de calcul similaire, HUTTIG (3) a cherché à déduire les chaleurs d'activation de la cinétique de frittage en mesurant la variation de résistivité d'un compact après frittage. Les chaleurs d'activation déterminées se révèlent proches de celles intervenant dans un mécanisme de diffusion en volume.

Plus récemment, ACCARY, CLAR, DUBUISSON (4) - ACCARY, DUBUISSON, NOUAILHAT (5) - ACCARY et TROUVE (6) ont déterminé le mécanisme du début de frittage de l'uranium en phase alpha, du cuivre et du monocarbure d'uranium par mesure de la résistance électrique d'un comprimé au cours du frittage.

Un exemple d'étude micrographique est fourni par les travaux de KUCZINSKI (7) sur la formation et le développement des zones de soudure entre des particules métalliques de cuivre et les surfaces planes sur lesquelles elles étaient placées. Cet auteur a mesuré la variation des dimensions des zones de raccordement en fonction du temps. Il a pu, en raison de la géométrie simple de son modèle, justifier par le calcul la loi empirique déduite de ses expériences en faisant l'hypothèse que le mécanisme responsable était l'autodiffusion en volume. La chaleur d'activation mesurée expérimentalement correspondait effectivement à la valeur trouvée par mesure de l'autodiffusion en volume par traceurs radioactifs.

KINGERY et BERG (8) d'une part, DEDRICK et GERDS (9) d'autre part, en travaillant également avec des billes de cuivre ont confirmé les résultats précédents.

ALEXANDER et BALUFFI (10) ont abouti à des résultats analogues en opérant avec des fils de cuivre bobinés à spires jointives sur un mandrin ; de même, PRANATIS et SEIGLE (11) sont arrivés aux mêmes conclusions en employant soit des fils de nickel, soit des fils de cuivre.

Les calculs de KUCZINSKI ont servi de point de départ à l'étude de BOCKSTIEGEL (12). Cet auteur a déterminé la relation entre le temps et l'effort à appliquer pour séparer deux sphères soudées entre elles. Il a étendu le principe du calcul au cas de compacts de poudre de fer, et constaté que les valeurs des énergies d'activation déterminées sont encore ici de l'ordre des valeurs obtenues dans le cas de l'autodiffusion en volume.

Plus récemment CIZERON (13) a déterminé les mécanismes de frittage de poudre de fer en enregistrant, pour la première fois de façon continue, le retrait d'agglomérés par dilatométrie isotherme. Cette méthode permet d'étudier sur un même échantillon la variation de longueur et par suite de densité en fonction du temps à la température même où s'effectue le frittage ; elle élimine donc le caractère discontinu de presque toutes les méthodes décrites précédemment.

La méthode dilatométrique avait déjà été utilisée par plusieurs auteurs comme DUWEZ, HOAR et BUTLER (14), SILBEREISEN (15) etc., mais principalement pour apprécier la température minimale de frittage ou les coefficients de dilatation des frittés ainsi que l'effet des transformations allotropiques.

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une grande simplicité d'emploi et de fournir des courbes d'une grande précision grâce aux possibilités d'amplification optique des têtes dilatométriques utilisées ; les résultats obtenus étant par ailleurs parfaitement reproductibles. En outre, cette méthode présente l'intérêt d'être non destructive et permet après l'essai dilatométrique, l'examen des échantillons par diverses méthodes physiques.

C'est cette méthode que nous avons utilisée pour déterminer les mécanismes de frittage de poudre d'uranium d'origine calciothermique. Le choix de cette poudre par rapport à celle obtenue par décomposition de l'hydrure est basé sur les considérations suivantes :

La poudre d'origine calciothermique se présente sous forme de granules sphériques comme dans le cas des poudres de fer excarbone utilisées par CIZERON, qui constituent des agglomérats géométriques assez proches des modèles géométriques simples proposés par des théoriciens comme KUCZINSKI. Au contraire, les poudres de morphologie plus complexe comme les dendrites de la poudre d'uranium ex-hydrure conviendraient moins bien à l'extrapolation des lois énoncées précédemment à partir de modèles très simples.

D'autre part, la poudre d'origine calciothermique ayant reçu un traitement de protection n'est plus pyrophorique et on peut ainsi la manipuler sans craindre de risques de combustion ; par contre, la poudre ex-hydrure reste très pyrophorique et conduit à des combustions très violentes. En outre cette poudre fine dendritique de forme irrégulière a tendance à donner des agglomérations de particules qui lors du frittage se densifient séparément et conduisent par suite à la formation d'une porosité très hétérogène.

Nous avons pu ainsi déterminer par dilatométrie isotherme les mécanismes probables de frittage de cette poudre ainsi que les énergies d'activation, correspondant aux principaux processus de frittage dans les trois phases α , β , γ .

Par ailleurs, dans une seconde partie, les produits frittés obtenus ont été étudiés systématiquement par diverses méthodes physiques de façon à préciser leur structure et leurs propriétés.

REMERCIEMENTS

Je prie Monsieur le Professeur LACOMBE, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, à l'Ecole des Mines de Paris et à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, de bien vouloir accepter toute ma gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches et pour l'orientation qu'il a donnée à mon travail au cours de fructueux entretiens.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur MICHEL de l'intérêt qu'il a bien voulu me témoigner en acceptant de présider le jury de ma thèse.

J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur CIZERON, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires pour toute l'aide qu'il m'a apportée et les facilités de travail qu'il m'a accordées en me permettant notamment d'effectuer les essais d'analyse thermique et de bombardement ionique au laboratoire de Métallurgie Spéciale de l'I. N. S. T. N. à Saclay.

Je remercie tous mes collègues de laboratoire et tout particulièrement MM. J. PEIX et F. DUFFAUT avec lesquels j'ai collaboré plus étroitement, ainsi que MM. WYON, FERRAN et JAYNE.

Je tiens également à remercier le personnel technique du Centre de Recherches et en particulier Mlle ACHERITEGUY pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

J'exprime, enfin, toute ma gratitude au Commissariat à l'Energie Atomique pour l'aide matérielle qui m'a permis de mener à bien ce travail en m'accordant notamment une bourse de thèse pour poursuivre ces recherches dans le cadre d'un contrat signé entre le C. E. A. et le Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, à l'instigation de M. SALESSE, chef du Département de Métallurgie du C. E. N. de Saclay, et de M. CAILLAT, Chef du Service de Chimie des Solides.

CHAPITRE I

ETUDE DILATOMETRIQUE DES MECANISMES DE FRITTAGE

DE POUDRE D'URANIUM EN PHASES α , β , γ :

I - 1. PARTIE EXPERIMENTALE.

I-1-1. Nature de la poudre étudiée

Tous nos essais ont été effectués avec de la poudre d'uranium élaborée par le C. E. A. par réduction de l'oxyde d'uranium UO_2 par le calcium.

Cette poudre se présente sous forme de granules sphériques polycristallins de diamètre variable ; les analyses chimique et granulométrique courantes de cette poudre sont indiquées dans les tableaux I et II suivants (16) :

TABLEAU I

Analyse spectrographique

Impuretés	teneurs p. p. m.	Impuretés	teneurs p. p. m.	Impuretés	teneurs %
B	tr. ff	Mn	8	UN	0,5
Cr	18	Ni	15	UO_2	0,2 à 0,5
Cu	20	Si	f.	UH_3	1 à 2
Fe	60	Al	tr.		

TABLEAU II

Granulométrie des poudres d'Uranium

Calciothermique

Diamètre en μ	% en poids	% en nombre de granules
1	1,7	81,5
1 à 2	1,5	9
2 à 3	2,2	3,9
3 à 4	2	1,5
4 à 5	3,6	1,4
5 à 7	9,2	2
7 à 10	7,3	3,6
10 à 15	4,3	0,06
15 à 44	68,2	0,13

1-1-2. Stockage de la poudre.

Nous avons constaté que si cette poudre n'était pas conservée rigoureusement à l'abri de l'air, elle s'oxydait très rapidement et qu'en conséquence les résultats obtenus devenaient très erratiques. C'est pourquoi, dès sa livraison par le C. E. A. en conteneur d'acier inoxydable, cette poudre a été stockée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié par passage sur des copeaux de titane-zirconium chauffés à 800° C (figure 1). La teneur en oxygène de cet argon analysé par la méthode classique de WINKLER à l'oxyde manganéux est de 10 à 50 p. p. m.

L'argon de départ utilisé est de qualité N ($O_2 \simeq 100$ p. p. m.) ; il est introduit dans une cloche réservoir hermétique A comportant un compresseur permettant ainsi le balayage de l'argon en circuit fermé à travers la boîte à gants lors des opérations de purification.

Cette cloche comporte également deux électro-vannes assurant la régulation par l'intermédiaire d'un manomètre à contact réglé de façon à obtenir une surpression d'argon de 2 à 3 cm d'eau à l'intérieur de la boîte à gants.

La commande électrique de l'installation de balayage et de régulation a été réalisée de façon à obtenir un fonctionnement soit manuel, soit automatique.

La purification de l'argon est réalisée grâce à des copeaux de Ti-Zr placés dans un panier logé à l'intérieur d'un tube ; les deux éléments étant en acier réfractaire. Ce dispositif, placé à l'intérieur d'un four B, et nécessitant un démontage fréquent de façon à changer les copeaux qui se réduisent en poudre lors de la purification, est relié à une pompe primaire permettant ainsi d'éviter des rentrées d'air trop importantes. En outre, le système est protégé des poussières d'uranium, pouvant être véhiculées lors du balayage de l'argon, par un filtre C à membrane perméable.

L'installation comporte également un appareillage D permettant des traitements thermiques sous vide secondaire. Cette partie, directement reliée à la boîte à gants, n'est ainsi jamais en contact avec l'air.

En outre, un sas E dans lequel on peut réaliser un vide primaire permet toutes les manipulations nécessaires sans pollution de l'argon de l'enceinte par l'air.

1-1-3. Préparation des échantillons.

Etant donné la mauvaise compressibilité de cette poudre il est nécessaire pour la mise en forme des échantillons de lui incorporer un liant : à cette fin 1 % de camphre en solution dans l'acétone est ajouté à la poudre. Cette opération est effectuée à l'intérieur de la boîte à gants, la poudre étant séchée de son acétone résiduelle par dégazage sous vide primaire dans le sas.

Nos échantillons de $5 \times 6 \times 15$ mm³ d'un poids de 6g, pesés à l'aide d'un trébuchet situé dans la boîte à gants elle-même, sont mis en forme dans une matrice flottante sous une pression de 6 t/cm^2 , grâce à une presse hydraulique également placée dans la boîte à gants. La compression a lieu dans une direction normale au grand axe de l'échantillon afin de minimiser les hétérogénéités de densité dans le compact initial. Après compression, l'échantillon est porté dans un dilatomètre ADAMEL.

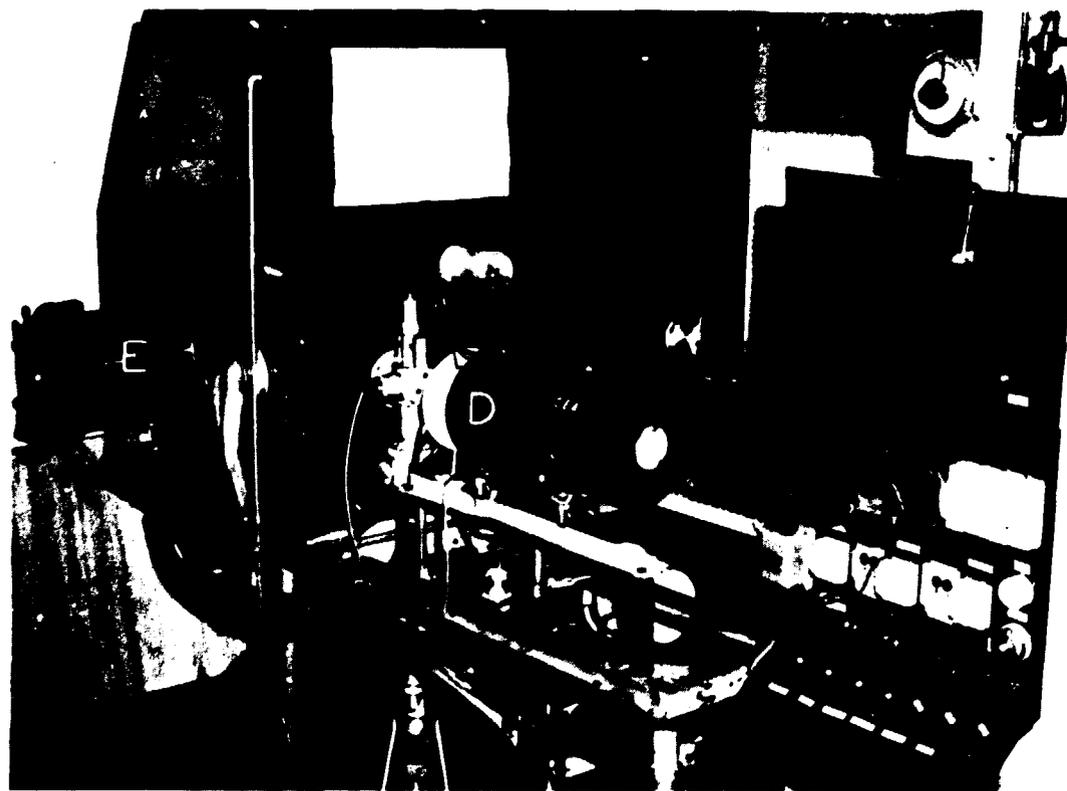
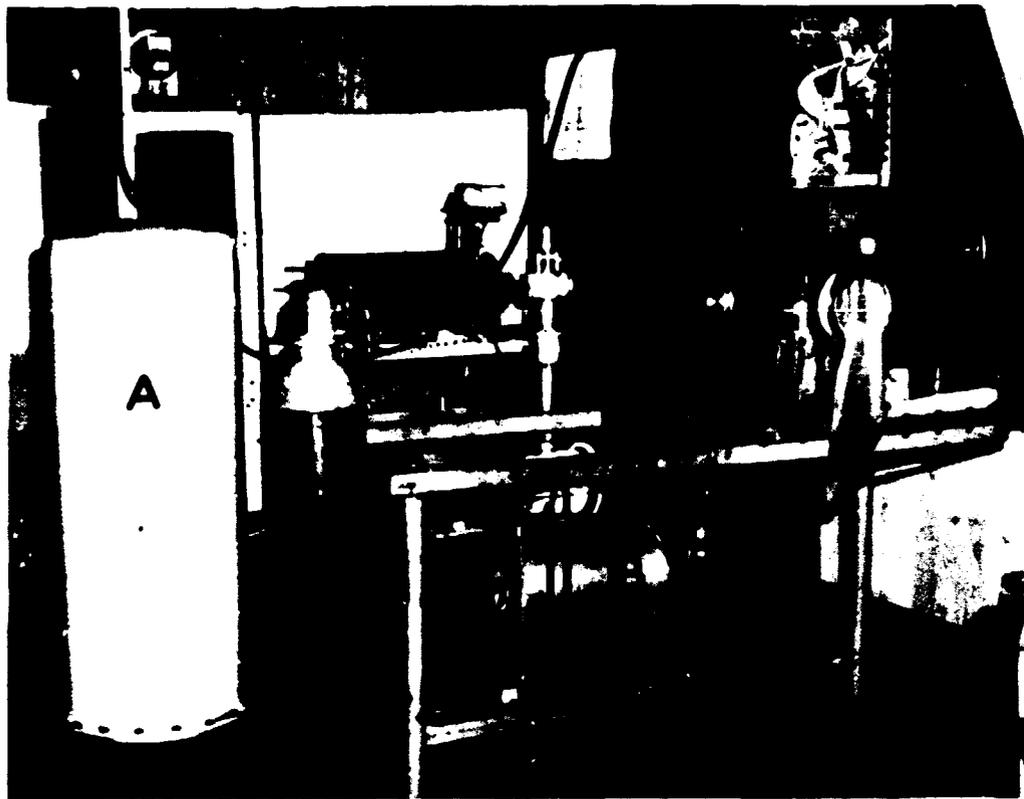


Figure 1 - Dispositif expérimental permettant le stockage et la compression de la poudre d'uranium en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié.

I-1-4. Appareillage utilisé pour l'étude dilatométrique.

Nous avons utilisé un dilatomètre ADAMEL type DPH 55 sous vide permettant de travailler sous une pression résiduelle inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Le comportement dilatométrique a été étudié perpendiculairement à la direction de compression, sur la plus grande dimension de nos échantillons, soit 15 mm ; les courbes photographiques obtenues ont été enregistrées à l'aide d'un chassis animé d'un mouvement de translation uniforme, ce qui permet d'enregistrer en abscisse un déplacement proportionnel au temps et en ordonnées les variations dimensionnelles des échantillons (chassis pour essais isothermes).

En vue d'éviter une contamination de l'échantillon par les poussoirs (en silice) ou le support (en quartz), nous avons interposé entre ceux-ci et nos échantillons des plaquettes minces en tantale ; l'emploi d'une telle plaque de tantale entre poussoir et échantillon nous a également permis d'uniformiser la pression du poussoir à toute la surface de l'échantillon et de réduire celle-ci à une valeur inférieure ou égale à 1 g/mm^2 .

Les échantillons sont d'abord décamphrés sous vide secondaire par chauffage lent jusqu'à 300°C suivi d'un maintien isotherme de 2 heures à cette même température ; la mise en température se fait ensuite par chauffage à 300°C/heure jusqu'à la température de maintien isotherme désirée.

I-1-5. Exploitation des courbes expérimentales.

Les courbes expérimentales enregistrées ont été interprétées par la méthode différentielle de RUNNING (17) appliquée précédemment par CIZERON à l'étude du frittage du fer en phases α et γ (13).

Cette méthode suppose implicitement que l'équation de la courbe étudiée est de la forme :

$$L + l_0 = K (T + t_0)^n \quad \text{ou} \quad l = Kt^n \quad (1)$$

L - retrait acquis par l'échantillon pour une durée de traitement égale à T ;

T - durée de frittage ;

K - constante dépendant de la température de frittage ;

n - constante caractéristique du mécanisme de frittage ;

l_0, t_0 - constantes pour chaque température de frittage.

Nous rappelons que cette méthode consiste à prendre des abscisses en progression géométrique de raison 2 par exemple. Pour chaque abscisse considérée on mesure les ordonnées correspondantes et on détermine les différences Δ entre les ordonnées prises successivement. Un calcul simple montre que ces ordonnées Δ et les abscisses t sont reliées par la relation :

$$\log \Delta = \log K (2^n - 1) + n \log t.$$

En portant donc $\log \Delta$ en fonction de $\log t$ on détermine n .

Pour une abscisse t égale à l'unité, on a alors la relation :

$$\log \Delta_0 = \log K (2^n - 1)$$

d'où l'on déduit les valeurs de K pour chaque température étudiée, soit :

$$K = \frac{\Delta_0}{2^n - 1}$$

Si pendant le frittage les phénomènes d'autodiffusion interviennent, ils mettent en cause des chaleurs d'activation Q . Il doit exister une relation entre ces chaleurs Q et les coefficients K de nos équations puisque ces derniers ont des valeurs différentes suivant les températures de traitement choisies. Si nous appelons τ le temps nécessaire pour qu'une lacune ou un atome change de position à l'échelle du réseau cristallin, et si le phénomène étudié est activé thermiquement, ce temps τ est proportionnel à $e^{Q/kT}$ (k étant la constante de Boltzmann).

Lorsque l'on prend comme unité de temps la valeur de τ , l'équation (1) s'écrit alors :

$$1 = K_1 \left(\frac{t}{\tau}\right)^n = (K_1 \tau^{-n}) t^n = (K_2 e^{-\frac{nQ}{kT}}) t^n \quad (2)$$

En comparant les équations (1) et (2) il vient :

$$K = K_2 e^{-\frac{nQ}{kT}}$$

équation dans laquelle K_2 est alors constant et indépendant de la température. On a alors :

$$\log_e K = \log_e K_2 - \frac{nQ}{kT}$$

On voit donc qu'en portant $(1/n) \log_e K$ en fonction de l'inverse de la température absolue on doit obtenir des droites de pente égale à $-Q/k$ si notre hypothèse de départ est exacte.

1 - 2. ETUDE DU FRITTAGE EN PHASE γ .

1-2-1. Généralités

Les premiers essais de frittage isotherme effectués en phase γ (18) sont représentés dans la figure 2. L'application de la méthode de RUNNING à ces courbes conduit à un exposant n égal à $2/5$. L'exposant n étant fractionnaire on voit que l'équation (1) choisie au départ, conduit à une tangente à l'origine de valeur infinie. Or ce n'est pas le cas aux points des courbes expérimentales obtenues correspondant à l'instant où la température de maintien isotherme a été atteinte. Pour pallier cette difficulté nous avons été amenés à déterminer pour chaque courbe une origine fictive telle que :

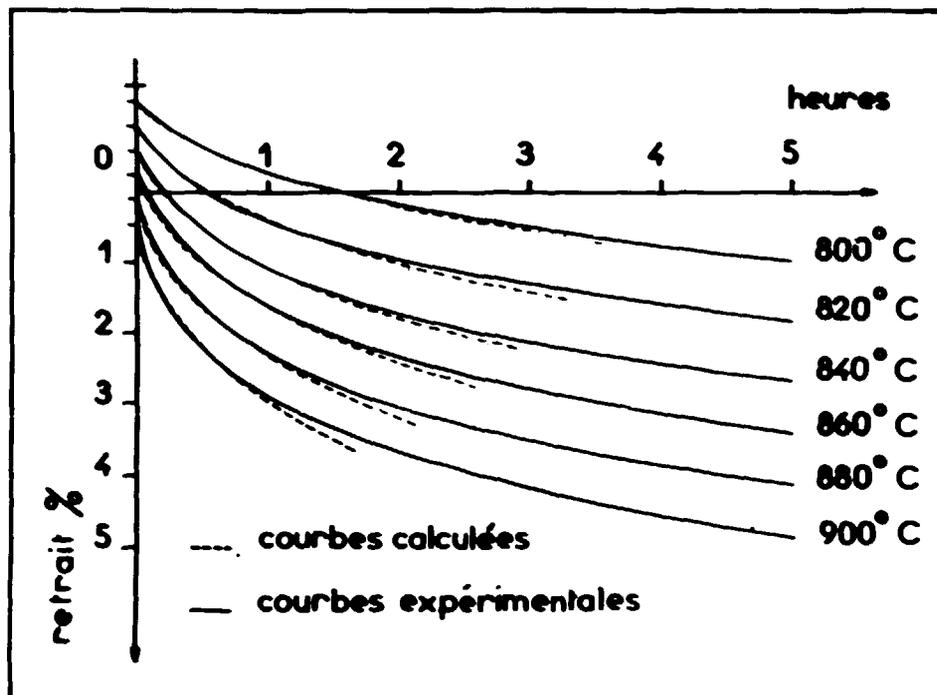


Figure 2 - Courbes de retrait isotherme à différentes températures du domaine γ (poudre oxydée).

- A cette origine fictive la tangente soit infinie.
- La courbe théorique définie par rapport au nouveau système d'axes parallèles aux anciens (dont l'origine est décalée de t_0 , l_0) doit passer par le point origine de la courbe expérimentale correspondante.
- Cette courbe théorique doit admettre en ce point une pente calculée qui soit égale à la pente mesurée sur la courbe expérimentale.

Cette correction est absolument indispensable si l'on veut que la courbe que l'on peut trouver à partir de l'équation soit superposable à la courbe expérimentale enregistrée. Dans ces conditions on peut déterminer avec précision les valeurs des paramètres l_0 , t_0 et K de l'équation (1) et vérifier que le coefficient n est toujours identique pour chaque courbe de retrait, quelle que soit la température de l'essai.

La chaleur d'activation associée au phénomène de retrait et portée sur la figure 3 est de 39.000 cal/at.g ; cette valeur est nettement supérieure aux valeurs des énergies d'activation d'autodiffusion en volume déterminées par la méthode des traceurs sur l'uranium massif, soit 27.500 cal/at.g (20). Nous pensons que cette valeur élevée est due à la présence d'une couche d'oxyde en quantité plus importante que celle présente dans la poudre de départ. En effet, lors de ces essais préliminaires, les opérations de camphrage n'avaient pas été effectuées sous atmosphère d'argon en boîte à gants mais dans l'air.

Des examens micrographiques ainsi que des mesures de densité et porosité nous permettront plus loin de confirmer l'hypothèse de l'influence d'une couche d'oxyde d'épaisseur non négligeable entourant chaque granule de poudre.

La valeur élevée de la chaleur d'activation déterminée précédemment sur poudre oxydée nous a

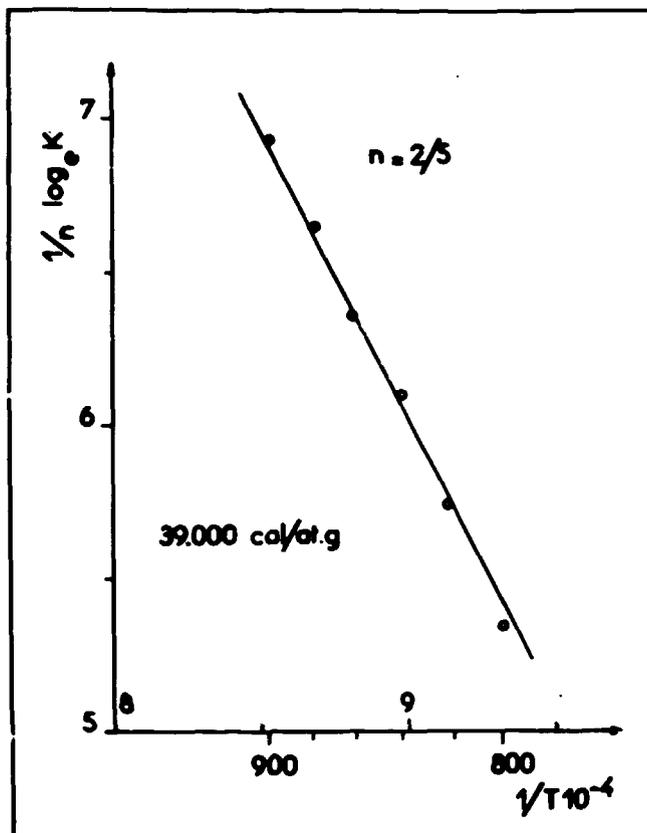


Figure 3 - Chaleur d'activation du premier stade de frittage en phase γ (poudre oxydée).

conduit à penser que le phénomène de frittage pouvait bien être régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume perturbé par la présence de l'oxyde pouvant modifier les valeurs des coefficients d'autodiffusion. Dans le but de s'affranchir de l'influence possible de l'oxyde formé lors de l'incorporation du liant, nous avons campé directement la poudre en boîte à gants ; après quoi, nous avons effectué une nouvelle série de frittage isotherme d'agglomérés comprimés sous différentes pressions ; les résultats obtenus (figure 4) montrent que les retraits

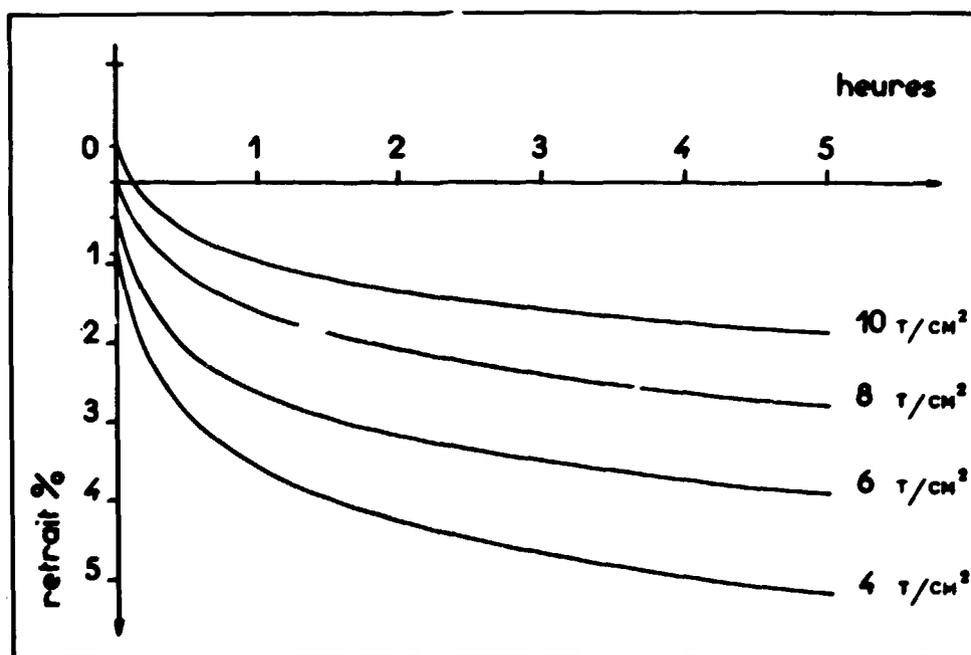


Figure 4 - Courbes de retrait isotherme enregistrées à 900°C pour différentes pressions initiales de compression.

sont d'autant plus importants que la pression de compression initiale est plus faible, et que la vitesse de densification est d'autant plus rapide que la poudre est moins comprimée. Ces faits infirment donc l'hypothèse selon laquelle les contraintes internes apportées lors de la compression puissent jouer un rôle important au début du frittage.

Tous nos essais ont ensuite été effectués avec des compressions identiques de 6 t/cm^2 , pression donnant pour les temps de frittage nécessaires à notre étude des retraits compatibles avec les amplifications des têtes dilatométriques disponibles.

Ces essais préliminaires nous ayant en outre montré que chaque courbe de retrait pouvait se diviser en deux parties, nous avons commencé par étudier le début de ces courbes en amplifiant l'échelle des temps. Tous les essais suivants ont été effectués en employant de la poudre uniquement manipulée en boîte à gants.

I-2-2. Etude du premier stade de frittage en phase γ .

La figure 5 rassemble les courbes expérimentales obtenues pour une durée de frittage de 6 heures et un intervalle de température de 100°C s'étalant de 800 à 900°C . Afin d'obtenir plus de précision dans la cinétique de retrait pour des températures supérieures à 900°C , nous avons été conduits à réduire la durée de traitement ; la figure 6 indique les retraits obtenus pour des durées isothermes de 2 heures à des températures variant de 900° à $1\ 000^\circ \text{C}$.

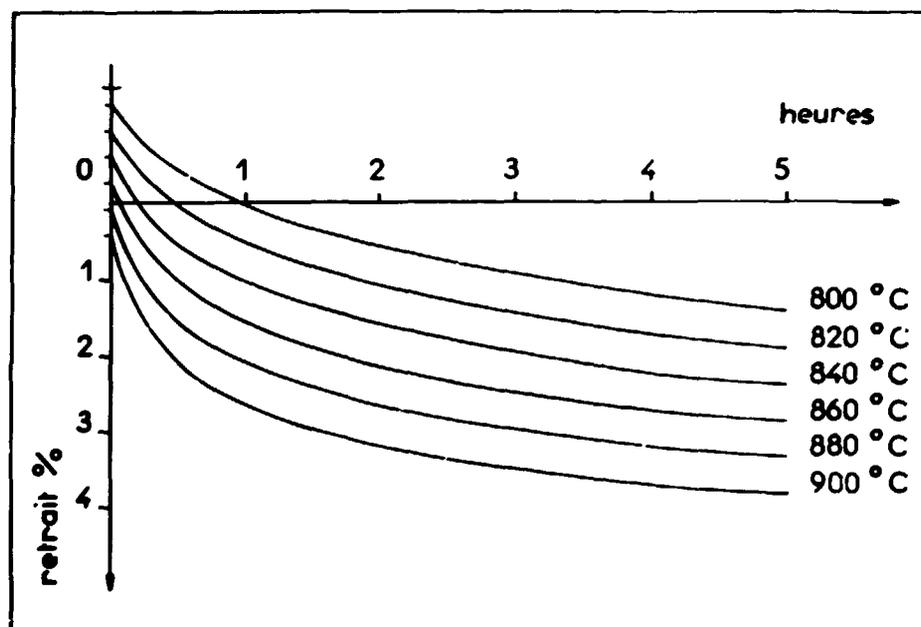


Figure 5 - Courbes de retrait isotherme dans le domaine γ entre 800 et 900°C .

L'application de la méthode de RUNNING conduit à un exposant n égal à $2/5$ et à une chaleur d'activation, portée sur la figure 7, égale à $29\ 000 \text{ cal/at.g} \pm 3\ 000$. Cette valeur se rapproche des valeurs déterminées lors de l'étude de l'autodiffusion en volume par les traceurs sur l'uranium massif, soit :

25.500 par A. A. BOCHVAR, V. G. KUZNETSOVA et V. S. SERGEEV (19).

27.500 par Y. ADDA et A. KIRIANENKO (20).

26.500 par Q. J. ROTHMAN, L. T. LLOYD et A. L. HARKNESS (21).

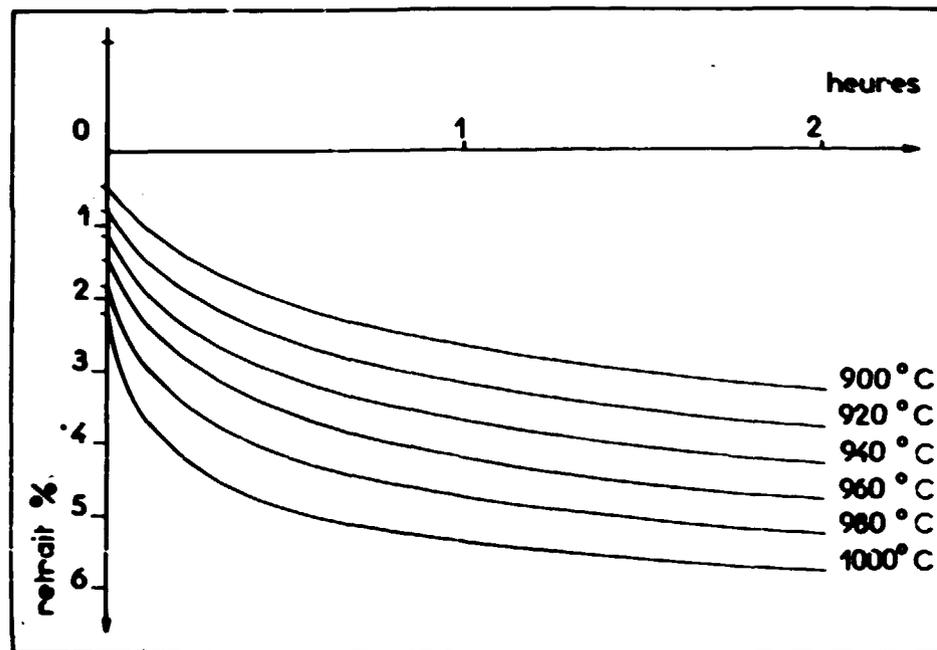


Figure 6 - Courbes de retrait isotherme dans le domaine γ entre 900 et 1 000° C.

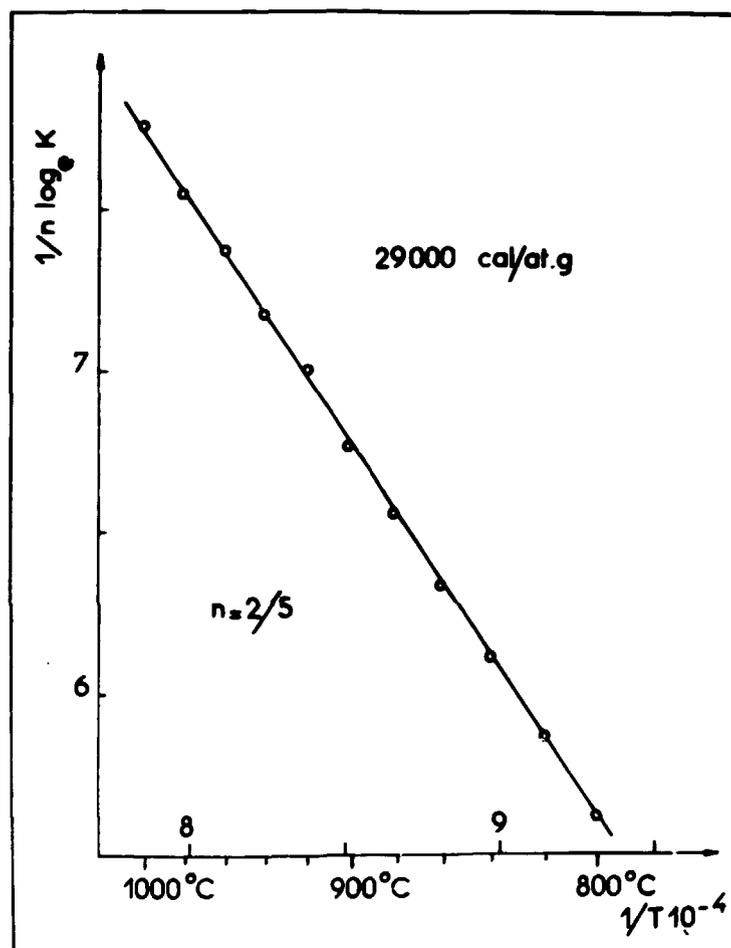


Figure 7 - Chaleur d'activation du premier stade de frittage en phase γ entre 800 et 1 000° C.

La valeur de l'exposant n égal à $2/5$ ainsi que celle de l'énergie d'activation trouvée permettent de penser que le premier stade de frittage en phase γ est régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume.

I-2-3. Etude du second stade de frittage en phase γ .

Le stade final du frittage a ensuite été étudié en adoptant naturellement des durées de traitement beaucoup plus longues, soit 48 heures entre 900 et 1 000° C et 96 heures entre 800 et 900° C.

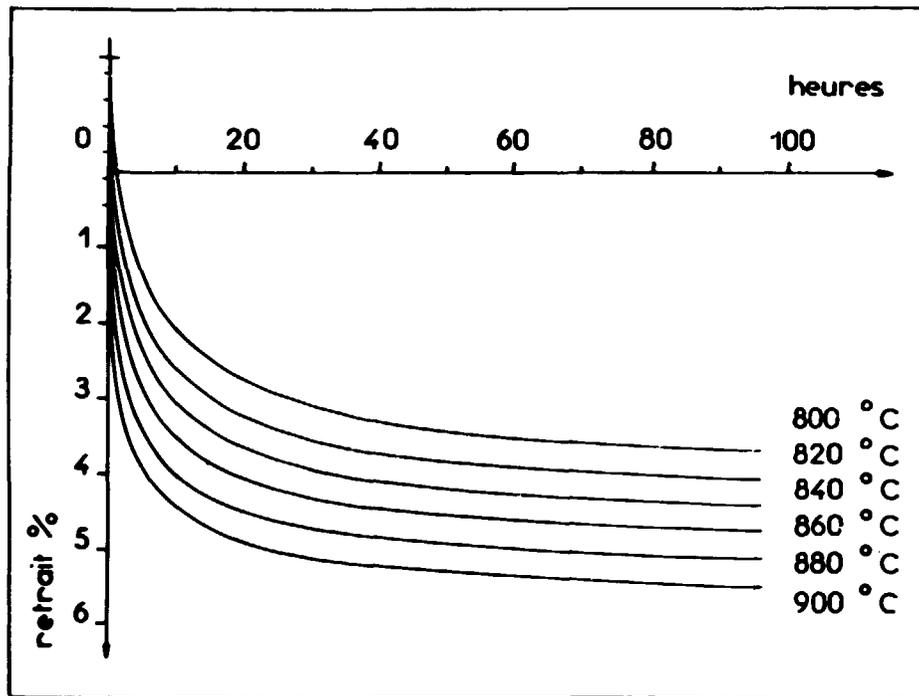


Figure 8 - Courbes de retrait isotherme dans le domaine γ entre 800 et 900° C .

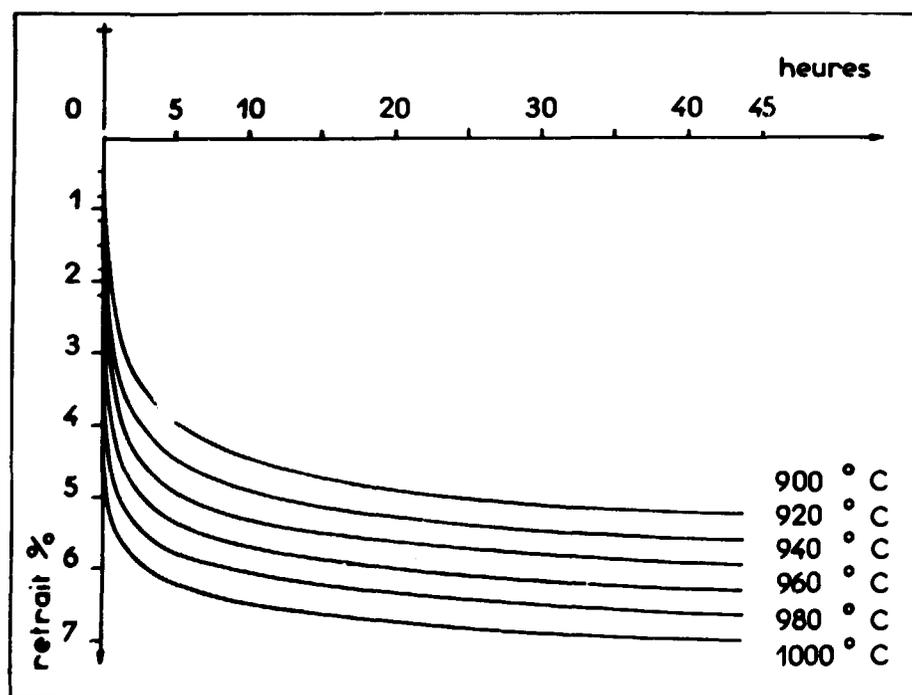


Figure 9 - Courbes de retrait isotherme dans le domaine γ entre 900 et 1 000° C .

Les figures 8 et 9 rassemblent les courbes expérimentales obtenues. Ces courbes dont la tangente à l'origine paraît ici pratiquement verticale peuvent répondre à une équation générale de la forme $L = L_{\infty} - kt^n$ (3) (tout au moins pour la partie des courbes obtenues après 5 heures de frittage).

L_{∞} étant le retrait maximum susceptible d'être acquis par l'échantillon à chaque température de traitement pour une durée infinie de frittage.

(Comme nous allons voir ci-dessous que n est fractionnaire et négatif, il est clair que pour $t = \infty$ l'équation (3) se réduit à $L = L_{\infty}$).

Le dépouillement de ces courbes par la méthode de RUNNING conduit à une valeur de l'exposant n égal à $-\frac{1}{2}$. La valeur d'activation associée à ces courbes de retrait a été trouvée égale à $16.000 \text{ cal/at.g} \pm 3.000$ (figure 10).

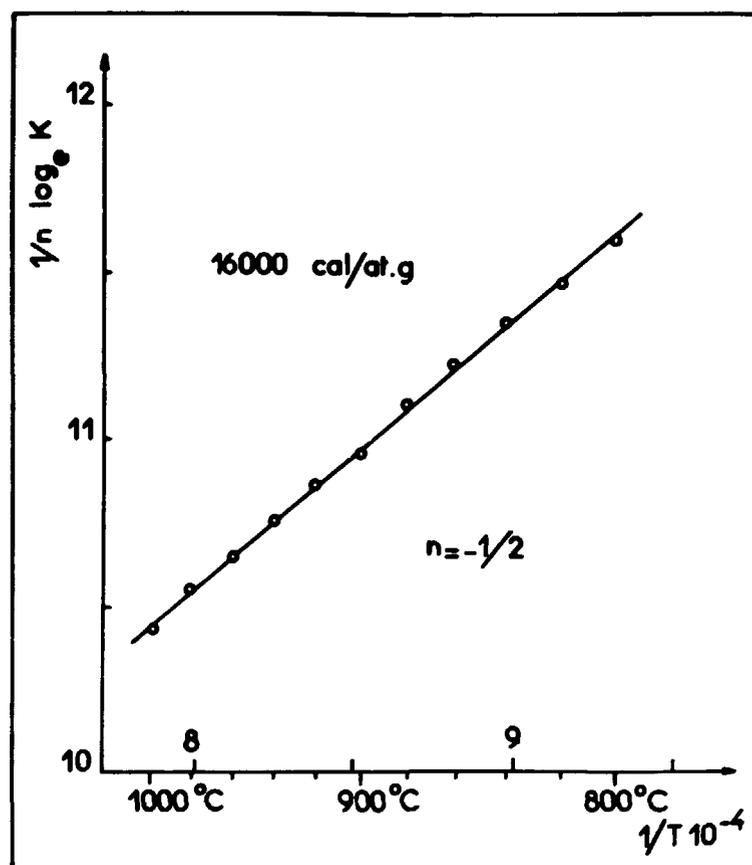


Figure 10 - Chaleur d'activation du stade ultime de frittage dans le domaine γ entre 800 et 1 000° C .

Nous émettons donc l'hypothèse, et ceci par analogie avec le cas du fer (13) que le stade ultime de frittage en phase γ puisse être régi par un mécanisme de diffusion intergranulaire de lacunes conduisant à l'élimination progressive des derniers pores.

1 - 3. ETUDE DU FRITTAGE EN PHASES α ET β .

Des essais sur des comprimés de même géométrie que précédemment ont été effectués en vue de déterminer éventuellement les mécanismes de frittage de la poudre d'uranium étudiée pour des températures correspondant aux domaines respectifs α et β . En raison des valeurs faibles des coefficients de diffusion dans ces deux phases, nous avons dû utiliser une tête dilatométrique à forte amplification de l'ordre de 1 300

afin de pouvoir mesurer des retraits non négligeables, nous permettant ainsi une analyse mathématique correcte des phénomènes observés. (22)

1-3-1. Etude du frittage en phase β .

Nos essais ont été effectués à des températures comprises entre 700 et 760° C ; la figure 11 rassemble les courbes expérimentales correspondantes. L'analyse de ces courbes par la même méthode que précédemment conduit à une valeur de l'exposant n égal à $2/5$ et à une chaleur d'activation de 56.000 cal/at. g \pm 5 000 (figure 12). Nous constatons que cette valeur est sensiblement supérieure à celle obtenue par mesure de l'autodiffusion en volume dans l'uranium massif en phase β , au moyen de la méthode des traceurs, par ADDA, KIRIANENKO et MAIRY (33), soit 42.000 cal/at.g.

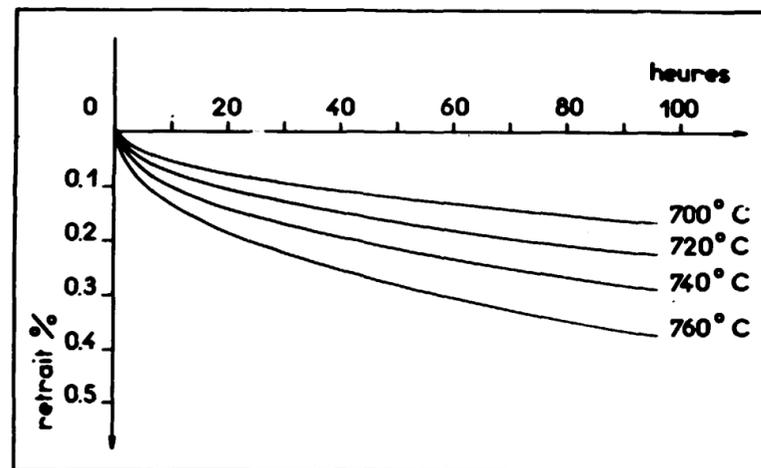


Figure 11 - Courbe de retrait isotherme pour différentes températures du domaine β .

1-3-2. Etude du frittage en phase α .

Nos essais ont porté sur des températures comprises entre 660° C et 560° C ; en effet, au-dessous de cette dernière température les retraits observés deviennent beaucoup trop faibles pour permettre une étude précise. La figure 13 représente les courbes de retrait obtenues. Le dépouillement de ces courbes conduit à un exposant n égal à $2/5$ et à une valeur de la chaleur d'activation égale à 40.000 cal/at. g \pm 4.000 (figure 14). Cette valeur est pratiquement identique à celle obtenue par ADDA, KIRIANENKO et MAIRY (24) soit 40.000 cal/at. g \pm 2 000 dans leur étude de l'autodiffusion en volume par la méthode des traceurs sur l'uranium massif en phase α .

1-3-3. Comparaison des résultats obtenus dans ces deux phases.

Pour ces deux phases seul le premier stade de frittage a été étudié en raison du manque de précision des mesures obtenues pour des frittages de longue durée.

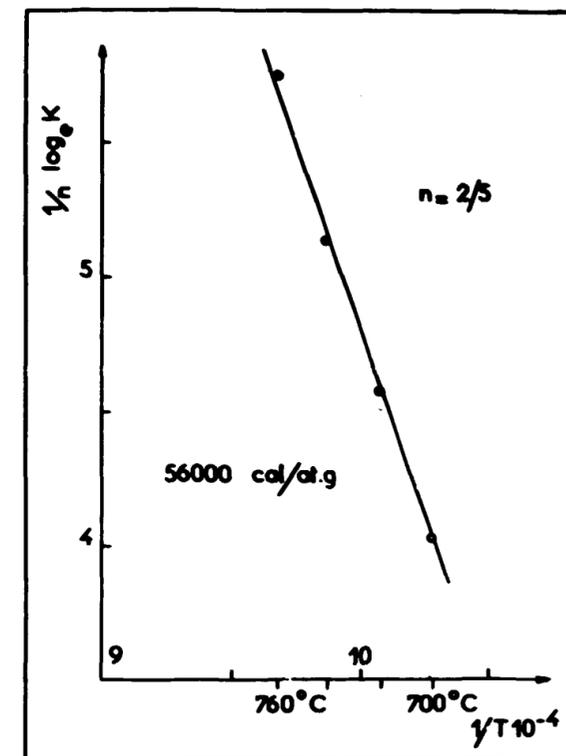


Figure 12 - Chaleur d'activation du premier stade de frittage en phase β .

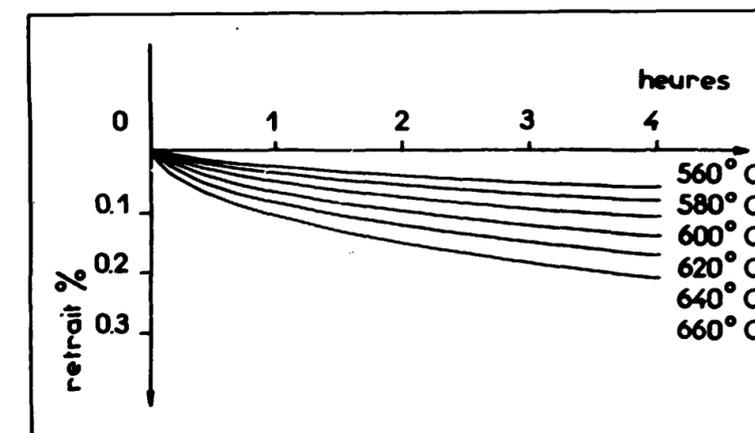


Figure 13 - Courbes de retrait isotherme pour différentes températures du domaine α .

Les valeurs de l'exposant n égal à $2/5$ ainsi que celles des chaleurs d'activation calculées permettent de penser que dans ces deux phases, le premier stade de frittage est régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume. Toutefois l'examen des courbes de retrait en phases β et α permet de constater l'existence de certaines anomalies :

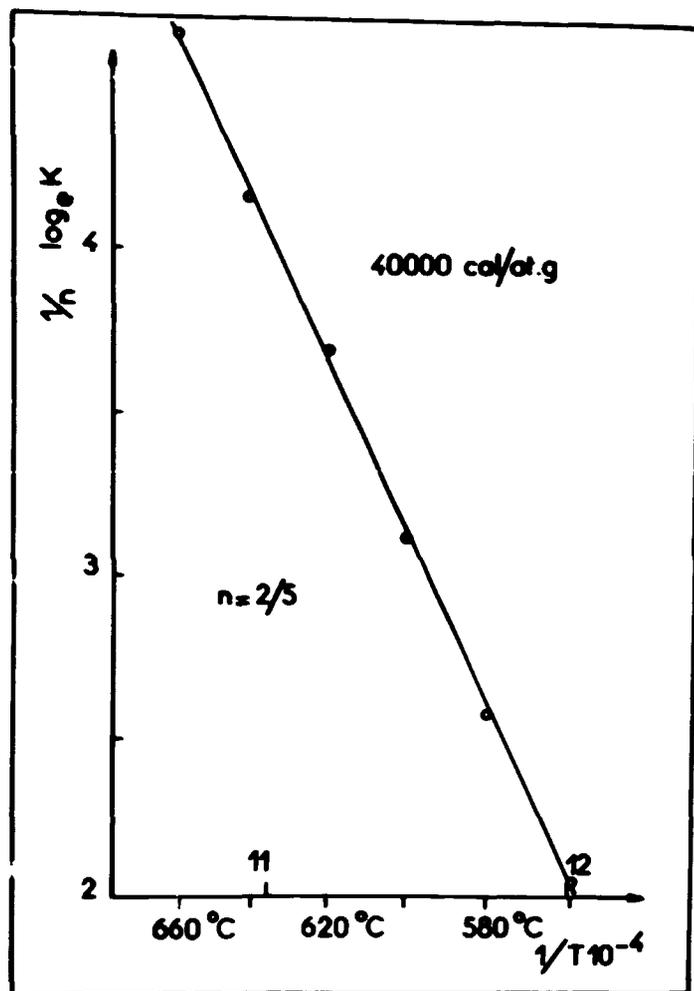


Figure 14 - Chaleur d'activation du premier stade de frittage en phase α .

Les retraits observés pour des durées de frittage de 6 heures aux températures supérieures du domaine α sont plus importants que ceux mesurés pour des durées de 96 heures aux températures de frittage correspondant au bas du domaine β . En effet, l'examen de la figure 15 permet de se rendre compte qu'au bout de 4 heures l'échantillon fritté à 660° C a subi un retrait légèrement supérieur à 0,2 % alors qu'un échantillon fritté 96 heures à 700° C n'a pas encore atteint ce résultat.

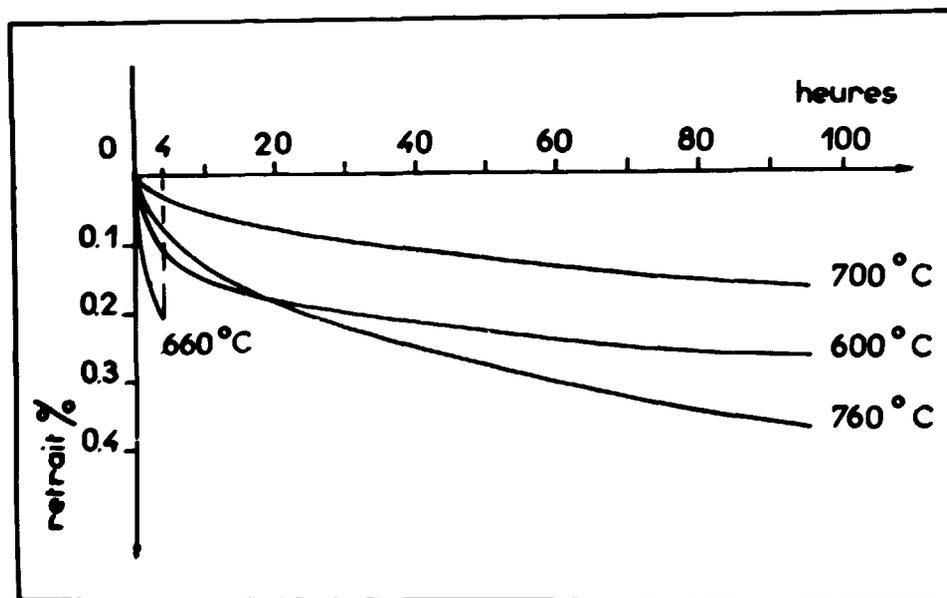


Figure 15 - Comparaison des cinétiques de retrait dans les deux phases α et β .

D'autre part, le dépouillement d'une courbe obtenue à 600° C pour une durée de 96 heures permet de constater que le début du frittage, correspondant à une autodiffusion en volume régi par une loi du type $l = Kt^n$ avec $n = 2/5$, est rapide (de l'ordre de 6 heures). On constate ensuite que la deuxième partie de la courbe semble correspondre (à la précision relativement faible des mesures) à une loi asymptotique du type $l = L - Kt^p$. Par contre dans le domaine β , pour une durée totale du traitement égale à 96 heures on n'observe que le premier stade correspondant à la loi en $t^{2/5}$. Or, d'après les valeurs connues des coefficients d'autodiffusion en volume dans ces deux phases (D_v) $\beta = 5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ à 700° C (22) supérieur à (D_v) $\alpha = 6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ à 650° C (23) et celles des énergies d'activation qui sont comparables on devrait s'attendre au phénomène inverse.

En vue d'expliquer ces anomalies, nous avons effectué une étude dilatométrique détaillée pour préciser l'influence possible des transformations allotropiques sur la cinétique de retrait ; les résultats obtenus sont rassemblés dans le paragraphe suivant.

I - 4. INFLUENCES DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ SUR LA CINÉTIQUE DE RETRAIT

I-4-1. Influence de la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sur la cinétique de retrait en phases α et β .

Les anomalies observées plus haut peuvent cependant être expliquées en supposant une légère augmentation de la taille du grain lors du passage du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$, qui provoque de ce fait une diminution du nombre de particules présentant un joint de grain dans les zones de soudure entre granules initiaux de la poudre : ceci entraîne un ralentissement de la cinétique de frittage. Ce phénomène a été mis en évidence par ICHINOSE et KUCZINSKI (25) au moyen d'expériences sur des fils de cuivre torsadés, présentant ou non des joints de grains dans la zone de raccordement entre fils ; en l'absence de joints dans ces zones, le frittage est considérablement retardé mais pour autant le mécanisme qui intervient demeure l'autodiffusion en volume.

En vue de confirmer cette hypothèse, des essais de frittage en phase α interrompus par des passages en phase β ont été effectués ; la figure 16 rassemble les résultats obtenus. Dans une première expérience un échantillon fritté en α 1 heure à 600° C a été ensuite porté en β à la température de 700° C ; on constate que l'amplitude de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est faible ; si l'échantillon est alors refroidi jusqu'à la température initiale de 600° C, on observe alors la présence de la transformation (segment AB) commençant à une température de 620° C, se terminant à 600° C et dont l'amplitude est légèrement supérieure à 0,1 %. L'enregistrement de la courbe de retrait à 600° C est alors poursuivi et l'on constate que la vitesse de retrait est nettement moindre que celle observée à la même température au début de l'expérience en phase α . Sur ce même graphique, nous avons aussi figuré l'enregistrement d'une courbe de retrait à 700° C montrant la diminution de la vitesse de retrait en phase β par rapport à celle observée en phase α en confirmant ainsi les expériences reportées sur la figure 15.

Une expérience semblable a été effectuée à la température de 660° C ; après 1 heure de frittage en phase α l'échantillon a été également porté à 700° C puis ramené de nouveau à 660° C. L'enregistrement de la courbe de retrait permet de constater ici encore que la vitesse de retrait est diminuée ; il est important de noter que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement ne s'est pas produite, si bien qu'à la température de 660° C le retrait observé correspond à un frittage en phase β . Ce fait peut être confirmé : en effet,

si l'on refroidit l'échantillon, on observe la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (segment CD) dans un intervalle de température compris entre 620 et 600° C.

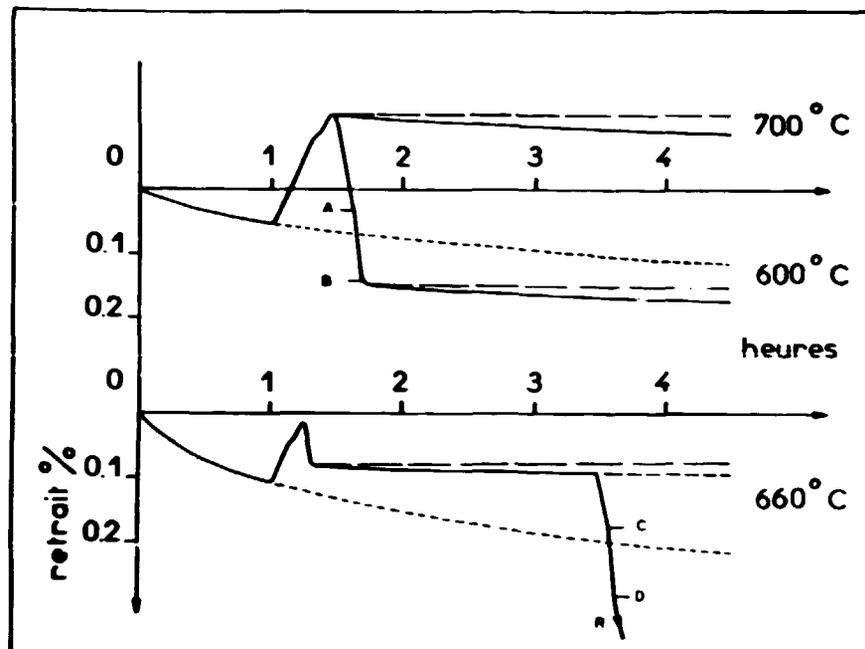


Figure 16 - Influence du passage du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sur la cinétique de retrait en phases α et β .

Ces écarts avec les valeurs des températures de transformation déterminées sur uranium massif seront étudiées d'une façon détaillée dans le chapitre II.

Ces expériences confirment pleinement l'hypothèse de l'influence du grossissement du grain, dû au passage du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$, sur la cinétique de retrait ; le frittage en phase β régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume est ralenti par suite de la modification structurale due à la variation de taille moyenne du grain et ceci bien que les coefficients d'autodiffusion en volume dans cette phase soient légèrement supérieurs à ceux déterminés en phase α .

1-4-2. Influence de la transformation allotropique $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait en phase γ .

Des expériences similaires en vue de déterminer l'influence du passage du point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait ont été également effectuées ; la figure 17 rassemble les résultats obtenus.

Dans une première expérience, après un court temps de frittage en phase γ à 800° C de l'ordre de 15 minutes (de façon à se trouver encore dans le premier stade de frittage régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume) l'échantillon est porté en phase β , puis immédiatement réchauffé à la température initiale de traitement en phase γ . On constate alors que la courbe de retrait après retour en phase γ a une pente moyenne beaucoup plus faible que celle de la courbe qui aurait été obtenue lors d'un traitement ininterrompu en phase γ à la même température (courbe prolongée en pointillé) ; mais dans les deux cas le dépouillement de ces courbes conduit à un mécanisme d'autodiffusion en volume avec un exposant n égal à $2/5$.

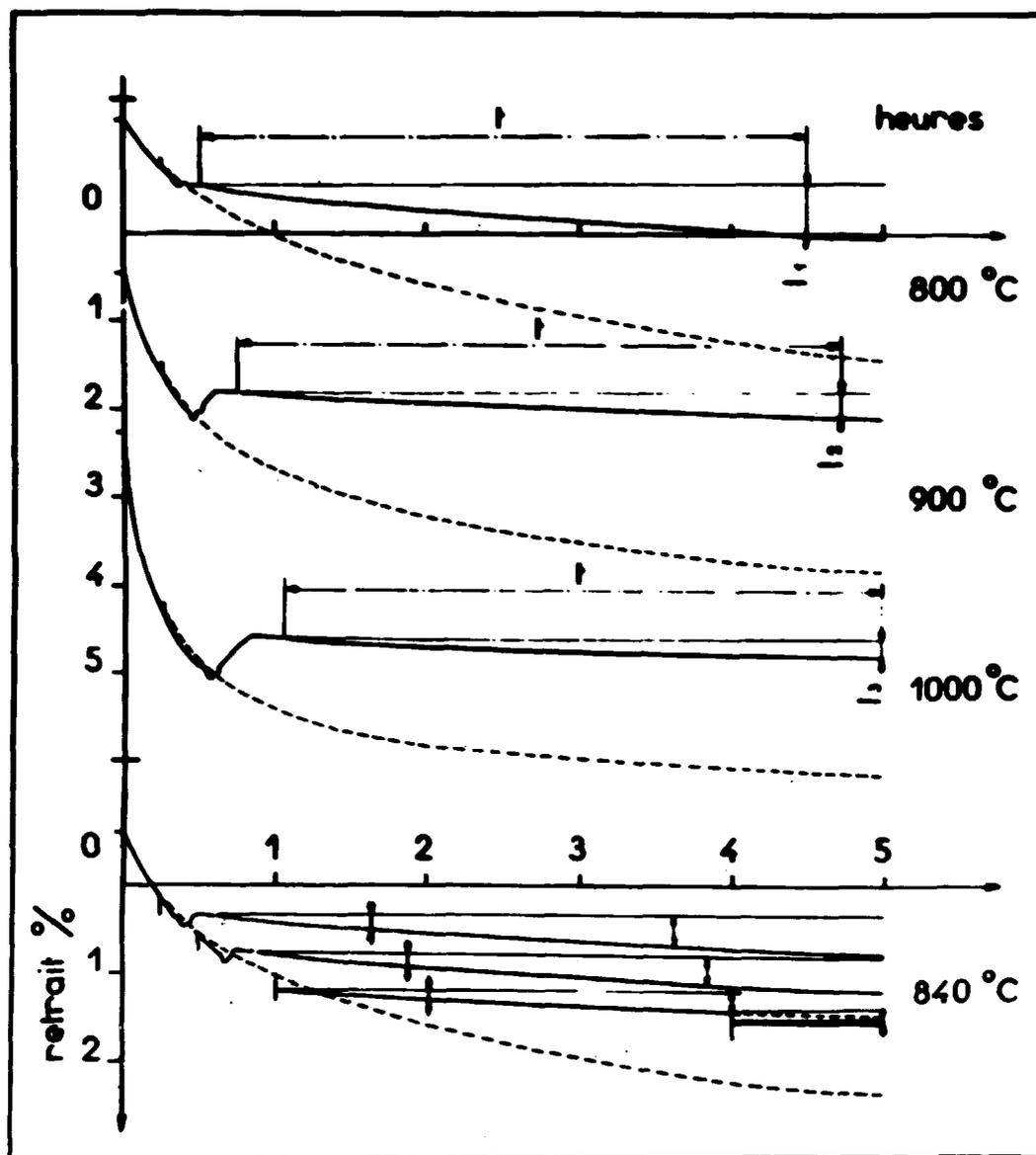


Figure 17 - Influence du passage du point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait en phase γ

On voit donc que le passage du point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ provoque également une diminution de la cinétique de retrait par suite de la variation de taille moyenne du grain, mais que pour autant le mécanisme de frittage reste régi par l'autodiffusion en volume.

D'autre part, l'examen des courbes analogues déterminées pour des températures de frittage plus élevées permet de constater que les retraits observés sont toujours décroissants (comparaison des retraits l_1, l_2, l_3 après un même temps de frittage t pour des températures de 800°C , 900°C et 1000°C). Ceci permet de penser que le phénomène de grossissement du grain est directement lié à l'élévation de température en phase γ à durées de traitement identiques.

En outre, des essais analogues effectués à température constante en γ (soit 840°C mais pour des temps variables, permettent de constater que plus les durées initiales de frittage en phase γ sont longues, plus les amplitudes des retraits observés au bout de temps égaux (après passage en phase β et retour en phase γ) sont faibles.

Il existe donc également un grossissement isotherme du grain lors du frittage en phase γ .

I-4-3. Influence des transformations allotropiques $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait en phase γ .

Des expériences complémentaires représentées par la figure 18 ont permis de confirmer le rôle joué par les transformations allotropiques sur la cinétique de retrait en phase γ .

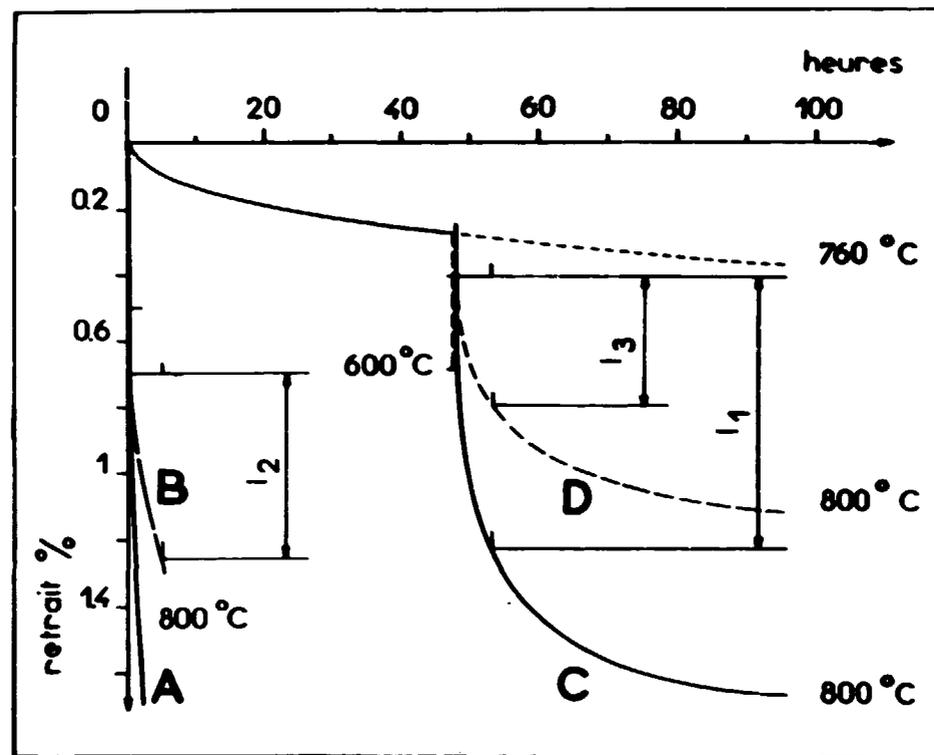


Figure 18 - Influence du passage des points de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait en phase γ .

Dans la partie gauche de cette figure, nous avons représenté la courbe de retrait d'un comprimé fritté à 800° C (courbe A) ; associée à cette courbe nous avons également reporté à la même échelle (en traits interrompus longs) la courbe obtenue après un frittage de 15 minutes en phase γ , suivi d'un passage en β et retour en γ à la température initiale de 800° C (courbe B) ; le retrait l_2 mesuré sur cette courbe B après 5 heures de frittage final en γ est de 0,55 %, bien inférieur à celui observé pour le même temps sur la courbe A précédente (2,7 % et non représenté sur la figure). Nous avons comparé ce retrait l_2 à celui observé après un frittage préliminaire de 48 heures en phase β à 760° C ; le retrait l_1 déterminé ensuite par frittage en phase γ à 800° C (courbe C) pour la même durée de 5 heures est de 0,82 % donc supérieur à l_2 mais bien inférieur au retrait normal observé sans frittage intermédiaire en phase β , soit rappelons-le, 2,7 %. Ceci semble indiquer que ce frittage intermédiaire en phase β a eu pour résultat de faire grossir la taille du grain, mais d'une façon moins marquée qu'à la suite du passage du point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$.

Enfin, dans une dernière expérience, après un frittage préliminaire de 48 heures à 760° C, l'échantillon a été refroidi en phase α à 600° C puis réchauffé en phase γ à la température de 800° C (courbe D) ; le retrait l_3 mesuré sur la courbe D obtenue (en traits interrompus courts) au bout de 5 heures de traitement n'est que de 0,4 %, donc inférieur aux valeurs l_1 et l_2 précédentes.

Nous constatons ici également l'influence de la variation de taille du grain due au passage des points de transformation sur la cinétique de retrait.

I-4-4. Interprétation du rôle joué par les transformations allotropiques sur la cinétique de retrait.

Il résulte de toutes ces expériences que le passage des points de transformation, soit à la chauffe, soit au refroidissement provoque un ralentissement dans la cinétique de retrait par suite de l'augmentation de taille des grains ; pourtant l'examen des valeurs des retraits obtenus pour chaque domaine permet de constater que le retrait en phase γ est toujours supérieur aux retraits déterminés dans les deux autres phases, bien que l'on franchisse deux points de transformation. Pour expliquer ce fait, il suffit de se reporter à la figure 19 représentant les valeurs des coefficients d'autodiffusion de l'uranium dans les trois phases α , β , γ déterminées directement par les radiotraceurs (20), (23), (24).

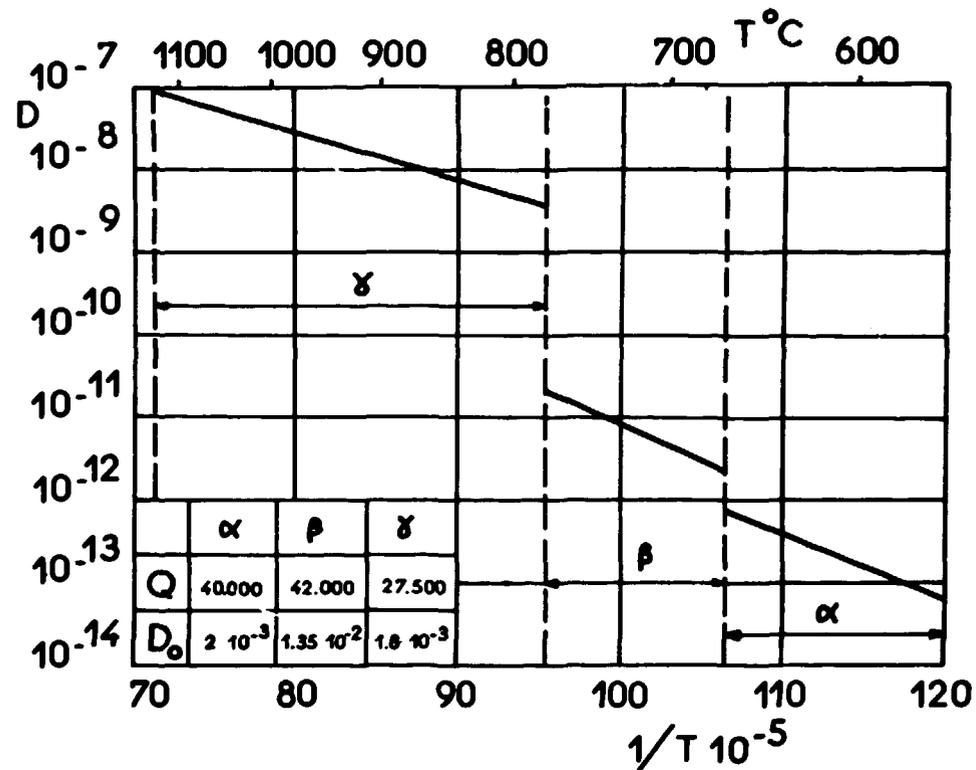


Figure 19 - Valeurs des coefficients d'autodiffusion en volume dans l'uranium.

Alors qu'au voisinage du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ le coefficient d'autodiffusion en volume en phase β est environ 10 fois plus grand que celui déterminé en phase α , on observe une variation beaucoup plus importante de part et d'autre du point de transformation $\beta \rightarrow \gamma$: en effet, le coefficient d'autodiffusion en volume en phase γ est environ 300 fois plus important que celui en phase β . C'est cette grande différence des coefficients d'autodiffusion en volume qui permet d'expliquer l'importance des retraits observés en phase γ . Par contre, cette différence entre les phases α et β étant très faible (de l'ordre d'un facteur 10), la modification structurale au passage $\beta \rightarrow \alpha$ est suffisante pour que l'on observe des retraits en phase β inférieurs à ceux déterminés en phase α , tout au moins pour les températures voisines du point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

I - 5. CONCLUSIONS.

L'étude de la cinétique de retrait en condition isotherme à différentes températures des trois domaines α , β , γ , permet de dégager différents résultats dont certains se déduisent directement des

courbes expérimentales obtenues ou de leurs équations approchées. En outre, en comparant les chaleurs d'activation trouvées à celles mesurées à partir d'autres méthodes, il est possible de faire quelques hypothèses sur les mécanismes qui interviennent pendant le frittage de la poudre d'uranium étudiée. Rappelons les principaux résultats obtenus :

I-5-1. Une des premières conclusions de tous les essais décrits est que la cinétique de retrait isotherme est régie par un petit nombre de lois simples, toutes du même type, à savoir que le retrait est proportionnel à une puissance n du temps, n étant fractionnaire et inférieur à 1, soit positif dans le premier stade de frittage, soit négatif dans le stade ultime.

Ce résultat est valable dans les trois domaines correspondant aux différentes variétés allotropiques de l'uranium. En phases β et α la valeur de l'exposant n pour le premier stade de frittage a été trouvée égale à $2/5$; pour ces deux phases le stade ultime du frittage n'a pu être étudié par suite du manque de précision dû à la faible variation de retrait mesuré entre chaque courbe enregistrée pour des traitements de longue durée.

En phase γ la valeur de l'exposant n pour le premier stade du frittage est égale à $2/5$; pour le second stade de frittage l'exposant n a été trouvé égal à $-1/2$.

I-5-2. L'étude du retrait isotherme pour les températures du domaine γ a permis de montrer que la densification des compacts se poursuivait de façon continue et qu'il était vraisemblable qu'à about d'un temps assez long la densité du métal massif pouvait être sensiblement atteinte. La validité des asymptotes déterminées par le calcul sera d'autre part confirmée par des mesures de densité, et de porosité, ainsi que par des observations micrographiques du nombre et de la taille des pores.

I-5-3. Les chaleurs d'activation déduites des courbes dilatométriques ont été comparées à celles mesurées par étude de l'autodiffusion par les radiotraceurs sur l'uranium massif. Dans les trois phases, le premier stade de frittage semble régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume.

En phase γ le stade ultime du frittage à chaleur d'activation faible paraît être régi par un mécanisme d'autodiffusion intergranulaire de lacunes conduisant à l'élimination progressive des derniers pores.

I-5-4. L'étude dilatométrique du frittage dans chaque phase, interrompu par des passages intermédiaires dans chacune des autres phases, nous a permis de constater l'influence de la variation de taille moyenne du grain due au passage des points de transformation. Dans tous les essais effectués le franchissement d'un point de transformation aboutit à une diminution relative de la cinétique de retrait ; nous constatons ainsi l'influence des joints de grains dans l'élimination des lacunes et ceci même pour le premier stade du frittage régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE ET DE QUELQUES PROPRIETES

PHYSIQUES DE L'URANIUM FRITTE DANS LES TROIS PHASES

α , β ET γ .

II - 1. ETUDE MICROGRAPHIQUE.

II-1-1. Généralités.

Etant donné les différences notables observées lors de l'étude dilatométrique, suivant le domaine de température de frittage, il était logique de songer à examiner les structures micrographiques des échantillons correspondants, en particulier en ce qui concerne le rôle éventuel du grossissement du grain sur la cinétique du frittage. En outre, on pouvait s'attendre à observer des différences notables de porosité tant du point de vue taille que morphologie des pores. Malgré les difficultés inhérentes à l'examen de tout matériau fritté, on pouvait supposer que les méthodes classiques de polissage et d'attaque soit chimique, soit électrolytique, seraient susceptibles de révéler la structure des échantillons frittés.

L'emploi de la méthode classique de polissage à la pâte diamantée révèle la structure en lumière polarisée mais présente l'inconvénient de modifier la forme et la taille des pores, en conduisant même à la limite à boucher les pores de plus petite dimension. Les examens par voie chimique ou électrolytique après polissage au diamant ne donnent pas de résultats satisfaisants en raison de la présence des pores d'une part qui s'agrandissent et se déforment et des inclusions d'autre part qui peuvent être confondus avec ceux-ci. De plus, l'état de surface obtenu ne permet plus l'examen des échantillons en lumière polarisée.

Pour révéler de façon plus sûre la microstructure, nous avons été amenés à utiliser une méthode physique. A cet effet, nous avons réalisé un appareil de bombardement ionique suivant le principe indiqué par A. J. CARLSON et al. (26).

La figure 20 montre l'aspect de l'appareil réalisé. L'enceinte à bombardement ionique est représentée schématiquement dans la figure 21 ; elle se compose de deux parties cylindriques A et B à collerettes, en verre pyrex, séparées par un joint torique permettant l'étanchéité au vide.

Le corps A est coiffé d'un chapeau en laiton portant une bague isolée C permettant la connection avec la haute tension.

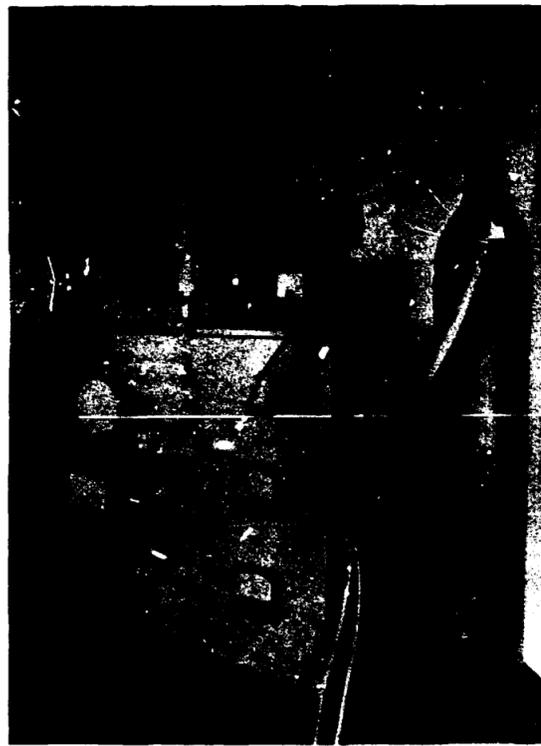


Figure 20 - Installation de bombardement ionique

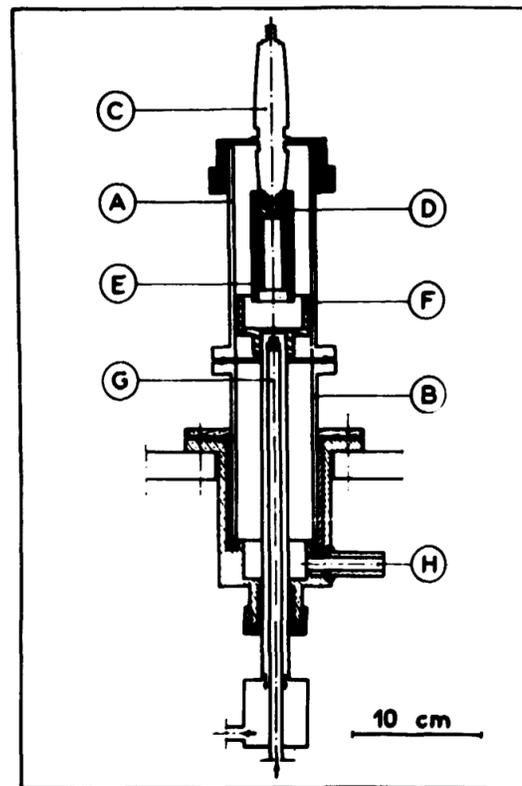


Figure 21 - Croquis schématique de l'enceinte de bombardement.

Sur la bougie C est monté un dispositif formant anode analogue à celui décrit par AZAM (27) ; il comporte essentiellement un canon D en aluminium relié à la haute tension, et un blindage E également en aluminium isolé de D donc de la haute tension ; ce dispositif permet la concentration du faisceau en évitant la généralisation de la décharge dans l'enceinte A.

La cathode F servant de support d'échantillon est également en aluminium et se présente sous forme d'une pièce cylindrique creuse au fond de laquelle repose l'échantillon ; les caractéristiques de cette pièce ainsi que sa disposition par rapport à l'anode permettent d'éviter la propagation de la décharge dans l'enceinte B. La cathode F est refroidie par l'intermédiaire de la pièce G grâce à une circulation d'eau.

L'enceinte B est logée dans un dispositif en laiton portant à sa partie inférieure un embout H relié par l'intermédiaire d'un by-pass, soit à la pompe primaire soit à une réserve de gaz.

L'installation ainsi réalisée permet d'obtenir des débits importants allant jusqu'à 25 mA pour une tension voisine de 4 000 volts et une pression partielle de gaz de 10^{-1} mm de mercure.

Avant d'être attaqués par bombardement ionique, tous nos échantillons ont été préalablement polis par polissage au diamant, la grosseur de la pâte terminale étant de 1μ .

II-1-2. Etude micrographique des échantillons frittés en phase γ à partir de poudre oxydée.

Les échantillons ont été bombardés durant 2 minutes sous 3 000 V, l'enceinte étant remplie d'argon Nertal à une pression partielle de 10^{-1} Torr.

La figure 22 montre l'aspect d'un échantillon fritté 6 heures à 800°C ; on constate que les ponts de soudure sont peu développés, les pores nombreux et que les lisérés d'oxyde entourant chaque granule sont

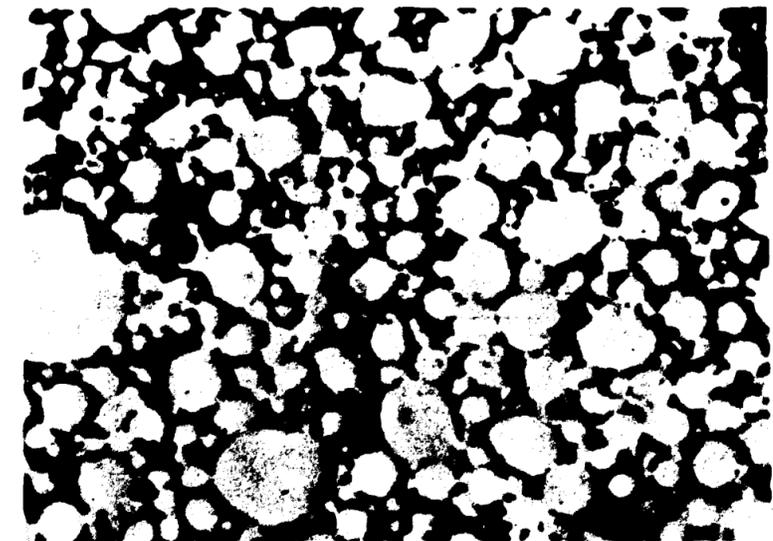


Figure 22 - Echantillon fritté 6 h à 800°C (poudre oxydée) L. N. $\times 1\ 000$ ($d = 13,5 \text{ g/cm}^3$).

importants. Cet échantillon présente une densité de $13,5 \text{ g/cm}^3$ beaucoup plus faible que celle obtenue pour un échantillon fritté 2 heures à 800°C à partir de poudre normale (c'est-à-dire camphrée sous atmosphère d'argon), soit $14,35 \text{ g/cm}^3$ (figure 29).

La figure 23 représente la micrographie d'un échantillon fritté 6 heures à 900°C ; la comparaison avec la figure 31 qui représente l'aspect d'un échantillon fritté 2 heures à 900°C à partir de poudre normale montre également clairement l'influence des couches d'oxyde sur la cinétique de retrait.

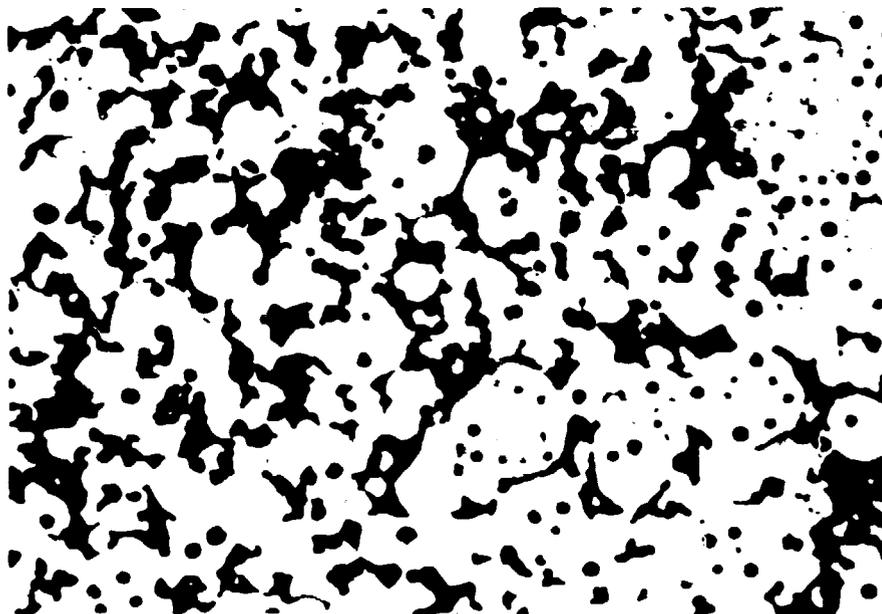


Figure 23 - Echantillon fritté 6 h à 900°C (poudre oxydée) L. N. x 1 000
($d = 14,8 \text{ g/cm}^3$).

La persistance des couches d'oxyde autour de chaque granule de cette poudre oxydée justifie l'hypothèse émise précédemment dans le § 1-2-1 au sujet des expériences dilatométriques réalisées; en effet, nous constatons que la porosité présentée par ces échantillons est plus importante (comparaison respective des micrographies 22-29 et 23-31) et que par suite leur densité est faible. Il semble donc bien établi que plus les couches d'oxyde autour de chaque granule sont importantes, plus la cinétique de retrait est ralentie.

II-1-3. Etude micrographique des échantillons frittés à partir de poudre "normale".

II-1-3-1. Etude micrographique des échantillons frittés en phase α .

Les échantillons frittés en phase α sont fragiles car les ponts de soudure sont peu développés; en outre, l'examen en lumière polarisée nous a permis de constater que les joints de grains à l'intérieur de chaque granule restent limités à la frontière de ceux-ci, du moins pour ceux de taille importante; en effet, pour les petites particules il n'est pas possible de mettre en évidence leur structure.

En raison du manque de cohésion de ces échantillons, nous n'avons pu leur faire subir une attaque par bombardement ionique par suite des arrachements provoqués; c'est pourquoi notre étude s'est limitée à une observation après polissage au diamant. La figure 24 montre l'aspect d'un échantillon fritté 6 heures à 600°C ; les pores sont nombreux et de taille et de forme variables par suite de l'hétérogénéité de dimension des particules de la poudre étudiée.

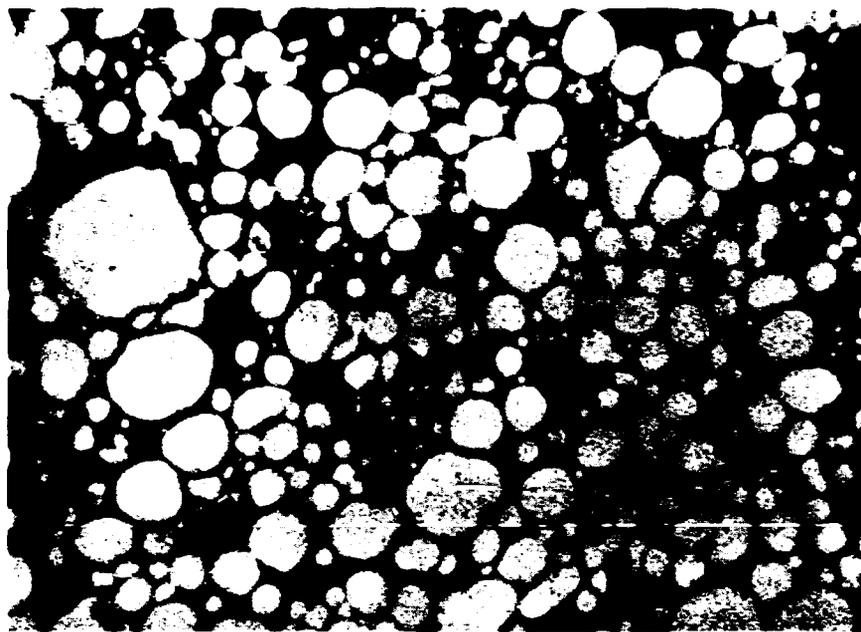


Figure 24 - Echantillon fritté 6 h à 600° C L. N. x 1 000 (d = 13,4 g/cm³)

La comparaison de cette micrographie avec la suivante (figure 25) correspondant à un échantillon fritté 1 heure à 600° C, passé en phase β à 700° C puis à nouveau fritté en α durant 5 heures, montre clairement qu'à densité voisine (13,3 au lieu de 13,4), la densité des granules semble différente.

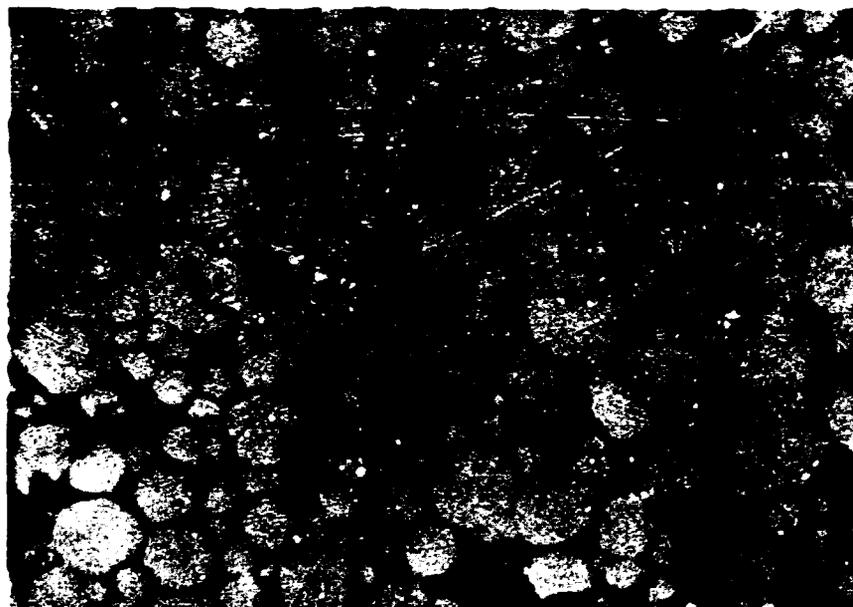


Figure 25 - Echantillon fritté 1 h à 600° C passage en β à 700° C puis 5 h à 600° C L. N. x 1 000 (d = 13,3 g/cm³)

Il est vraisemblable que l'échantillon correspondant à la figure 24 ayant été seulement fritté en phase α puisse présenter après polissage un nombre d'arrachements de particules supérieur à celui ayant subi un passage en β si court soit-il ; en effet, l'examen en lumière polarisée (figure 26) de ce dernier échantillon montre qu'un grain d'orientation unique peut englober plusieurs granules ; par suite ceux-ci plus solidement maintenus ont moins tendance à s'arracher. Cette micrographie illustre également les hypothèses émises précédemment lors du frittage alterné de part et d'autre de $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (figure 16). En effet, lors de l'étude dilatométrique nous avons émis l'idée que la diminution de la cinétique de retrait en phase β pouvait provenir d'un grossissement du grain lors de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Il y a donc un net grossissement

de la structure finale α par rapport à la structure initiale α mais il n'est pas possible de savoir si ce grossissement a eu lieu au chauffage $\alpha \rightarrow \beta$ ou au refroidissement $\beta \rightarrow \alpha$.

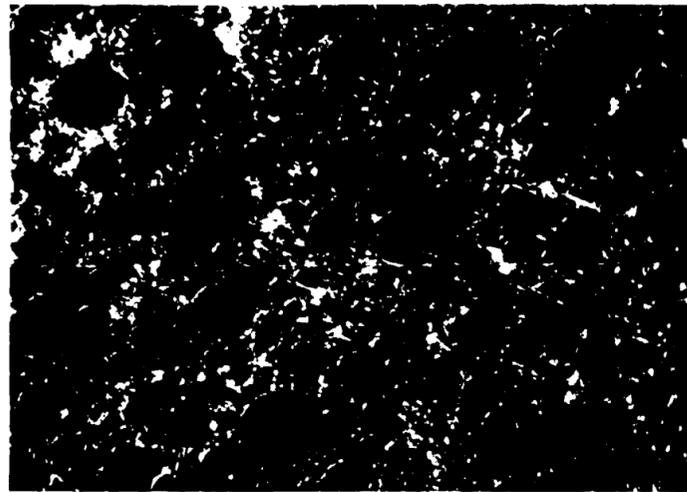


Figure 26 - Même échantillon que précédemment L. P. x 600.

II-1-3-2. Etude micrographique des échantillons frittés en phase β .

Après polissage au diamant les échantillons ont pu être beaucoup plus facilement attaqués par bombardement ionique. Bien que de densités voisines de celles des échantillons frittés en α , les échantillons frittés en β présentent une meilleure tenue mécanique due au grossissement considérable du grain lors du passage du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (se reporter à la figure 28).

La figure 27 montre l'aspect d'un fritté 96 heures à 760° C, attaqué 2 minutes sous 3 000 volts et une pression d'argon de 10^{-1} mm Hg. Les pores sont encore de forme et de taille variables, les ponts de sou-

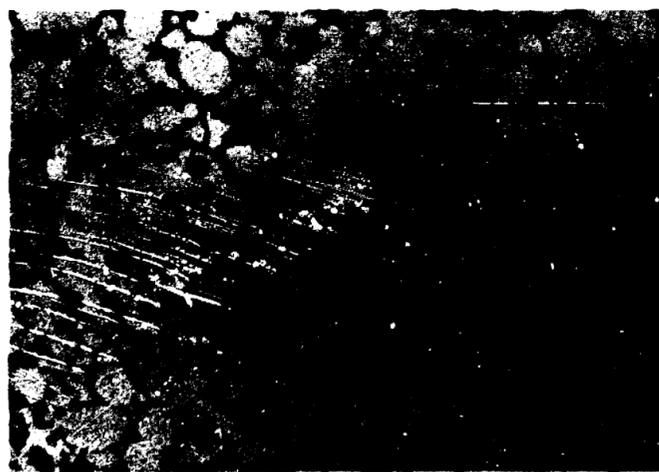


Figure 27 - Echantillon fritté 96 h à 760° C L. N. x 1 000 ($d = 13,6$ g/cm³).

dures sont un peu plus développés que par frittage en α et les granules de taille inférieure à β qui composent la majeure partie de la poudre de départ sont toujours nettement visibles. L'examen en lumière polarisée après polissage au diamant seul, permet de constater que les grains sont grossiers, à contours nettement déchiquetés, ayant largement franchi les contours des granules (figure 28).



Figure 28 - Echantillon fritté 96 h à 700° C L. P. x 75 ($d = 13,4$ g/cm³).

II-1-3-3. Etude micrographique des échantillons frittés en phase γ .

Tous les échantillons étudiés ont été polis et attaqués par bombardement ionique dans les mêmes conditions que précédemment.

Les figures 29 à 35 représentent l'aspect micrographique d'échantillons frittés par ordre de densités croissantes. On constate déjà sur la figure 29 qui correspond à un échantillon fritté 2 heures à 800° C que les contours des plus faibles granules initiaux ont disparu en majeure partie, les liserés d'oxyde étant encore nettement visibles pour les particules de taille plus importante.

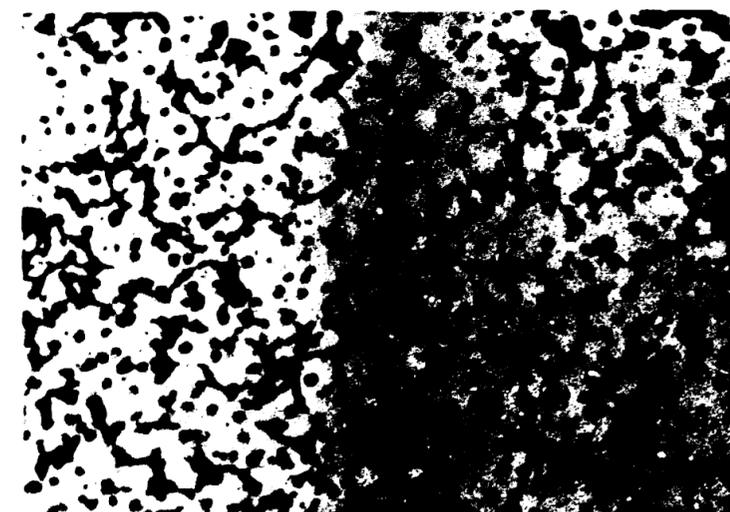


Figure 29 - Echantillon fritté 2 h à 800° C L. N. x 1 000 ($d = 14,35$ g/cm³).

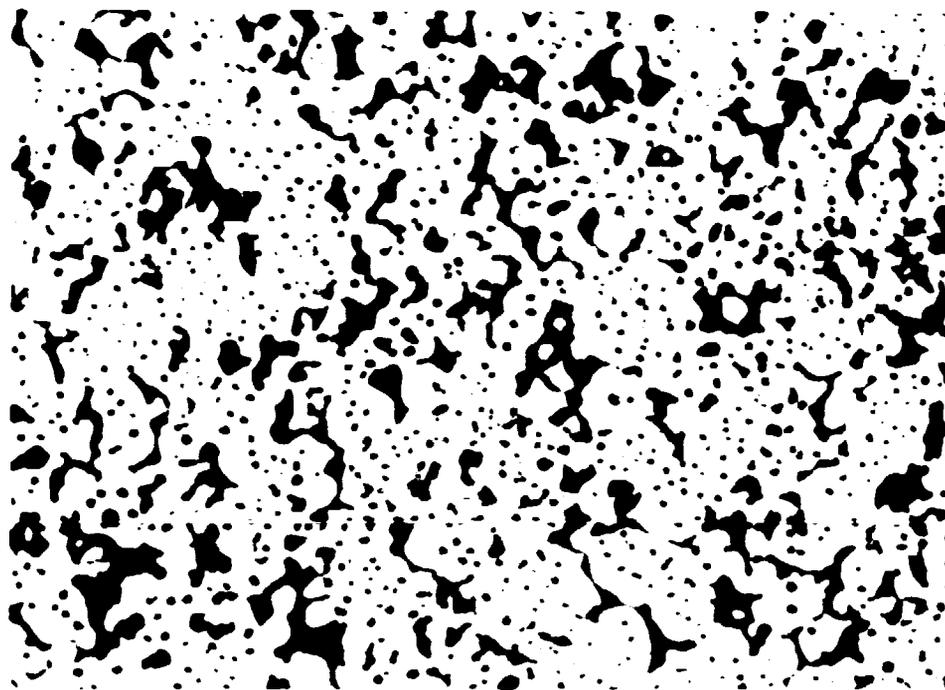


Figure 30 - Echantillon fritté 96 h à 800° C L. N. x 1 000 (d = 15,60 g/cm³).

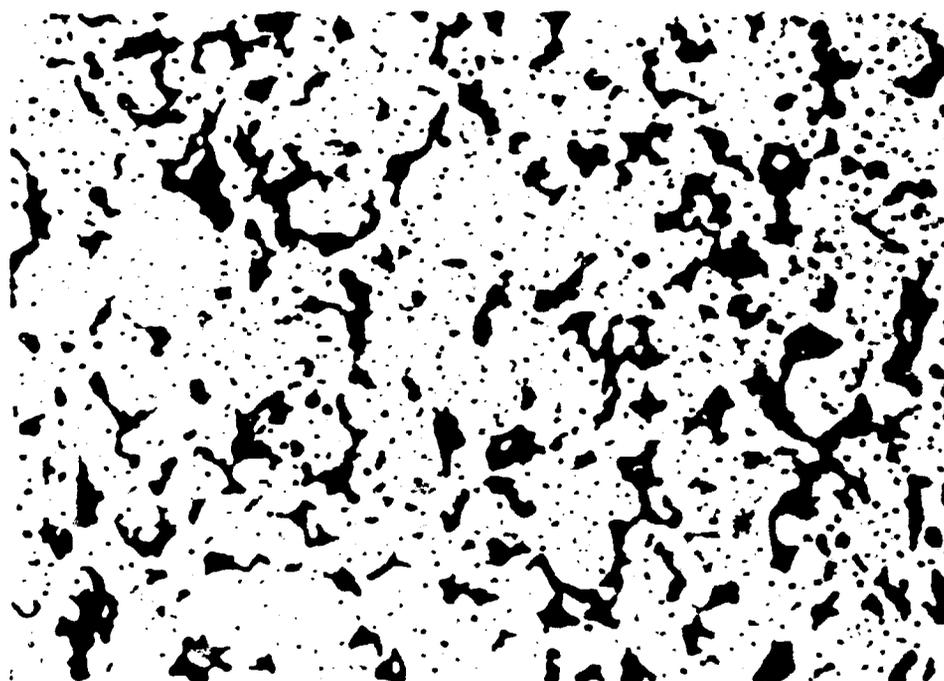


Figure 31 - Echantillon fritté 2 h à 900° C L. N. x 1 000 (d = 15,65 g/cm³).

Au fur et à mesure que les durées et les températures de traitement augmentent, nous constatons la diminution du nombre et de la taille des pores, les lisérés d'oxyde se résorbent, l'oxyde tendant à coalescer (figure 30 à 35) ; cet aspect est particulièrement net pour un échantillon fritté 2 heures à 1 100° C qui atteint une densité de 18,2 (figure 35).

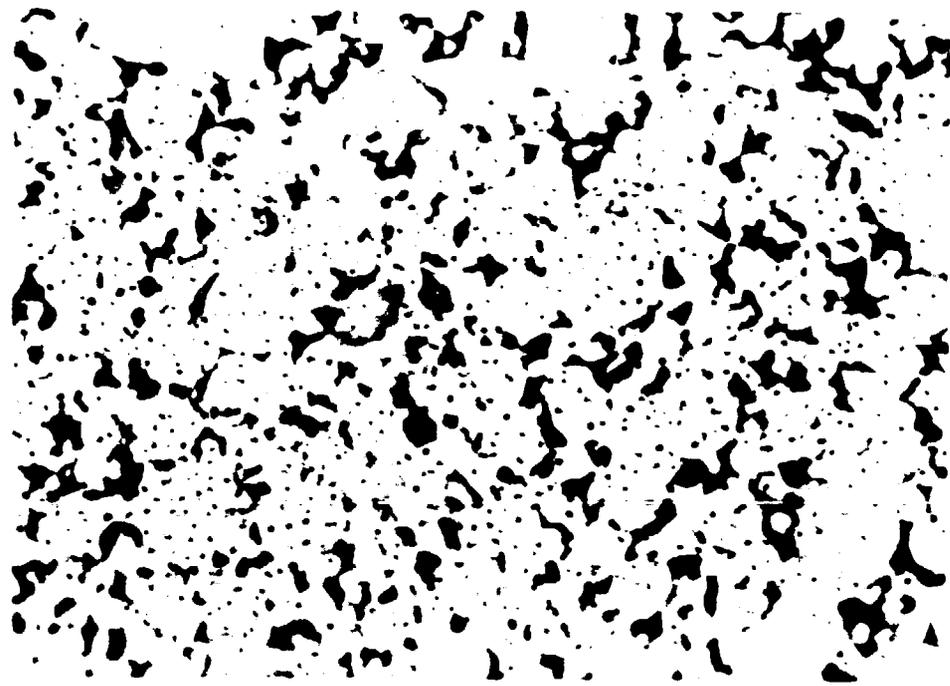


Figure 32 - Echantillon fritté 96 h à 900° C L. N. x 1 000 ($d = 16,5$
 g/cm^3).

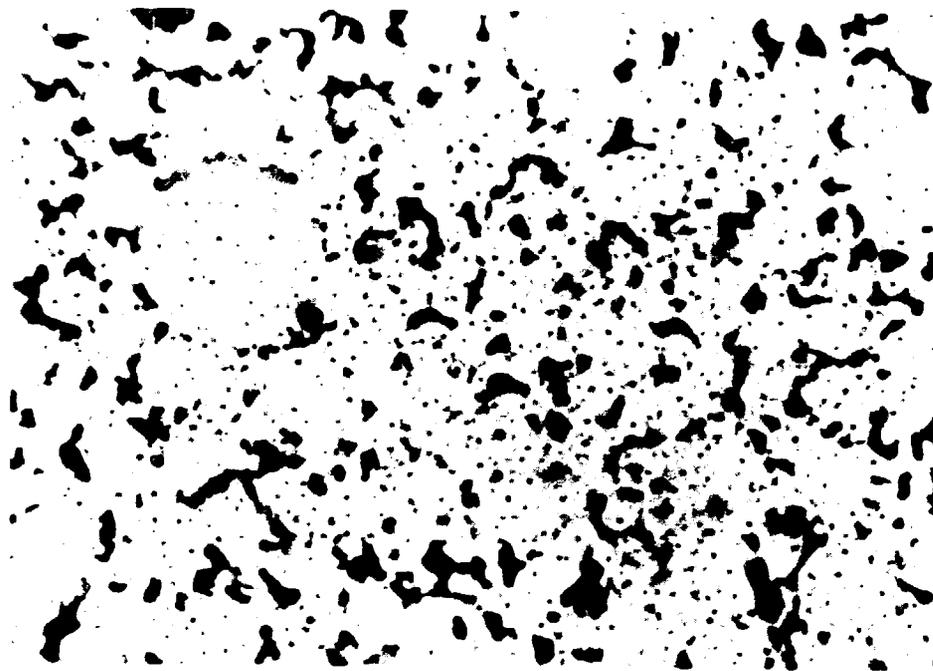


Figure 33 - Echantillon fritté 2 h à 1 000° C L. N. x 1 000 ($d = 16,9$
 g/cm^3).

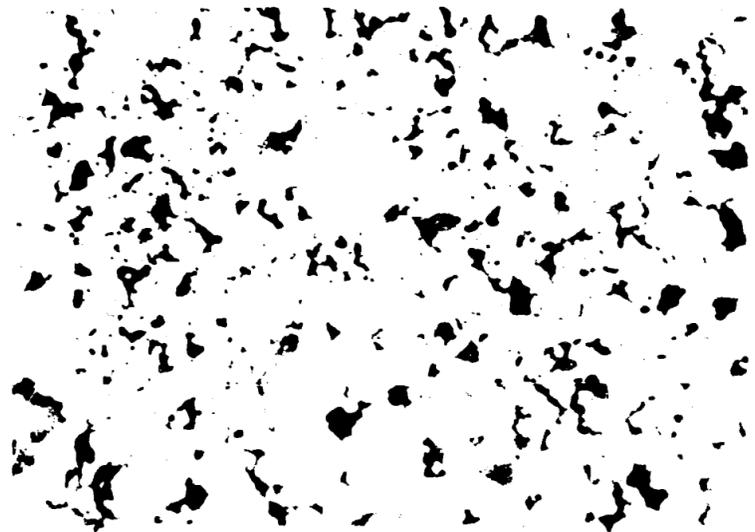


Figure 34 - Echantillon fritté 96 h à 1 000° C L. N. x 1 000 (d = 17,4 g/cm³).

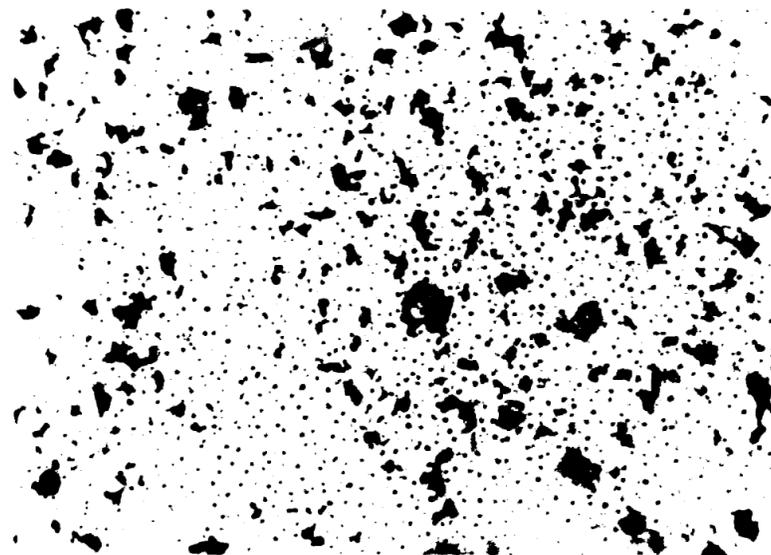


Figure 35 - Echantillon fritté 2 h à 1 100° C L. N. x 1 000 (d = 18,2 g/cm³).

La figure 36 montre la structure d'un échantillon fritté 96 heures à 1 000° C, examiné en lumière polarisée après polissage au diamant. Nous voyons que les grains sont gros et à contours nettement définis (moins déchiquetés qu'après traitement en phase β).

L'examen des figures 29 à 35 permet en outre de se rendre compte de l'existence d'un réseau de germes d'oxyde d'autant plus dense que les échantillons sont mieux frittés. Ces germes d'oxyde sont formés lors du bombardement ionique et peuvent vraisemblablement être reliés à la présence des impuretés et des dislocations localisées dans le métal.



Figure 36 - Echantillon fritté 96 h à 1 000° C L. P. x 75 (d = 17,4 g/cm³).

Ce réseau de germes d'oxyde sera également observé plus loin sur l'uranium massif et nous permettra de distinguer les joints de grains, les sous-joints de polygonisation et les macles.

En vue de déterminer la polygonisation éventuelle sur nos échantillons frittés, nous avons attaqué ceux-ci plus fortement, c'est-à-dire sous 4 000 volts - 20 mA et une pression d'argon toujours égale à 10⁻¹ mm Hg. Le temps d'attaque a été poussé jusqu'à 10 min.

La figure 37 représente l'aspect d'un échantillon fritté 2 heures à 900° C ; nous constatons que les germes d'oxyde ont tendance à grossir (figure 37 à comparer à la figure 31), mais qu'ils ne dessinent pas de réseau nettement défini. La figure 38, qui représente la même plage de l'échantillon attaqué par bombardement et examiné en lumière polarisée, montre l'existence de 2 grains séparés par un joint.

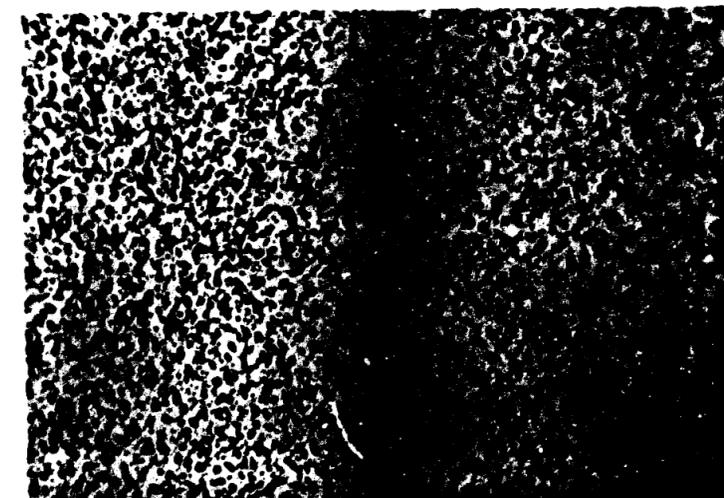


Figure 37 - Echantillon fritté 2 h à 900° C L. N. x 300 (d = 15,65 g/cm³).

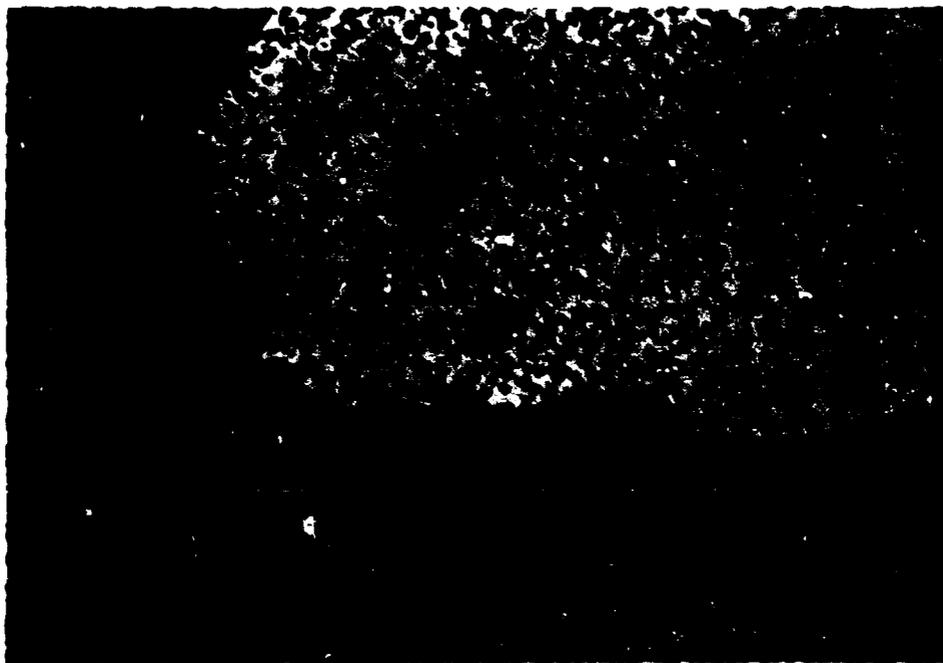


Figure 38 - Echantillon fritté 2 h à 900° C. Même plage que figure 37.
L. P. x 300 ($d = 15,65 \text{ g/cm}^3$).

La figure 39 représente l'attaque par bombardement d'un échantillon fritté 96 heures à 1 000° C; ici l'oxydation seule de l'échantillon a nettement différencié deux grains en raison de la plus forte densité du fritté ($d = 17,4 \text{ g/cm}^3$), alors que la densité plus faible du fritté de la figure 37 ($d = 15,65 \text{ g/cm}^3$) exigeait l'emploi de la lumière polarisée pour distinguer les différents grains.

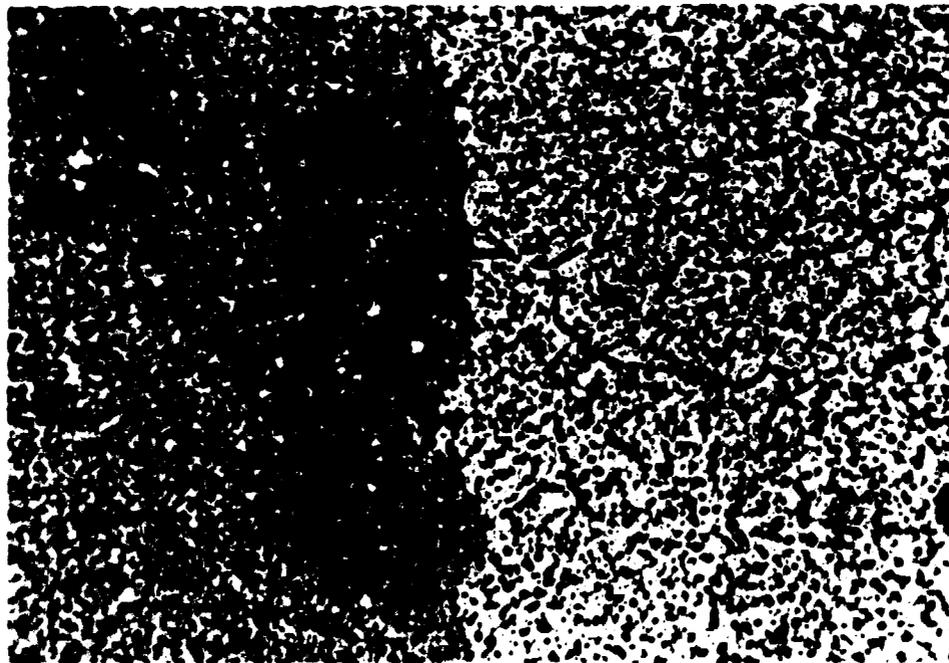


Figure 39 - Echantillon fritté 96 h à 1 000° C L. N. x 300 ($d = 17,4 \text{ g/cm}^3$).

Nous observons, en outre, un réseau plus ou moins bien défini constitué par des alignements de germes d'oxyde.

L'étude micrographique précédente nous a permis de constater l'évolution progressive de la porosité en fonction des durées et des températures de traitement ; nous avons pu également mettre en évidence la coalescence de l'oxyde contenu dans le fritté. En outre, l'examen des micrographies précédentes montre la présence d'une seconde phase généralement localisée à la périphéries des granules de poudre. Cette seconde phase a pu être mise également en évidence sur les échantillons les plus denses par attaque chimique dans une solution à 3 % de fluorure d'ammonium (figure 40). Nous distinguons également ici nettement les différentes inclusions (en blanc : seconde phase A, en gris : oxyde B) ; associés aux inclusions d'oxyde, nous constatons la présence des pores C (aspect foncé). En vue de déterminer la nature de ces inclusions, nous avons fait des enregistrement de diagramme de diffraction X à l'aide d'un diffractomètre à compteur. La figure 41 montre les

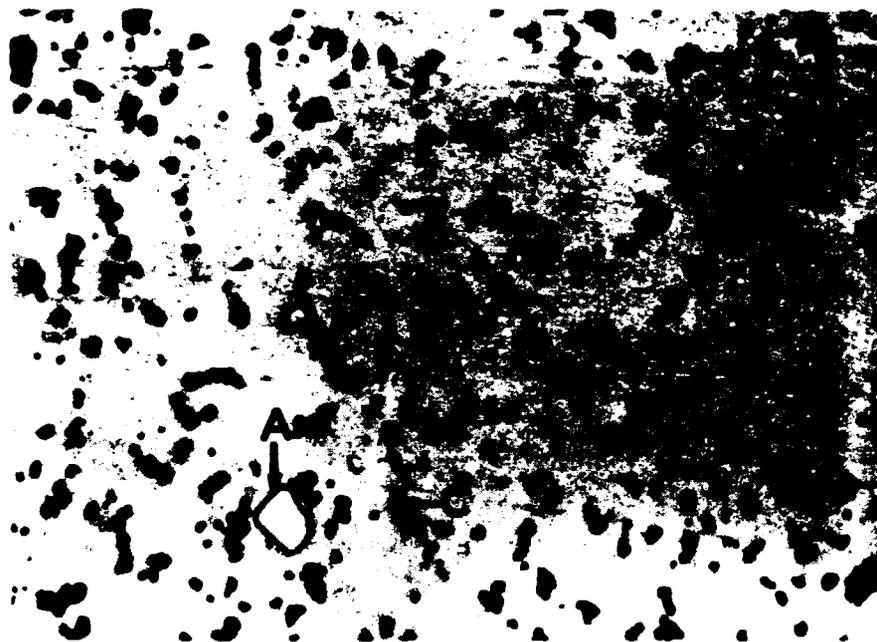


Figure 40 - Echantillon fritté 2 h à 1 100° C (Polissage diamant + attaque chimique) L. N. x 1 000 .

raies caractéristiques obtenues ; outre la présence de raies dues à l'uranium et à l'oxyde, nous obtenons des raies qui peuvent provenir de la diffraction d'un composé du type U (NCO). En effet, le tableau suivant donne la valeur calculée de l'angle de diffraction pour la raie (111) sur les composés UO, UC, UN ainsi que l'angle observé expérimentalement sur le composé mixte.

Composés	U N	U C	U O	mixte
2θ	31°42'	31°15'	31°24'	31°30'

L'analyse des impuretés effectuée par le Service de Chimie des Solides de Grenoble, nous a permis de confirmer les observations précédentes ; en effet, les teneurs en impuretés dans nos échantillons sont les suivantes : C : 150 p. p. m. ; N : 300 p. p. m. L'oxygène par contre n'a pu être dosé avec précision.

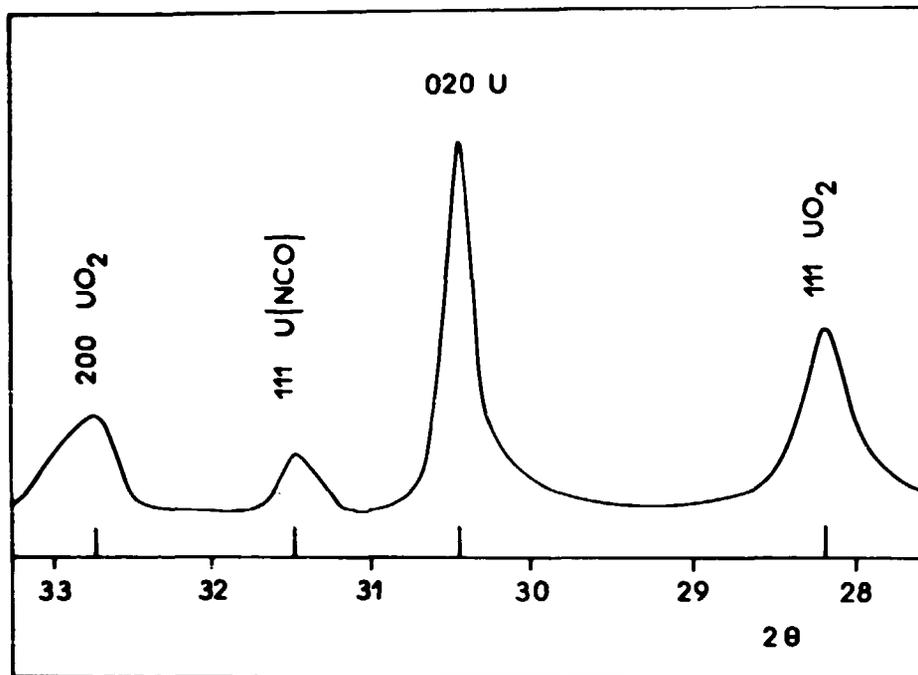


Figure 41 - Premières raies caractéristiques observées par diffractométrie sur un échantillon d'uranium fritté.

Par ailleurs, les figures 37 à 39 nous ont permis de constater que ces échantillons frittés ne présentaient pas de macles au contraire de l'uranium massif de grosseur de grain comparable ; on peut expliquer ce phénomène en admettant que les contraintes internes dues à l'anisotropie de dilatation de l'uranium, qui conduisent normalement à la formation de macles dans l'uranium massif par exemple par simple refroidissement de 300 à 400° C jusqu'à 20° C sont sans effet dans l'uranium fritté par suite de la présence de la porosité qui permettrait une accommodation continue des déformations induites par ces contraintes. D'autre part, ces figures (37 à 39) permettent de constater que les échantillons traités ne présentent pas de polygonisation ; seuls les examens obtenus à partir d'échantillons frittés à haute température permettent de constater la présence d'un réseau discontinu d'alignements formés de germes d'oxyde et pouvant correspondre à une polygonisation imparfaite qui se serait développée en phase α puisque ce réseau ne traverse pas les contours des grains observés.

Enfin, l'examen des figures précédentes (27 à 35) montre l'existence de germes d'oxyde d'autant plus nombreux et plus fins que les échantillons sont de plus forte densité ; si on suppose que les germes d'oxyde prennent naissance à l'aplomb des points d'émergence des dislocations, celles-ci provoqueront davantage la formation des germes que la durée et la température croissante auront facilité la diffusion et donc la décoration des dislocations par les impuretés.

II - 2. MESURE DES DENSITES ET DES POROSITES .

II-2-1. Mesure des densités .

Cette mesure a été effectuée juste après frittage sans polissage des échantillons pour éviter de remplir les pores par l'eau.

Dans une première étude, nous avons utilisé diverses méthodes de façon à déterminer celle pouvant donner les meilleurs résultats.

- Mesure à l'aide d'un picnomètre rempli de mercure bidistillé.
- Mesure de la poussée subie par l'échantillon plongé dans du mercure bidistillé et suspendu par un fil au plateau d'une balance.
- Mesure par détermination des dimensions à l'aide d'un palmer au 1/50.

Les valeurs obtenues sur des échantillons élaborés à partir de poudre à plus forte teneur en oxyde sont rassemblés sur la figure 42 (courbes inférieures). Les valeurs trouvées par la méthode du picnomètre sont plus élevées et présentent une dispersion plus grande par suite de l'impossibilité d'éviter un contact entre les échantillons et la surface en verre du picnomètre ; ce contact favorise la formation sur les échantillons de zones qui ne sont pas en contact avec le mercure, et conduit donc à une erreur non négligeable sur la détermination des volumes. En outre, la difficulté de faire affleurer avec précision le niveau du mercure à une certaine hauteur repérée du picnomètre cause également des erreurs sensibles sur la détermination des volumes.

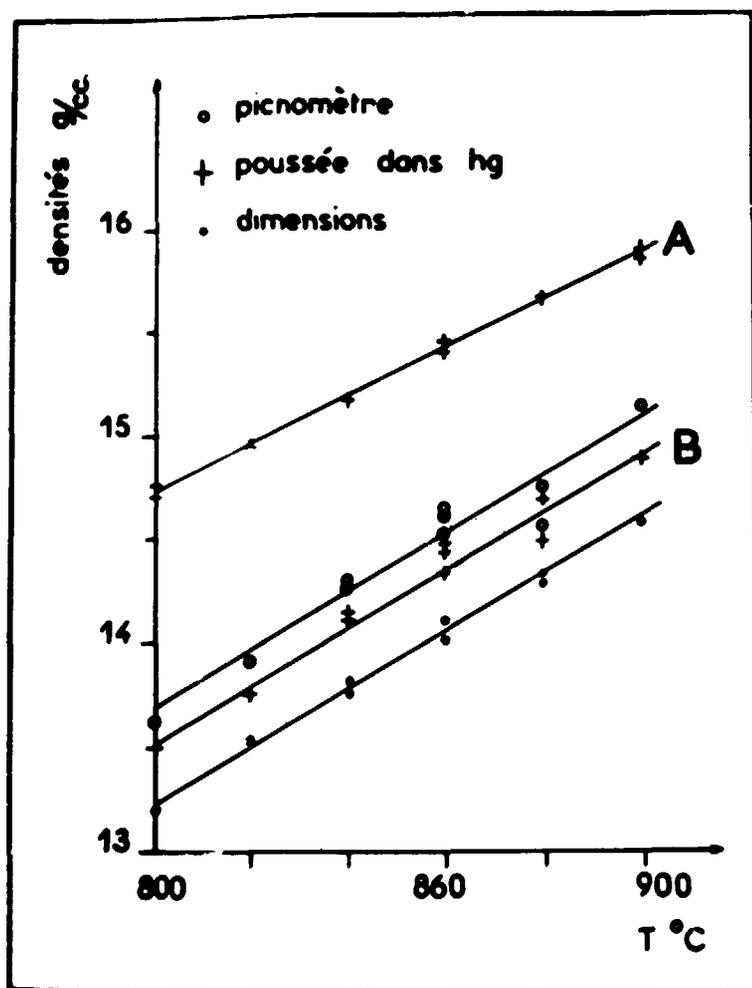


Figure 42 - Comparaison des densités obtenues sur des échantillons frittés à partir de poudre en teneur en oxyde différente pour des temps de frittage de 6 h.

Les valeurs déterminées par mesure des dimensions des échantillons sont par contre toutes plus faibles ; en effet, dans cette méthode, le volume mesuré est plus important que le volume réel, en raison

des variations du microprofil géométrique du fritté et par suite les densités trouvées sont toutes inférieures aux densités réelles.

D'autre part, la méthode de la poussée dans le mercure donne des résultats légèrement inférieurs à ceux obtenus à l'aide du picnomètre rempli de mercure, mais avec une dispersion moindre. Cette méthode nous semble donc donner les résultats les plus vraisemblables. Dans la suite, les mesures seront uniquement faites en utilisant cette technique expérimentale à une exception près qui sera signalée ci-dessous.

Sur la figure 42 nous avons aussi porté les valeurs des densités obtenues sur des échantillons élaborés à partir de poudre ne présentant pas d'oxydation supplémentaire lors du camphrage. La comparaison des courbes obtenues par mesure de la poussée subie par les échantillons plongés dans le mercure, permet de constater l'influence de la teneur en oxyde ; les échantillons ne présentant que peu d'oxyde donnent une densité nettement plus élevée (comparer courbes A et B, figure 42).

La figure 43 rassemble les valeurs des densités des échantillons frittés dans les trois phases α , β , γ à partir de poudre normale, c'est-à-dire camphrée sous atmosphère inerte d'argon. Dans les phases α et β les densités des échantillons frittés étant inférieures à celle du mercure, ont été obtenues par détermination des dimensions à l'aide d'un palmer au 1/50 ; les densités ont été mesurées sur des échantillons frittés 6 h en phase α et 96 h en phase β , durées respectives du premier stade de frittage dans ces deux phases. Dans le domaine γ nous avons porté les densités des échantillons correspondant également aux divers traitements dilatométriques effectués pour les durées de 2 h, 6 h, 48 h et 96 h, durées qui toutes sont supérieures aux durées minimales du premier stade de frittage quelle que soit la température.

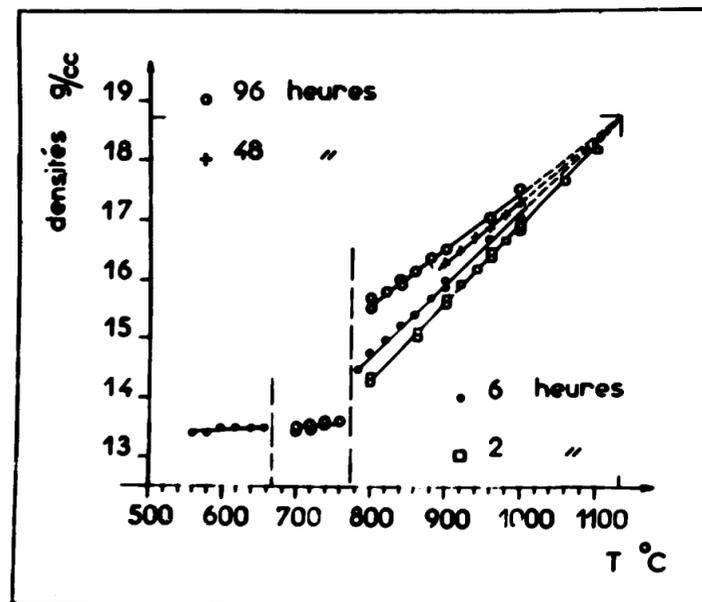


Figure 43 - Variation des densités dans les trois domaines α , β , γ pour des échantillons frittés à partir de poudre "normale".

Nous pouvons constater que l'accroissement de la densité en fonction de la température de frittage s'opère de façon progressive et continue ; ce résultat est en accord avec la succession des différentes courbes dilatométriques obtenues.

Dans le domaine γ l'évolution de la densité en fonction de la température est très rapide. L'extrapolation des différentes droites obtenues pour des durées de frittage diverses conduit à une densité proche de 18,7, pour une température voisine du point de fusion ; cette densité est voisine de celle que pourrait avoir un échantillon sans pore, fritté au voisinage du point de fusion, en supposant que la poudre utilisée présente 1 % d'impuretés possédant des densités inférieures à celle de l'uranium.

A titre de comparaison, la mesure de la densité d'un uranium de pureté électrolytique fondu sous vide donne une valeur de 18,90 alors que la densité théorique de l'uranium massif calculée à partir des paramètres cristallographiques de la maille orthorhombique α est de 19,06 à 25° C (32).

Si l'on examine la figure 43, on peut être frappé de constater que toutes les courbes de variation de la densité en fonction de la température pour une même durée de frittage passent toutes par extrapolation aux hautes températures par un même point dont les coordonnées sont respectivement la température de fusion de l'uranium et la densité limite de 18,7. Le fait que chaque courbe est linéaire en fonction de la température implique que pour chaque durée de frittage envisagée (2, 6, 48 et 96 heures) on ait dépassé le premier stade du frittage même aux plus basses températures du domaine γ . Il devrait en être tout autrement si on avait pu tracer la courbe de variation de densité en fonction de la température de frittage pour une durée plus courte de frittage (30' à 1 heure). Dans ce cas, en effet, on se trouverait encore dans le premier stade du frittage du moins aux plus basses températures du domaine γ .

II-2-2. Mesure des porosités.

A partir des densités obtenues précédemment, l'on peut déterminer la porosité totale présentée par chaque échantillon. Pour déterminer la part relative entre porosité ouverte et porosité fermée, nous avons plongé nos échantillons dans un ballon contenant de l'eau au-dessus de laquelle nous établissions un vide primaire, de façon à dégazer complètement les échantillons et de permettre à l'eau de pénétrer dans la totalité des pores interconnectés à la surface. Dans ces conditions les résultats obtenus sont identiques, aux erreurs d'expériences près, à ceux présentés par mesure des porosités à l'aide du tétrachlorure de carbone en raison de sa faible tension superficielle (28 dynes/cm).

Les figures 44 et 45 représentent respectivement les mesures de porosité établies d'une part sur des échantillons élaborés à partir de poudre plus oxydée et, d'autre part, à partir de poudre "normale". On constate que la porosité ouverte présente des valeurs plus importantes que la porosité fermée mais qu'elle décroît rapidement en fonction de la température. Par contre, la porosité fermée reste sensiblement constante sur un intervalle de température très grand et ne présente des valeurs décroissantes qu'au-dessus de 1 000° C pour les frittés obtenus à partir de poudre "normale" (figure 47).

Des mesures de porosité similaires ont été établies pour les échantillons frittés 96 heures ; elles sont rassemblées sur la figure 46 ; la porosité fermée présente toujours une valeur sensiblement constante sur un intervalle de température assez grand, la porosité ouverte décroissant beaucoup plus rapidement en fonction de la température.

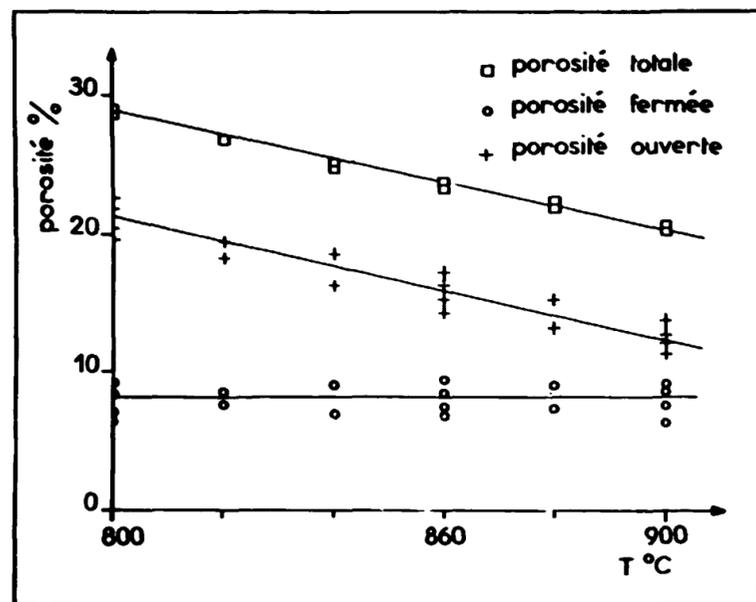


Figure 44 - Variation de la porosité pour des échantillons frittés 6 h en phase γ à partir de poudre oxydée.

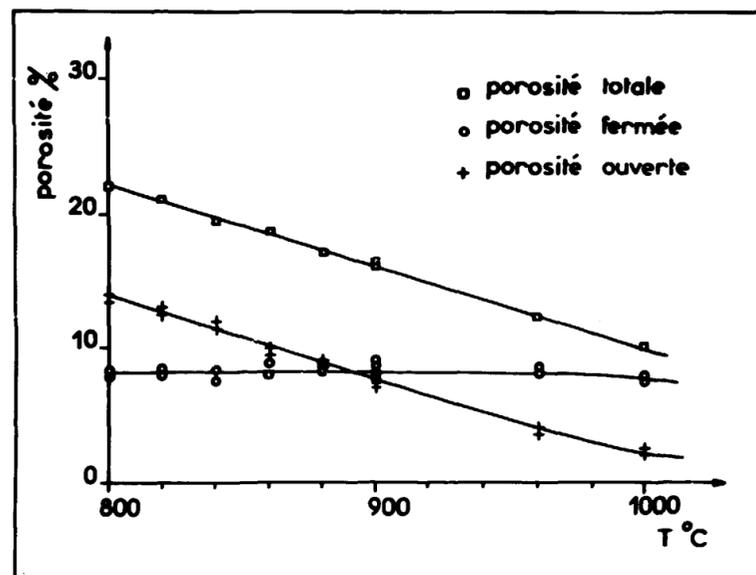


Figure 45 - Variation de la porosité pour des échantillons frittés 6 h en phase γ à partir de poudre "normale".

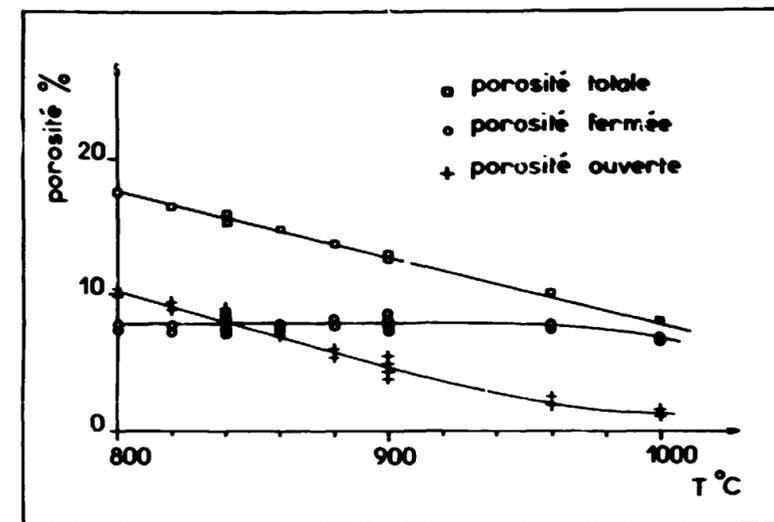


Figure 46 - Variation de la porosité pour des échantillons frittés 96 h en phase γ à partir de poudre "normale".

En vue de déterminer la variation relative entre porosité ouverte et porosité fermée pour des températures supérieures à 1 000° C, nous avons effectué quelques essais limités à 2 heures de traitement. La figure 47 représente les résultats obtenus pour des échantillons frittés 2 heures en phase γ de 800° à 1 100° C ; on constate alors que pour les valeurs élevées de la température de frittage la porosité ouverte tend à s'annuler, la porosité totale étant alors réduite à la valeur de la porosité fermée. Ces courbes permettent de constater que la diminution de la porosité fermée ne s'amorce qu'à partir d'une température de 1 000° C et pour une densité représentant environ 90 % de la densité théorique.

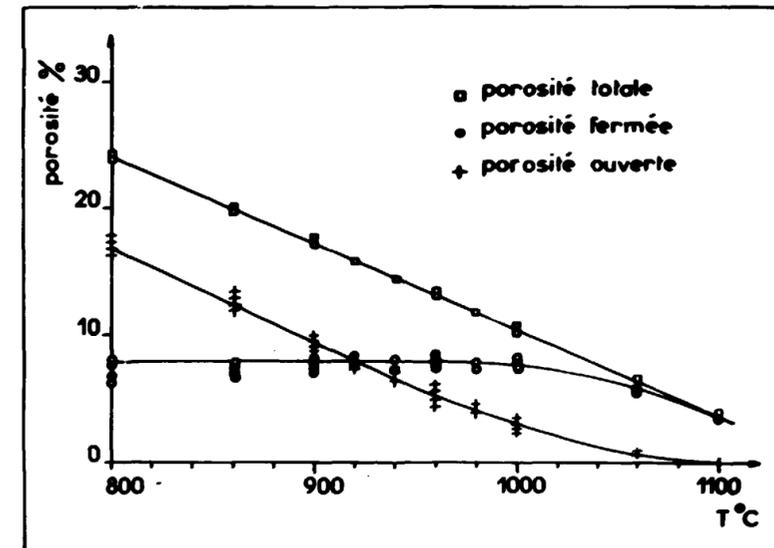


Figure 47 - Variation de la porosité pour des échantillons frittés 2 h en phase γ à partir de poudre "normale".

Les études de porosité effectuées sur d'autres matériaux tels que UO_2 (28) et BeO (29) ne présentant pas de points de transformation ont montré que la porosité fermée était très faible et parfois nulle jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de l'ordre de 90 % de la densité théorique ; or dans notre étude cette porosité fermée n'est pas nulle mais constante (voisine de 8 %) jusqu'à environ 90 % de la densité théorique. Il semblerait donc que les passages des points de transformation au refroidissement aient eu pour effet d'éliminer une partie notable de la porosité ouverte existant à haute température en γ . En d'autres termes nous pensons qu'il est possible que les contractions très importantes dues au passage des points de transformation $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ puissent provoquer la fermeture d'un certain nombre de pores de la phase γ .

Des mesures de porosité ont également été effectuées pour les essais réalisés en phase β et α ; la figure 48 représente les résultats obtenus.

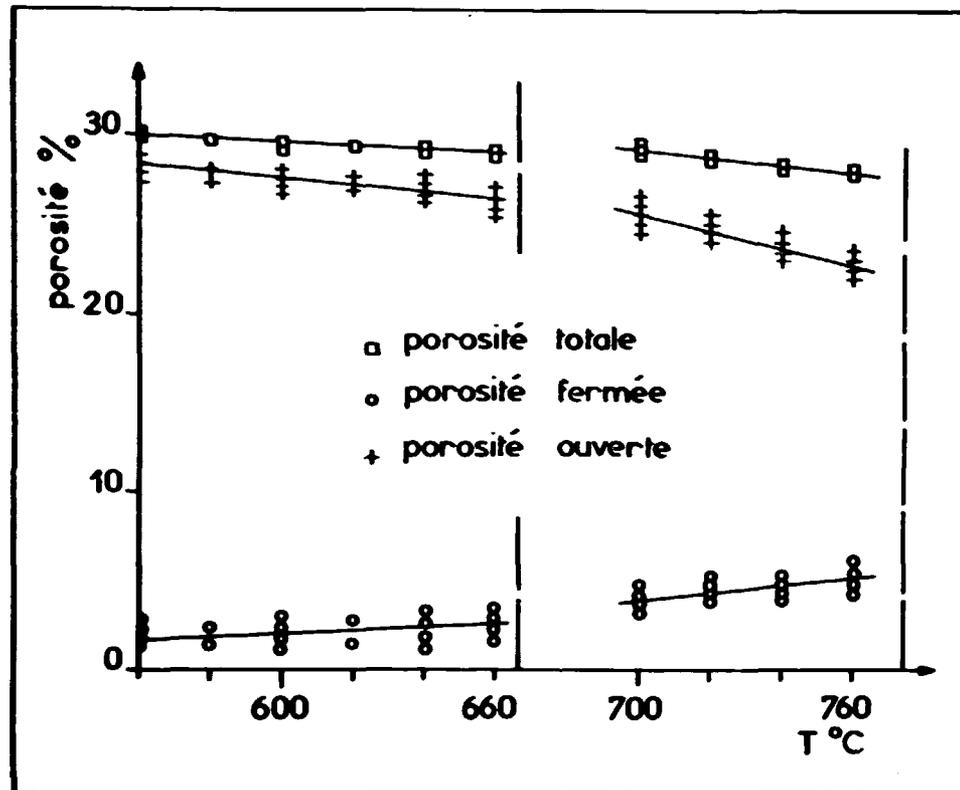


Figure 48 - Variation de la porosité dans les domaines α et β pour des échantillons frittés à partir de poudre "normale" (durée de frittage de : 6 h en phase α ; 96 h en phase β).

En phase α , la porosité fermée est faible et peu variable ; par suite, les valeurs de la porosité ouverte sont presque identiques à celles de la porosité totale.

Par contre, dans le domaine β la diminution de la porosité ouverte est bien plus manifeste ; ceci aussi est probablement à relier aux modifications structurales accompagnant la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

II - 3. ETUDE DILATOMETRIQUE ET ANALYSE THERMIQUE DES ECHANTILLONS FRITTES A PARTIR DE POUDRE "NORMALE".

Nous avons constaté d'une part lors des études de frittage isotherme précédentes que les amplitudes des transformations étaient faibles, et que d'autre part le domaine d'existence de ces transformations

était différent de celui observé sur uranium massif. En outre, l'étude micrographique ainsi que les mesures de densité et de porosité précédentes nous ayant montré les différences notables existant entre les échantillons frittés en phase γ (pendant des durées variables à diverses températures) il était logique de penser que leur comportement dilatométrique serait différent. Des essais d'analyse thermique nous ont permis ensuite de préciser certaines particularités de ces échantillons (30).

II-3-1. Etude dilatométrique.

Le comportement dilatométrique des échantillons frittés les plus denses étant vraisemblablement le plus proche de celui de l'uranium massif, nous avons débuté cette étude par l'enregistrement de la courbe dilatométrique d'un compact d'une masse de 6 g comprimée à 6 t/cm^2 de façon à nous trouver dans des conditions expérimentales susceptibles de fournir des caractéristiques différentes de celles présentées par l'uranium massif, en raison de sa grande porosité.

Nous avons utilisé une tête différentielle ($K_1 = 667$; $K_2 = 638$), l'étalon employé étant du pyros 56, la vitesse de chauffe de $300^\circ/\text{heure}$. La figure 49 permet de constater les phénomènes suivants : après une période de dilatation correspondant à l'expansion de l'aggloméré (de O en A), en fonction de la température ($20-150^\circ \text{ C}$), nous enregistrons un retrait dû à l'élimination du liant, celle-ci étant terminée aux environs de 300° C (B). L'échantillon se dilate alors à nouveau à partir de cette température jusqu'à 680° C , valeur de la température à laquelle débute la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, celle-ci finissant vers 700° C ; nous enregistrons donc une hystérésis importante de la transformation au chauffage par rapport à la température d'équilibre, soit 668° C (31) ; en outre, l'amplitude de transformation est très faible, inférieure à 0,05 % (valeur théorique : 0,36 %). Lorsque la température s'élève en phase β , l'échantillon continue à se dilater jusqu'à une température voisine de 765° C à partir de laquelle la courbe dilatométrique témoigne d'une contraction apparente : en fait, comme nous utilisons un montage différentiel, il s'agit là de la dilatation de l'étalon seul, l'échantillon ne présentant alors pas de variation de longueur dans un intervalle de température d'environ 10 à 15° C . On observe ensuite un retrait presque isotherme et brutal de l'échantillon lorsque la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ a lieu : en effet nous avons vu précédemment que le retrait était important lors du frittage en phase γ : la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ qui aurait dû se traduire par une expansion dans le cas d'un uranium massif se termine vers 780° C par un léger décrochement sur la courbe enregistrée. Pour des températures supérieures à 780° C , on observe une contraction croissante de l'uranium dû à son frittage en phase γ . Lorsque nous refroidissons l'échantillon, la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ s'effectue à partir de 745° C et se termine à 720° C , son amplitude étant faible ; la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ apparaît à 620° C et se termine à 600° C , son amplitude étant plus importante que lors de la chauffe.

Ce premier essai permet déjà de se rendre compte que pour un échantillon peu fritté, donc de densité éloignée de celle d'un uranium massif, les amplitudes de transformations sont faibles et que les températures de ces transformations allotropiques sont accrues au chauffage et abaissées au refroidissement par rapport à celles de l'uranium massif. En outre ces transformations ne sont pas aussi rigoureusement isothermes que dans le cas de l'uranium massif.

Si ces phénomènes peuvent être reliés à la présence de la porosité au sein de chaque fritté, on doit donc observer leur évolution lorsque l'on étudie des échantillons de densité différentes. Nous avons donc effectué une étude dilatométrique comparative entre échantillons frittés et échantillons massifs. Les divers matériaux ainsi comparés étaient :

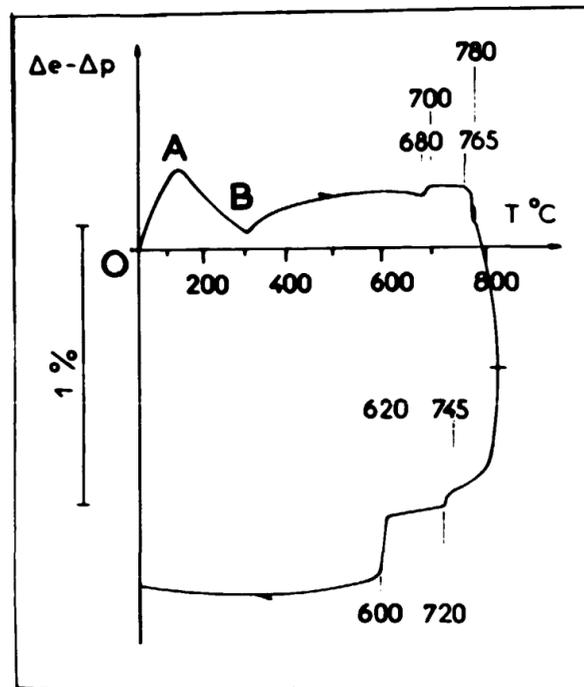


Figure 49 - Courbe de dilatométrie différentielle d'un compact (6 g - 6 T/cm²).

- des échantillons d'un poids de 6 g comprimés à 6 t/cm² et frittés 2 heures à 800° C (densité finale : 14,35 g/cm³) ;
- des échantillons d'un poids de 6 g comprimés à 6 t/cm² et frittés 96 heures à 1 000° C (densité finale 17,40 g/cm³) ;
- des échantillons massifs d'origine différente (élaborés suivant le procédé classique de réduction de UF₄ par le calcium ou obtenus par fusion de poudre d'origine électrolytique par bombardement électronique (densité 18,9 g/cm³).

Du fait de l'anisotropie de dilatation très importante de l'uranium, on sait que d'un cycle dilatométrique à l'autre, les valeurs des amplitudes des transformations allotropiques peuvent être différentes ; c'est pourquoi, pour chaque échantillon étudié, nous avons effectué 15 cycles dilatométriques successifs de façon à obtenir un ordre de grandeur moyen de ces amplitudes. Le tableau III rassemble les résultats observés. On constate en premier lieu que les moyennes arithmétiques des amplitudes de transformation (aussi bien pour $\alpha \rightleftharpoons \beta$ que pour $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sont plus importantes lorsque l'on considère les échantillons les mieux frittés, donc les plus denses. Par ailleurs, ces valeurs demeurent inférieures à celles observées pour l'uranium massif, quelle que soit son origine. Enfin, les valeurs mesurées pour les échantillons massifs sont elles-mêmes légèrement inférieures aux valeurs théoriques calculées (32) qui sont respectivement :

$$\begin{aligned} \alpha / \beta & : + 0,36 \% \\ \beta / \gamma & : + 0,23 \% \quad (\text{variation de longueur}) \end{aligned}$$

ESSAIS	DENSITES	AMPLITUDES TRANSFORMATIONS %				TEMPERATURES TRANSFORMATIONS °C							
						DILATOMETRIE				ANALYSE THERMIQUE			
		$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \beta$	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \beta$	$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \beta$
2 H	14.30	0.065	-0.075			665	631	763	760	674	634	774	748
		moy. : 0.18	moy. : -0.20	moy. : 0.021	moy. : -0.053	676	621	780	749	680	630	780	750
800°C		0.24	-0.28										
96 H	17.40	0.19	-0.115	0.045	-0.08	662	635	761	759	672	639	772	754
		moy. : 0.25	moy. : -0.26	moy. : 0.056	moy. : -0.115	672	624	779	745	676	637	777	759
1.000°C		0.295	-0.30	0.068	-0.145								
U massif	18.86	0.20	-0.15	0.060	-0.125	662	640	768	756	669	646	767	757
		moy. : 0.30	moy. : -0.28	moy. : 0.070	moy. : -0.165	670	630	778	740	670	648	769	754
U massif	18.90	0.30	-0.16	0.10	-0.145	660	645	770	760	670	650	771	758
		moy. : 0.33	moy. : -0.29	moy. : 0.164	moy. : -0.17	670	635	778	750	671	656	772	766
U massif		0.40	-0.35	0.22	-0.20								

TABLEAU III

Comparaison des valeurs des amplitudes et des températures des transformations allotropiques entre produits frittés et produits massifs.

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, nous pensons que la présence d'une porosité d'autant plus importante que l'échantillon est moins bien fritté (porosité totale de 24 % pour un échantillon fritté 2 heures à 800 ° C et de 8 % pour un échantillon fritté 96 heures à 1 000° C) puisse permettre d'absorber une partie notable des variations de volume accompagnant le passage des points de transformation.

D'autre part, les températures de début et fin de transformation ont été mesurées à partir des courbes dilatométriques (tableau III). On peut constater déjà par ces essais que plus l'échantillon est poreux, plus les températures des transformations sont élevées lors du chauffage et abaissées au refroidissement ; ceci est surtout valable pour $\alpha \rightleftharpoons \beta$; en effet, pour la transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ l'existence d'anomalies dilatométriques qui seront étudiées plus loin ne permet pas de conclure d'une façon aussi précise. C'est pourquoi ces valeurs ont été contrôlées par des essais d'analyse thermique.

II-3-2. Essais d'analyse thermique simple et différentielle

Les échantillons cylindriques d'un poids de 2,86 g. de diamètre 5 mm possèdent un trou borgne destiné au logement du couple en Chromel-Alumel. L'étalon de Nickel et l'échantillon de masse calorifique comparables sont placés dans deux creusets en alumine frittée disposés symétriquement par rapport au plan moyen d'un support cylindrique en molybdène. L'ensemble est placé dans un tube de quartz relié à un groupe de pompage permettant d'obtenir un vide $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr jusqu'aux températures du domaine γ . Un thermocouple, placé dans l'échantillon, repère à chaque instant sa température ; deux autres thermocouples, placés respectivement dans l'étalon et l'échantillon et montés en opposition permettent de mesurer $\Delta \theta$ en fonction du temps. La courbe d'analyse thermique simple est enregistrée sur un enregistreur AOIP dont la sensibilité (2mV = 200 mm) permet l'enregistrement graphique de la température de l'échantillon par intervalle de température égale à 50° C.

La courbe d'analyse thermique différentielle est tracée sur un enregistreur KIPP et ZOHNNEN à plusieurs sensibilités (dans nos expériences nous avons utilisé la sensibilité 0,5 m V = 210 mm).

L'ensemble du montage permet donc l'enregistrement simultané des courbes d'analyse thermique simple et différentielle dont la figure 50 représente un exemple de courbes enregistrées sous vide secondaire avec une vitesse de chauffe de 300° C/heure. On peut constater que pour les échantillons frittés les débuts de transformation sont plus progressifs et que les pics sont étalés en température. Par contre, pour un uranium massif les transformations débutent normalement et s'étalent sur un intervalle de température moindre (se reporter également au tableau III). En outre on peut observer pour les échantillons frittés l'existence d'un phénomène précédant la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ sur un intervalle de température d'environ 10 à 15° C sur lequel nous reviendrons ultérieurement. Nous observons donc ici des résultats analogues à ceux observés par étude dilatométrique à savoir un déplacement des points de transformation et une différence d'amplitude des anomalies thermiques accompagnant les passages $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$.

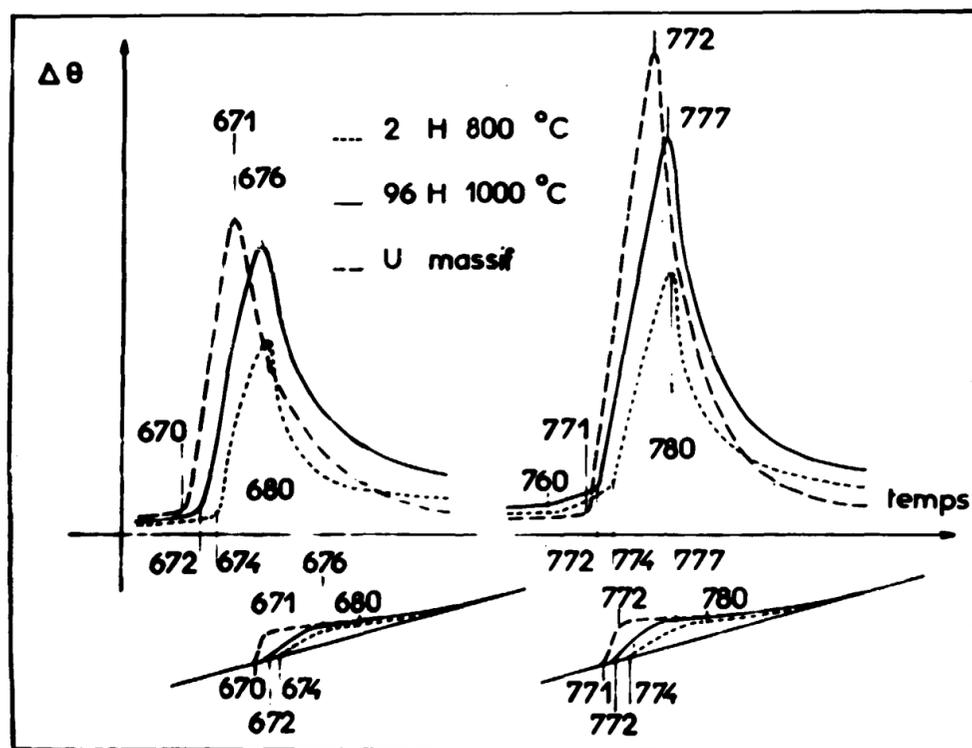


Figure 50 - Courbes d'analyse thermique simple et différentielle .

II-3-3. Interprétation des phénomènes observés.

Nous pouvons ainsi constater par étude dilatométrique et par essai d'analyse thermique, que plus l'uranium fritté est poreux, plus les températures des débuts de transformation allotropiques sont élevées au chauffage et abaissées au refroidissement.

Nous pensons que le phénomène observé doit être relié à la présence d'une certaine quantité d'oxyde (0,2 à 0,5 % en poids) au sein des frittés. Pour des durées de frittage relativement peu importantes à 800° C,

à savoir 2 heures, les pellicules d'oxyde recouvrant initialement chaque granule de la poudre de départ ne sont pas sensiblement perturbées. Par contre, pour des durées de frittage assez longues (96 heures) à température élevée (1 000° C par exemple), on observe par micrographie un changement notable dans la répartition de l'oxyde qui a tendance à coalescer (figure 34). En outre, la diminution importante de la porosité qui a lieu parallèlement à la coalescence de l'oxyde doit contribuer également à améliorer les échanges thermiques. Dans ces conditions la conductibilité thermique des deux types de frittés (2 heures à 800° C et 96 heures à 1 000° C) doit être différente. La comparaison des figures 29 et 34 permet de se rendre compte de la différence de structure des échantillons étudiés : le fritté 2 heures à 800° C présente une porosité totale de 24 % au lieu de 8 % pour le fritté 96 heures à 1 000° C. De plus le fritté à basse température présente des pellicules d'oxyde non coalescées et situées à la périphérie des granules initiaux. Le fritté de longue durée (figure 34) montre au contraire une nette coalescence des films d'oxyde.

Ces phénomènes d'isolement thermique que nous rendons responsables en majeure partie des écarts de température observés ont déjà été constatés par ADDA (33) à propos de l'étude cinétique de l'oxydation de l'uranium dans l'air. Cet auteur a pu constater la formation d'une couche d'oxyde isolant l'échantillon et provoquant une élévation de température pouvant atteindre 200° C par suite de la non évacuation de la quantité de chaleur produite par la réaction d'oxydation.

Par ailleurs des examens micrographiques ont été effectués sur ces échantillons ayant subi 15 cycles dilatométriques successifs dans l'intervalle 20 - 800° C, de façon à déterminer l'évolution subie par la structure à la suite de ces cycles.

La figure 51 représente au grossissement 300 la structure d'un échantillon fritté 96 heures à 1 000° C cyclé 15 fois entre 20 et 800° C. L'attaque par bombardement ionique met en évidence les joints de grains et les sous-joints de polygonisation des grains α actuels qui sont ici nettement définis. La comparaison avec la figure 39 permet de constater l'évolution subie par l'échantillon en ce qui concerne surtout le réseau de sous-joints de polygonisation. Ces échantillons par contre ne présentent toujours pas de macles alors qu'un uranium massif ayant subi le même traitement en présente de nombreuses (figure 52). La présence de ces macles joints et sous-joints matérialisés par des germes d'oxyde a déjà été mis en évidence par AUBERT (34) sur uranium massif également.

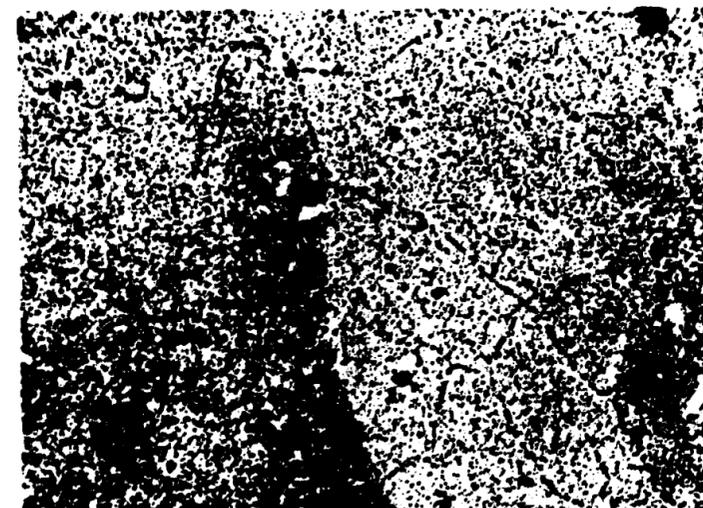


Figure 51 - Echantillon fritté 96 h à 1 000° C ayant subi 15 cycles successifs 20 - 800° C L. N. x 300.



Figure 52 - Echantillon d'uranium massif cyclé 15 fois dans l'intervalle 20 - 800° C L. N. x 75.

II-3-4. Etude détaillée du comportement dilatométrique anormal des uraniums préfrittés

Les courbes dilatométriques enregistrées sur échantillons d'uranium préfrittés en γ nous a permis de constater deux types d'anomalies dans le comportement dilatométrique :

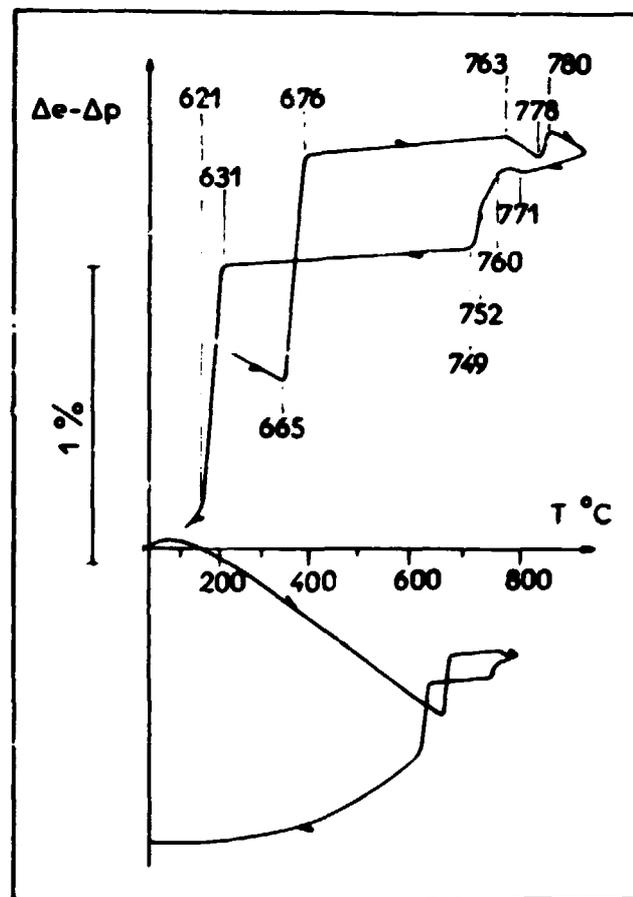


Figure 53 - Anomalies au point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ pour un échantillon préfritté à 2 h à 800° C .

-a) sur la courbe de chauffage, on observe dans le domaine β que l'uranium cesse de se dilater pour une température voisine de 760°C et ce sur un intervalle de température de l'ordre de 15°C aussi bien pour un uranium préfritté 2 heures à 800°C que préfritté 96 heures à 1 000°C (figures 53 et 54). Pour le dernier, ce comportement anormal est moins accentué.

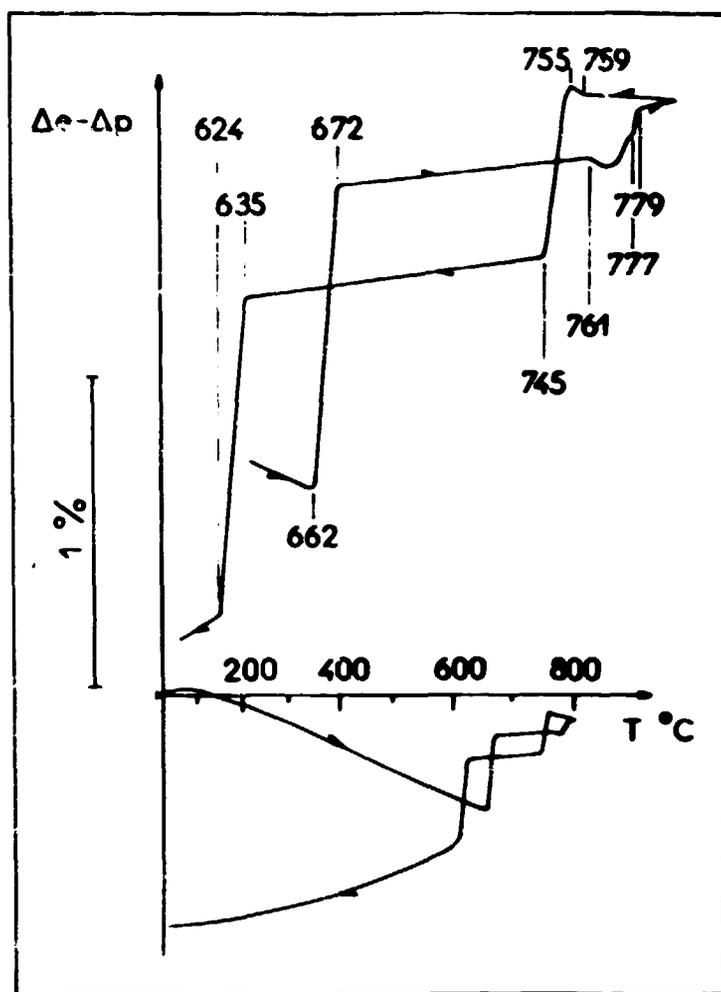


Figure 54 - Anomalies au point de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ pour un échantillon préfritté à 96 h à 1 000°C.

-b) le passage de β à γ s'accompagne d'une dilatation d'amplitude d'autant plus faible que l'uranium a subi un traitement de frittage de courte durée et à une température plus faible (respectivement 0,021 % et 0,056 % pour un frittage de 2 heures à 800°C et de 96 heures à 1 000°C).

-c) sur la courbe de refroidissement le passage de γ en β s'accompagne d'une contraction d'autant plus nette et plus importante que le préfrittage a été plus poussé.

Si on compare, le comportement dilatométrique de l'uranium massif, quelle que soit sa pureté, on n'observe pas de telles anomalies (figures 53 et 56).

En résumé, ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus sur la courbe dilatométrique au chauffage d'un compact d'uranium non soumis à un préfrittage (figure 49).

En conclusion, nous pensons que le comportement anormal de l'uranium préfritté quelques degrés avant le passage $\beta \rightarrow \gamma$ pourrait être dû à un réamorçage de la densification par frittage, en haut de la

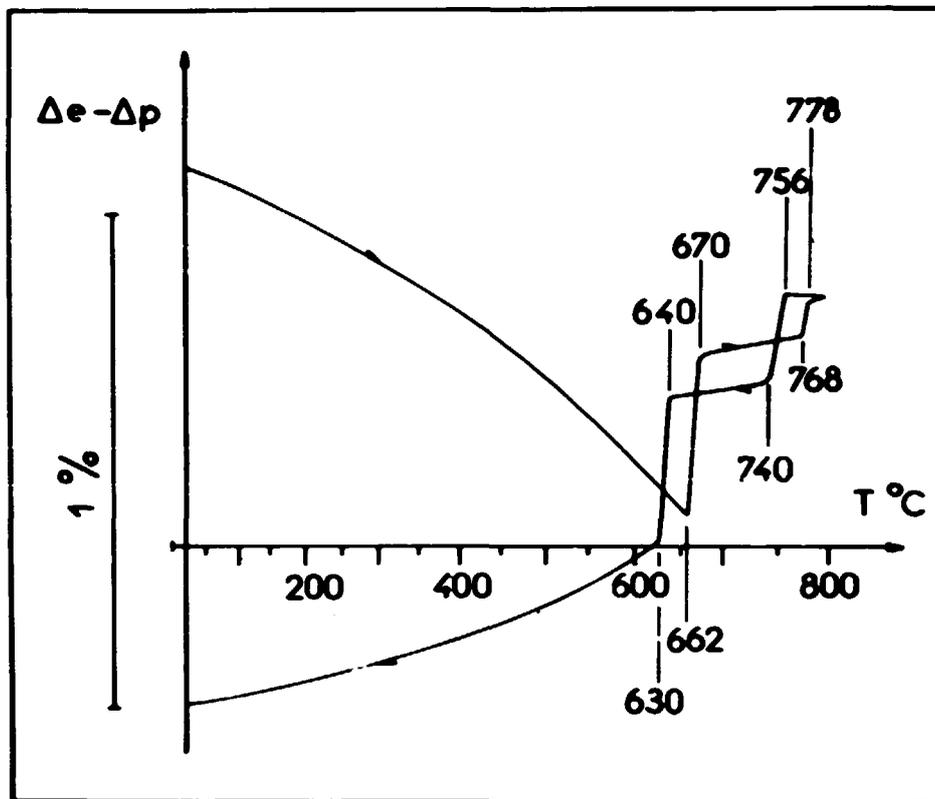


Figure 55 - Courbe dilatométrique d'un uranium massif (qualité technique).

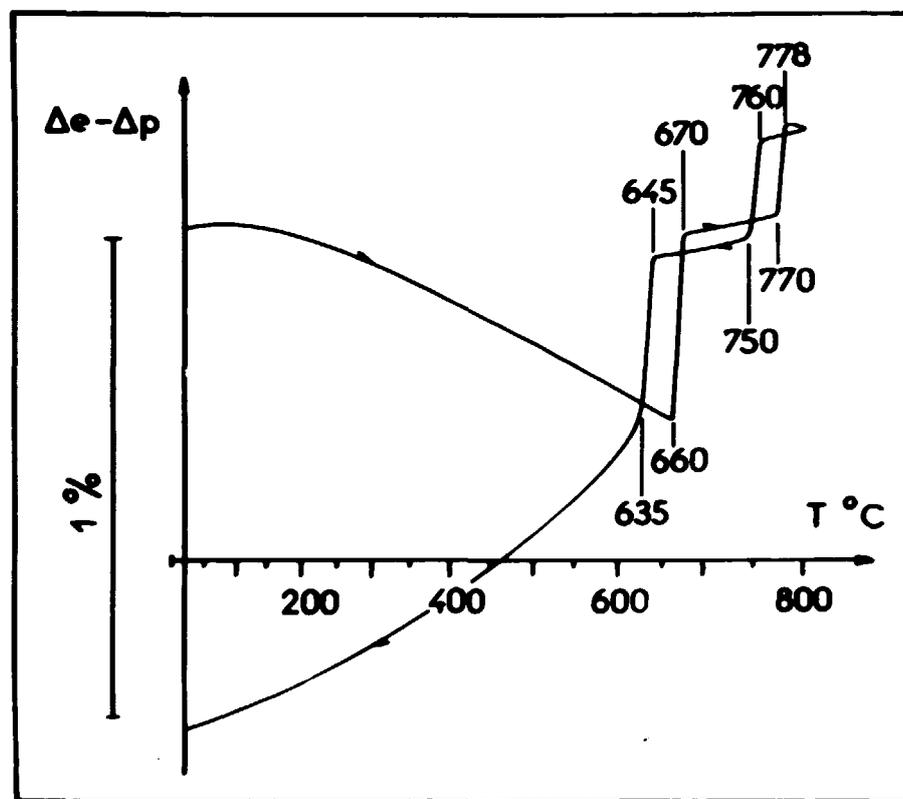


Figure 56 - Courbe dilatométrique d'un uranium massif (d'origine électrolytique).

phase β qui compenserait la dilatation thermique de l'uranium. Il est possible que cette poursuite de la densification en haut de la phase β soit responsable de l'anomalie observée sur les courbes d'analyse thermique différentielle (§ II-3-2, figure 50). En effet sur cette figure, on observe à partir de 760° C, surtout dans le cas de l'échantillon préfritté 2 heures à 800° C une légère déviation de la courbe d'analyse thermique correspondant à une réaction endothermique qui pourrait être associée à une reprise du frittage.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail, nous avons étudié la cinétique du frittage de poudre d'uranium d'origine calciothermique par la méthode dilatométrique en condition isotherme. Les résultats obtenus ont été complétés par l'examen de la structure par micrographie, ainsi que par des mesures de densité et de porosité. Dans une dernière partie, une étude dilatométrique, complétée par des essais d'analyse thermique, nous a permis de définir certains phénomènes particuliers aux produits frittés.

Le métal étudié présentant 3 variétés allotropiques nous a permis d'étudier en outre l'influence du facteur structural sur le frittage. Les conclusions générales que nous pouvons dégager de cette étude sont les suivantes :

I. Etude du frittage dans le domaine α

L'analyse dilatométrique en condition isotherme a établi en premier lieu que le frittage de l'uranium se manifeste par une diminution très faible du volume des échantillons étudiés.

L'interprétation mathématique des courbes de retrait nous a permis de déterminer l'énergie d'activation d'un premier stade de frittage, que nous avons trouvé régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume ayant pour chaleur d'activation 40.000 cal/at. g \pm 4 000. Pour les durées les plus longues de frittage utilisées, soit 96 heures, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'un deuxième stade en raison de l'imprécision des mesures due aux faibles différences de retrait observées entre chaque courbe dilatométrique.

L'étude micrographique rendue difficile par le manque de cohésion de ces échantillons a été effectuée par polissage à la pâte diamantée et nous a néanmoins permis de mettre en évidence une porosité importante et hétérogène, les jonctions entre particules étant peu développées.

Par ailleurs des mesures de densité et de porosité nous ont permis de constater la faible évolution de ces matériaux en fonction de la température, ces résultats étant en accord avec les retraits isothermes observés.

II. Etude du frittage dans le domaine β

L'étude dilatométrique isotherme a montré que le retrait dans cette phase est également faible. L'énergie d'activation déterminée nous a aussi permis de conclure que le frittage était contrôlé par un méca-

nisme d'autodiffusion en volume à chaleur d'activation égale à 56.000 cal/at. $g \pm 5\ 000$ (du moins pour le seul stade observé pour les durées de frittage de 96 heures).

D'autre part les examens métallographiques classiques par des méthodes chimiques et électrolytiques ne donnant pas de résultats satisfaisants en raison de la présence de pores et d'inclusions dans nos échantillons, nous avons été conduits à utiliser une méthode physique pour déterminer leur structure. A cet effet nous avons construit un appareil de bombardement ionique sous atmosphère d'argon. Les examens effectués ont mis en évidence une porosité toujours très importante ; nous avons pu aussi constater que le passage du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ conduisait à une structure à gros grains sans macles.

Les mesures de densité et de porosité ont montré également une évolution peu sensible de ces matériaux en fonction de la température.

III. Etude du frittage en phase γ .

Les résultats obtenus ont permis de constater que dans cette phase les retraits observés étaient très importants et pouvaient conduire à une densification presque totale des échantillons. Nous avons pu mettre en évidence deux stades correspondant à deux mécanismes de frittage ; un premier stade régi par un mécanisme d'autodiffusion en volume à chaleur d'activation égale à 29.000 cal/at. $g \pm 3\ 000$; un deuxième stade contrôlé par un mécanisme de diffusion intergranulaire de lacunes conduisant à l'élimination progressive des derniers pores, à chaleur d'activation plus faible, soit 16.000 cal/at. $g \pm 3\ 000$.

L'étude micrographique effectuée par bombardement ionique de ces échantillons préalablement polis à la pâte diamantée a permis de constater l'élimination progressive de la porosité associée à la coalescence de l'oxyde entourant chaque granule de la poudre de départ. Des examens de la grosseur des grains finaux nous ont montré que ceux-ci étaient de taille variable mais très importante et largement supérieure à celle des granules de la poudre initiale. Par ailleurs, nous avons pu également constater que ces échantillons ne présentaient pas de macles, phénomène qui nous avons relié à la présence des pores qui peuvent accommoder les déformations dues aux contraintes d'anisotropie de dilatation. Outre la présence d'inclusions d'oxyde d'uranium nous avons constaté la présence d'un autre type d'inclusion localisé à la périphérie des granules de la poudre et que l'examen par diffraction de rayons X, ainsi que l'analyse chimique, nous ont permis d'identifier comme étant vraisemblablement des composés du type U (NCO).

Les mesures de densité montrent l'évolution rapide et continue de cette grandeur jusqu'au voisinage du point de fusion ; les densités pour ces températures de frittage étant voisines de celle que l'on pourrait obtenir sur un métal massif élaboré à partir de la poudre d'uranium calciothermique étudiée.

L'étude de la porosité de ces échantillons permet de constater une diminution progressive de la porosité ouverte, celle-ci tendant à s'annuler pour les valeurs élevées des températures de frittage (supérieures à 1 060° C).

IV. Etude de l'influence des transformations allotropiques sur la cinétique de retrait.

Nous avons pu déterminer par des essais dilatométriques l'influence des transformations allotropiques sur la cinétique de retrait dans les trois phases α , β , γ . Le passage d'un point de transfor-

mation provoquant une augmentation de la taille du grain aboutit à un ralentissement dans la cinétique de retrait sans pour autant en changer le mécanisme. Nous avons pu ainsi mettre en évidence l'influence simultanée des deux facteurs principaux présidant au retrait, à savoir : la taille du grain et les coefficients d'autodiffusion en volume.

V. Influence de la porosité et de la répartition de l'oxyde sur les transformations allotropiques des échantillons préfrittés.

Des études dilatométriques complétées par des essais d'analyse thermique ont montré que les amplitudes des transformations allotropiques étaient d'autant plus importantes que les échantillons étaient mieux frittés ; nous avons pu relier ce phénomène à la présence de la porosité plus ou moins importante selon les échantillons. D'autre part les températures de ces transformations sont élevées au chauffage et abaissées au refroidissement et ceci d'autant plus que les échantillons sont plus poreux et que l'oxyde est moins coalescé.

Par ailleurs l'examen des courbes dilatométriques des échantillons préfrittés nous a montré l'existence d'une anomalie en haut de la phase β (dont l'amplitude diminue lorsque la densité des échantillons augmente) précédant la transformation allotropique $\beta \rightarrow \gamma$. Cette anomalie, également observable sur les courbes d'analyse thermique différentielle, pourrait être due à une reprise du frittage en haut de la phase β , en raison de l'accroissement exponentiel du coefficient d'autodiffusion en volume avec la température.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) OKAMURA, KIKUTA et MASUDA, Sc. Rep. Res. Inst. T. University, série A I (1949), 357.
- (2) C. B. JORDAN et P. DUWEZ, J. of Metals, I (1949) 96.
- (3) G. F. HUTTIG, Zeit für Electrochemie 54 (1950), 89.
- (4) A. ACCARY, Mlle CLAR et J. DUBUISSON, Etude par conductibilité électrique du frittage en phase alpha de l'uranium, Rapport D M 819.
- (5) A. ACCARY, J. DUBUISSON et A. NOUAILHAT ,(Communication privée)
- (6) A. ACCARY, J. TROUVE, Nouvelle méthode de détermination des énergies d'activation de diffusion. Application au monocarbure d'uranium. Rev. de Metallurgie 2 - 1963, p. 117 - 124.
- (7) G. C. KUCZINSKI, J. of Metals, 187, 1949, p. 169. J. of Appl. Physics, 21, 1950, p. 632.
- (8) W. D. KINGERY et M. BERG, J. of Appl. Physics 26, 1955, 1205.
- (9) J. H. DEDRICK, A. GERDS, J. of Appl. Physics 20, 1949, 1042.
- (10) B. ALEXANDER et R. BALUFFI, Acta Met. 5, 666, 1957.
- (11) A. L. PRANATIS et L. SEIGLE, Powder Metallurgy, Ed. W. Leszynski 1961, 53, 71.
- (12) G. BOCKSTIEGEL, Dissertation Gottingen (1953).
- (13) G. CIZERON, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris 1957.
- (14) T. P. HOAR, J. M. BUTLER, J. of the Inst. of Metals 78 (1950) 363 (1951) 351.
- (15) SILBEREISEN, Arch. für Metallkunde (1948) 305.
- (16) J. DUBUISSON, A. HOUYVET, E. LE BOULBIN, R. LUCAS, C. MORANVILLE Préparation et frittage sous charge de l'uranium, Revue de Métallurgie, Janvier 1959.
- (17) RUNNING, Formules empiriques, Trad. A. SALLIN, Ed. Gibert.
- (18) B. PINTEAU, G. CIZERON, P. LACOMBE, Comptes rendus, 252, 1961, p. 1149, 1151.
- (19) A. A. BOCHVAR, V. G. KUZNETSOVA et V. S. SERGEEV, 2ème Conférence Internationale de Genève , A. Conf. 15 p. 23^{0b} (1958).
- (20) Y. ADDA et A. KIRIANENKO, J. Mat. Nucléaires 1, 1959, p. 120.
- (21) S. J. ROTHMAN, L. T. LLOYD et A. L. HARKNESS, Trans. AIME, 218, 1960, p. 605.
- (22) B. PINTEAU, G. CIZERON, Comptes rRendus, 257, 1963, p. 3903-3905.
- (23) Y. ADDA, A. KIRIANENKO et C. MAIRY, Journal of Nuclear Mater. ls, 3, 1959, p. 300, 301.
- (24) Y. ADDA, A. KIRIANENKO et C. MAIRY, Comptes Rendus, 253, 1961, p. 445-447.
- (25) H. ICHINOSE ET G. C. KUCZINSKI, Role of Grain boundaries in sintering, Acta Met. 10, 3, 1962, p. 209 -213.

- (26) A. J. CARLSON, J. T. WILLIAMS, B. A. ROGERS et E. J. MANTHOS, Etching metals by ionic bombardment. IOWA State College (USA) Report, I. S. C. 480 (1954).
- 27) N. AZAM, Production et utilisation d'un faisceau d'ions dans une enceinte à vide primaire. Colloques internationaux du C. N. R. S. n° 113, 1962.
- (28) J. BELLE et B. LUSTMAN, Properties of UO_2 , Repport WAPD - 184 (Westinghouse Electric Corporation, Bettis Plant, Sept. 1957).
- (29) J. S. O'NEILL, A. W. HEY et D. T. LIVEY, J. Mat. Nucl., 1961, 3, 125.
- (30) B. PINTEAU, G. CIZERON, Comptes rendus 258, 1964, p. 1794, 1797.
- (31) B. BLUMENTHAL, J. Mat. Nucl. 2, n° 1, 1960, p. 23.
- (32) P. CHIOTTI, H. H. KLEPPER et P. W. WHITE, Trans. ASM (1959).
- (33) Y. ADDA, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris 1955.
- (34) H. AUBERT, Formation de germes par oxydation cathodique de l'uranium, relations avec la structure J. Mat. Nucl. 5 N° 2, 1962, p. 173-177.

Manuscrit reçu le 1er Mars 1966

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - ETUDE DILATOMETRIQUE DES MECANISMES DE FRITTAGE DE POUDRE D'URANIUM EN PHASES α , β , γ	6
I-1. PARTIE EXPERIMENTALE	6
I-1-1. Nature de la poudre étudiée	6
I-1-2. Stockage de la poudre	8
I-1-3. Préparation des échantillons	8
I-1-4. Appareillage utilisé pour l'étude dilatométrique	10
I-1-5. Exploitation des courbes expérimentales	10
I-2. ETUDE DU FRITTAGE EN PHASE γ	11
I-2-1. Généralités	11
I-2-2. Etude du premier stade de frittage en phase γ	14
I-2-3. Etude du second stade de frittage en phase γ	16
I-3. ETUDE DU FRITTAGE EN PHASE β ET α	17
I-3-1. Etude du frittage en phase β	18
I-3-2. Etude du frittage en phase α	18
I-3-3. Comparaison des résultats obtenus dans les deux phases	18
I-4. INFLUENCES DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ SUR LA CINETIQUE DE RETRAIT	21
I-4-1. Influence de la transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sur la cinétique de retrait en phases α et β	21
I-4-2. Influence de la transformation allotropique $\beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait en phase γ	22
I-4-3. Influence des transformations allotropiques $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ sur la cinétique de retrait en phase γ	24
I-4-4. Interprétation du rôle joué par les transformations allotropiques sur la cinétique de retrait	25

	Pages
1-5. CONCLUSIONS	25
CHAPITRE II - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE ET DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'URANIUM FRITTE DANS LES TROIS PHASES α , β , γ ,	27
II- 1. ETUDE MICROGRAPHIQUE	27
II-1-1. Généralités	27
II-1-2. Etude micrographique des échantillons frittés en phase γ à partir de poudre oxydée	29
II-1-3. Etude micrographique des échantillons frittés à partir de poudre normale....	30
II-1-3-1. Etude micrographique des échantillons frittés en phase α	31
II-1-3-2. Etude micrographique des échantillons frittés en phase β	32
II-1-3-3. Etude micrographique des échantillons frittés en phase γ	33
II-1-3-4. Comparaison micrographique des échantillons frittés dans les trois phases	39
II-2. MESURE DES DENSITES ET DES POROSITES	40
II-2-1. Mesure des densités	40
II-2-2. Mesure des porosités	43
II-3. ETUDE DILATOMETRIQUE ET ANALYSE THERMIQUE DES ECHANTILLONS FRIT- TES A PARTIR DE POUDRE NORMALE	46
II-3-1. Etude dilatométrique	47
II-3-2. Essais d'analyse thermique simple et différentielle	49
II-3-3. Interprétation des phénomènes observés	50
II-3-4. Etude détaillée du comportement dilatométrique anormal des uraniums pré- frittés	52
CONCLUSIONS GENERALES	55
BIBLIOGRAPHIE	58

FIN