

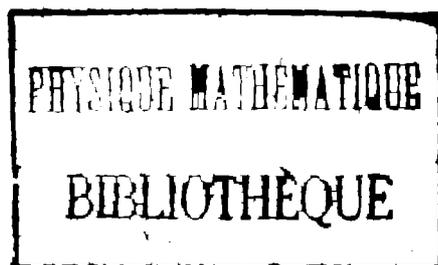
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**ALLIAGES URANIUM-ALUMINIUM A FAIBLE
TENEUR EN ALUMINIUM**

G. CABANE, M. ENGLANDER et J. LEHMANN

Rapport C.E.A. n° 444

1955



Centre d'Études nucléaires de Saclay

Service de Documentation

10, rue de la Vallée (S et O)

- Rapport C.E.A. n° 444 -

ALLIAGES URANIUM-ALUMINIUM A FAIBLE

TENEUR EN ALUMINIUM

par

G. CABANE

Chef de la Section de Métallurgie chimique

et

M. ENGLANDER et J. LEHMANN

Service de Technologie

Communication du C.E.A. à la Conférence de Genève

- Août 1955 -

ALLIAGES URANIUM-ALUMINIUM à FAIBLE TENEUR en ALUMINIUM.par MM. G. CABANE⁽¹⁾, M. ENGLANDER⁽²⁾, Mme J. LEHMANN⁽³⁾.

L'uranium, tel qu'il est obtenu après filage en phase δ ou après coulée sous vide, présente une structure hétérogène à gros grains irréguliers. L'anisotropie de dilatation du métal conduit, pour des barreaux obtenus dans ces conditions, soumis à la fatigue thermique (200 cycles d'1 heure entre 20 et 520°C) à un flambage important et à des déformations superficielles "peau d'orange". Au point de vue microstructure, on observe de nombreuses macles et des plages de grains recristallisés ou en cours d'évolution, montrant que l'anisotropie s'est encore accentuée. Lorsque le cyclage est continué au-delà de 200 cycles, les déformations et le flambage augmentent encore, ce qui rend l'utilisation du métal sous ces formes, coulé ou filé, inacceptable suivant les conditions de marche, de température, de gradient de température et de flux thermique, tels qu'ils peuvent être envisagés pour certaines piles.

Différents traitements ont été effectués sur le métal, dans le but de rechercher une structure isotrope possédant des caractéristiques de stabilité à la fatigue thermique :

1° - Le laminage, suivi d'un traitement thermique de recristallisation, a permis d'obtenir des barres de métal à grains fins, réguliers et équiaxes ; des barreaux d'uranium ainsi traité, soumis au cyclage thermique, conduisent à un flambage négligeable et, par ailleurs, à un très bon état de surface. Cependant, un allongement atteignant 7 % après 1000 cycles, dû à une orientation préférentielle induite par la déformation et la recristallisation, rend difficile l'application d'un tel traitement.

.../..

(1) Chef de la Section de Métallurgie Chimique du C.E.A.,

(2) Chef de Groupe au Service de Technologie du C.E.A.,

(3) Ingénieur au Service de Technologie du C.E.A.

2° - Le martelage, suivi d'un traitement thermique de recristallisation, a conduit à des structures à grains très irréguliers ; le coeur des barres était en général beaucoup moins écroui que la partie périphérique et, de plus, la surface présentait des criques introduites par le martelage.

3° - Le filage en phase α permettait l'obtention d'une structure à gros grains très réguliers, de 2 à 3 mm. Le cyclage thermique n'apportait qu'un flambage très faible mais, par ailleurs, la surface des barreaux présentait une fissuration régulièrement répartie aux contours des gros grains. Cette fissuration s'accroissait au cours du cyclage et allait jusqu'à une décohésion des grains.

Des essais ont été effectués dans le but d'examiner le comportement de métal riche en impuretés : oxydes ou carbures.

Les uns ont consisté à opérer une seconde fusion du métal en creuset de graphite, dans le but d'ajouter des carbures, d'autres à choisir pour l'obtention du métal coulé des billettes d'uranium particulièrement riches en oxyde.

Après cyclage des barreaux ainsi obtenus, on ne constatait aucune amélioration, ni aucune accentuation notable des déformations.

D'autres essais d'affinage du grain par addition d'un élément (en quantité acceptable au point de vue nucléaire) ont conduit à la fabrication d'alliages Uranium-Aluminium. La prospection des possibilités technologiques de ces alliages nécessitait une connaissance assez précise du diagramme d'équilibre dans le domaine des faibles teneurs en aluminium.

Les études publiées jusqu'à ce jour sur ces alliages (1 - 2 - 3 - 4) donnent une description complète du diagramme de 0 à 100 % d'aluminium, mais ne situent pas les courbes du solidus au voisinage de l'uranium avec une précision suffisante. GORDON et KAUFMANN (1) signalent un eutectique à 1105°C à 5 % at. (soit environ 0,59 % en poids) d'aluminium, et une solubilité de l'aluminium faible dans l'uranium δ et à peu près nulle dans l'uranium β et α . KIESSLING (3) a montré que la faible proportion du composé intermétallique UAl_2 dans la composition eutectique, ainsi que la grande vitesse de diffusion de l'aluminium, expliquent l'aspect de l'alliage à 5 % at., assez différent de celui d'un eutectique classique.

.../..

- lère Partie :

SOLUBILITE de l'ALUMINIUM dans l'URANIUM δ .

par M. G. CABANE.

La température de l'eutectique ayant été reconnue peu inférieure à celle de l'uranium, les liquidus et solidus sont forcément très voisins et presque rectilignes, et le tracé de la courbe de solubilité de l'aluminium dans l'uranium δ constitue la partie la plus importante du diagramme pour la définition du traitement thermique de ces alliages.

1° - Préparation des alliages.

Cette étude sur des alliages à faibles teneurs nécessitait tout d'abord la réalisation de lingots parfaitement homogènes ; pour réduire les erreurs sur les teneurs en Aluminium, ces alliages sont préparés par dilution d'un alliage-mère hypereutectique, c'est-à-dire que l'aluminium y est presque entièrement combiné sous forme d' UAl_2 , composé intermétallique à haut point de fusion et de densité faible par rapport à l'uranium.

La fusion en creuset d'alumine dans un four à induction basse fréquence permet d'avoir des lingots assez homogènes. Mais si l'on emploie dans ce même four des creusets de graphite, les risques de carburation limitent la température et la durée de fusion au point que les grains d' UAl_2 de l'alliage-mère décantent en surface et ne peuvent être ni fondus ni même dissous complètement dans l'uranium.

C'est pourquoi le meilleur procédé de préparation de ces alliages semble être la fusion dans un four à arc où l'alliage-mère peut être complètement fondu sans risque de contamination. C'est dans un four à arc de laboratoire qu'ont été préparés pour cette étude 10 lingots d'alliages de teneurs comprises entre 0,11 et 0,72 % en poids.

La haute température de l'arc entraîne une perte d'aluminium par évaporation ; mais ce phénomène n'est sensible que pendant la première fusion de l'alliage-mère ; la refusion de cet alliage, avec ou sans uranium, se fait sans aucune perte d'aluminium, ce qui permet d'obtenir des alliages au titre désiré.

Pour obtenir une parfaite homogénéité, les lingots étaient refondus quatre fois avec retournement entre deux fusions. L'uniformité de la

teneur en aluminium des lingots a été vérifiée en précipitant le composé UAl_2 dans un lingot ayant subi le traitement de trempe après mise en solution. La section de ce lingot est apparue couverte d'un précipité très fin et parfaitement uniforme.

2° - Traitements Thermiques.

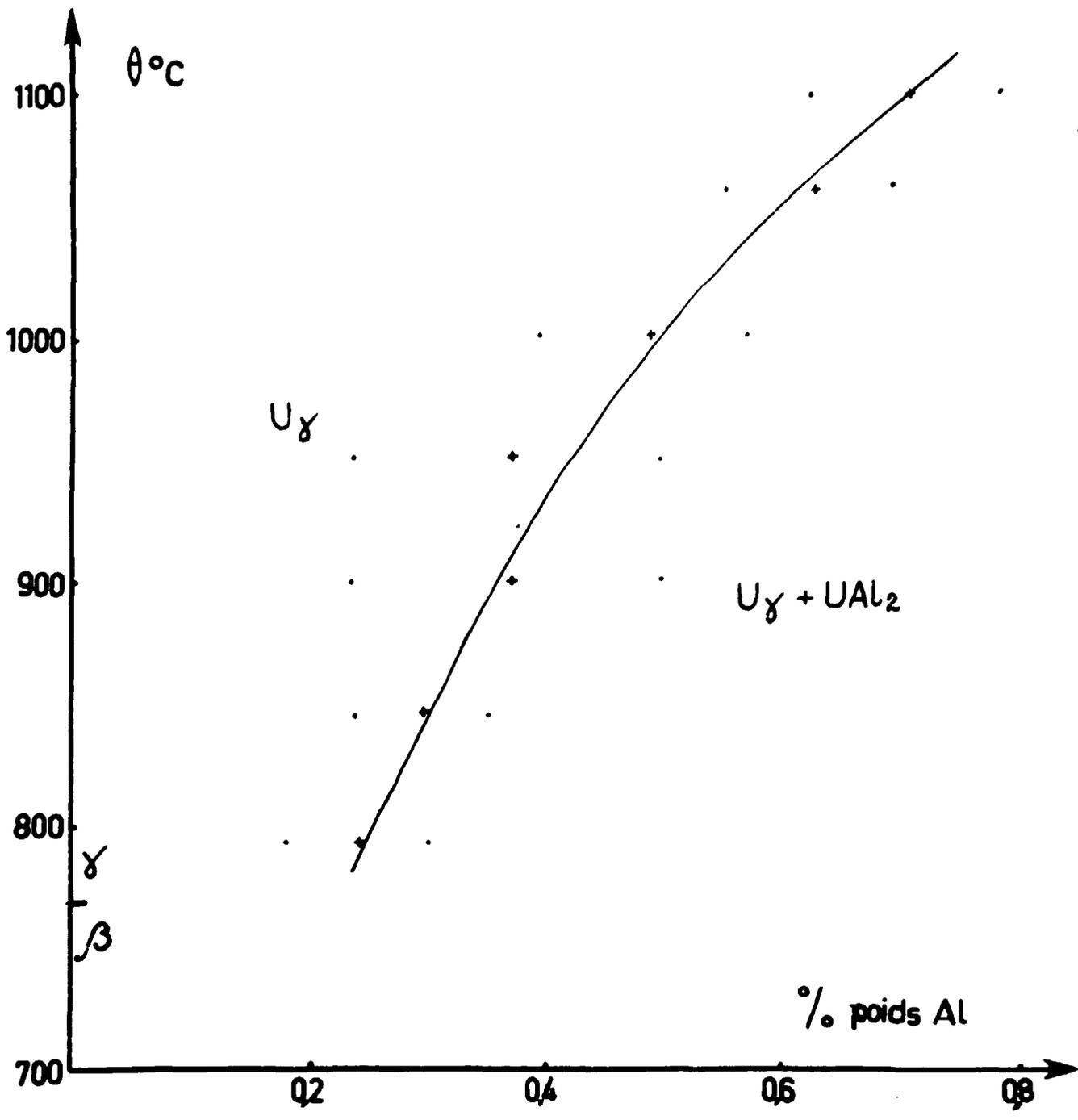
Pour mesurer la solubilité de l'aluminium, nous avons noté l'apparition de la phase UAl_2 précipitée hors de solution solide dans les alliages trempés depuis des températures échelonnées de 745 à 1100°C. Pendant le chauffage, des particules d' UAl_2 peuvent apparaître et coalescer et elles peuvent être difficiles à redissoudre si le traitement est fait au voisinage de la courbe de solubilité pour l'alliage considéré ; pour éviter cet inconvénient, nous avons commencé le traitement par une mise en solution de 15 heures à 1095°C \pm 5°C, et amené ensuite les échantillons à la température d'essai par un refroidissement durant 1 heure environ. Pour le temps de traitement à cette température, une durée de 4 heures s'est avérée suffisante pour obtenir l'état d'équilibre même aux plus basses températures essayées.

La solubilité de l'aluminium pouvant être affectée par une teneur élevée en impuretés, de grandes précautions ont été prises pour éviter toute contamination pendant le traitement thermique ; les échantillons étaient traités en atmosphère d'argon pur, et reposaient dans des nacelles d'alumine. Les températures étaient contrôlées par des thermo-couples étalonnés, placés dans des gaines d'alumine serrées contre les échantillons.

La trempe terminant les traitements se faisait en précipitant les échantillons dans un bain de soude à 10 % ; cette vitesse de trempe (200 à 300°C par seconde) n'était pas suffisante pour empêcher la précipitation d'un réseau d' UAl_2 dans les alliages les plus chargés en Aluminium pendant le début du refroidissement dans le domaine à deux phases $U\gamma + UAl_2$. Ceci ne gênait pas les mesures, car ce réseau fin est facile à distinguer des particules d' UAl_2 coalescées pendant les quatre heures de traitement ; mais ce phénomène est une preuve de la grande vitesse de diffusion de l'aluminium dans le réseau d'uranium

3° - Résultats.

Tenant compte de la précision des analyses (\pm 10 % de la teneur en aluminium), la courbe de solubilité reproduite ci-après est définie à \pm 0,7 % en poids d'aluminium :



- Courbe de solubilité -

- 2ème Partie :

PROPRIETES et TRAITEMENTS THERMIQUES des ALLIAGES

URANIUM-ALUMINIUM à CARACTERE EUTECTOÏDE.

par M. M. ENGLANDER et Mme J. LEHMANN.

I - BUT de l'ETUDE .

Le diagramme d'équilibre Uranium-Aluminium (fig. 1) indique la présence d'un point eutectoïde pour une teneur inférieure à 0,5 % en poids, la 1ère Partie de cette communication plaçant ce point au voisinage de 0,2 % . Il a été caractérisé par un abaissement du point de transformation γ / β de 15°C, La structure eutectoïde n'ayant pas été observée micrographiquement(1).

L'étude des alliages Uranium-Aluminium à teneur en aluminium voisine de la composition eutectoïde a eu pour objet l'examen des structures et du comportement à la fatigue thermique de ces alliages bruts de coulée, et la recherche d'un traitement thermique susceptible d'améliorer leurs caractéristiques physiques et leur tenue à la fatigue thermique.

La transformation eutectoïde permettait de préjuger que ces alliages seraient susceptibles de subir un traitement thermique leur conférant une structure à précipitation fine, apportant le durcissement structural et une plus grande isotropie. (1)

Les voies choisies ont été les suivantes :

1° - Un traitement d'homogénéisation destiné à solubiliser totalement l'aluminium dans l'uranium γ , suivi d'un refroidissement à vitesse contrôlée.

2° - Le même traitement d'homogénéisation en phase γ , suivi d'une trempe destinée à conserver la solubilisation dans la phase stable à basse température, et un traitement de revenu à une température inférieure à la température de transformation, destiné à opérer une précipitation fine et régulièrement dispersée.

II - ALLIAGES BRUTS de COULEE .

Des alliages de teneur en aluminium 0,15 - 0,2 - 0,4 et 0,5 % en poids ont été préparés en creuset de graphite recouvert intérieurement d'un dépôt d'alumine. Le chauffage s'opérait dans un four à induction.

La billette d'uranium utilisée était usinée sous forme de 2 blocs dont l'un comportait une cavité ménagée pour contenir le lingot d'aluminium, le second bloc formait bouchon et on évitait ainsi la vaporisation de l'aluminium au moment de sa fusion sous vide. Il se formait le composé intermétallique UAl_2 qui, lorsqu'on atteignait la température de $1130^{\circ}C$, surnageait sur l'uranium en fusion. La température était peu à peu élevée jusqu'à $1450 - 1500^{\circ}C$, et le composé UAl_2 se dissolvait et disparaissait au bout d'une dizaine de minutes.

La coulée sous forme de barreaux s'opérait au moyen d'un dispositif s'ouvrant à la partie inférieure du creuset de fusion.

1° - Aspect micrographique :

Les alliages bruts de coulée présentent une structure à 2 phases, l'une étant l'Uranium dont les grains sont irréguliers, grossiers et comparables à ceux de l'uranium ordinaire. L'autre phase est le composé intermétallique UAl_2 précipité sous des formes différentes suivant la concentration de l'alliage en aluminium.

Pour les alliages à 0,4 - 0,5 %, UAl_2 est précipité sous forme de bâtonnets (fig. 2 - x 650). Ceux-ci sont disposés en particulier selon un réseau à contour hexagonal et à l'intérieur de ce réseau. Celui-ci correspond probablement au contour de l'ancien grain γ .

Pour les alliages à plus faible teneur (0,15 - 0,2 %), UAl_2 est réparti d'une façon peu homogène dans la matrice, sous forme de sphérules (fig. 3).

2° - Analyse Thermique :

Des analyses thermiques ont été effectuées par la méthode du thermocouple en circuit ouvert, sur des alliages de différentes concentrations (0,15 - 0,2 et 0,4 %), ainsi que sur le métal ayant servi à la fabrication de chacun de ces alliages.

Des comparaisons ont été effectuées quant aux températures de transformation pour l'alliage et pour le métal correspondant, et il a été décelé pour les alliages un abaissement du point de transformation β/δ d'environ 15°C au chauffage et 20°C au refroidissement. La température de transformation α/β n'est pas modifiée. Ceci conforme bien la présence de la transformation eutectoïde $U\gamma \rightarrow U\beta + UAl_2$.

3° - Caractéristiques mécaniques :

La dureté des alliages Uranium-Aluminium est légèrement plus grande que celle de l'uranium non allié, mais varie très peu avec la concentration en aluminium.

La dureté Vickers sous charge de 40 kg est d'environ 260 pour les alliages à 0,2 et 0,4 %, alors qu'elle est d'environ 220 pour l'uranium.

La compression par choc (5) a été effectuée en fonction de la température sur un alliage à 0,5 %, et l'allure de la courbe "Ecrasement en fonction de la température" est identique à celle donnée pour les essais sur l'uranium. Les discontinuités aux points de transformation sont nettes :

- en phase α et à la température ambiante, l'alliage s'écrase beaucoup moins que l'uranium.

Lorsque la température s'élève jusqu'à 650°C, l'écrasement croît de 0,03 à 0,2 mm, alors que pour l'uranium il croît de 0,12 à 0,7 mm.

- en phase β , les écrasements sont très faibles, pour l'alliage comme pour l'uranium.

- en phase γ , le comportement est identique.

Les essais de traction (6) ont été effectués sur un alliage à 0,5 %. Ils montrent que l'alliage présente des caractéristiques mécaniques intermédiaires entre celles de l'uranium filé γ , ou moulé et celles de l'uranium écroui par martelage :

Matériau.	R kg/mm ²	Le à 0,2 %	A %	%
Alliage U-Al	63	39	2	1,8
Uranium	45 ± 9	20 ± 7	5 ± 2	9 ± 4
Uranium martelé	87	54	1	10,5

4° - Cyclage :

Le cyclage, effectué dans les mêmes conditions de température et de temps, a été effectué sur 30 barreaux (diamètre = 26 mm ; longueur = 210 mm) de concentration : 0,15 - 0,2 - 0,4 et 0,5 %. Il donnait les résultats ci-dessous :

Flambage.	≤ 0,5 mm	≤ 1 mm
Nombre de barreaux	5	25

Le flambage est ainsi bien inférieur à celui du métal non allié, filé en phase γ , ou brut de coulée.

Par ailleurs, on n'observait aucun allongement.

Cependant, après 400 cycles, on observait une fissuration superficielle, qui augmentait lorsqu'on continuait le cyclage jusqu'à 1000 cycles, lequel apportait alors une décohésion superficielle des grains.

Il semblait que cette décohésion était favorisée par le réseau hexagonal. La micrographie (fig. 4) montre une fissure suivant l'ancien joint γ , atteignant 200 μ de profondeur.

Par ailleurs, des essais de cyclage prolongé, sur des alliages faible teneur (ne possédant pas le réseau) ont montré que l'on pouvait obtenir aussi des fissurations superficielles.

Il est probable que le composé intermétallique UAl_2 , dont la dureté est beaucoup plus élevée que celle de l'uranium α (microdureté Vickers de 650 kg/mm² au lieu de 300 kg/mm²) sert de squelette à l'uranium et apporte à la masse métallique une rigidité limitant les déformations macroscopiques créées par l'anisotropie de dilatation thermique, dans une structure à grains grossiers et irréguliers.

En résumé, il est prouvé expérimentalement que les alliages U-Al bruts de coulée, de teneur allant de 0,15 à 0,5 % en aluminium, apportent déjà une amélioration notable au point de vue de la tenue à la fatigue thermique : flambage toujours inférieur à 1 mm, pas de déformations superficielles et pas d'allongement.

III - ALLIAGES ALUMINIUM-ALUMINE.

Les essais de solubilisation ont été effectués pendant des durées croissantes et suivis de trempe en bain d'huile ou à l'eau, sur des échantillons prélevés sur des barreaux d'alliage brut de coulée : pastilles de diamètre 26 mm et d'épaisseur 5 mm, ou barreau de même diamètre et de longueur 100 mm.

Des essais, effectués sur des échantillons prélevés sur des barreaux laminés à chaud en plaques de 4 mm d'épaisseur, ont montré que l'écrasage ne favorisait pas une augmentation de la vitesse de solubilisation et le laminage a été abandonné.

A) - Trempe en Bain d'Huile :

1° - Mode opératoire :

L'appareillage consiste en un four sous vide primaire, en position verticale, dont le moufle est raccordé au bac de trempe contenant un bain d'huile. Le traitement thermique est effectué sur des échantillons suspendus par des fils de Tungstène, et la trempe s'opère en coupant la suspension et en laissant tomber les échantillons dans le bain de trempe placé au-dessous.

Dans ces conditions, il n'était pas possible de dépasser la température de 1050°C sans risques de fluage de l'alliage. Pour opérer à température plus élevée, il aurait fallu supporter les échantillons dans un creuset et le traitement n'aurait pas été applicable à des barreaux.

Des traitements additifs ont été opérés sur des échantillons de teneur 0,15 - 0,2 et 0,4 % en aluminium, jusqu'à ce que la majeure partie du composé intermétallique ne soit plus visible micrographiquement.

Les durées nécessaires pour obtenir une bonne solubilisation dans les conditions de traitement ci-dessus sont, pour la température de 1040°C :

- 100 heures pour l'alliage à 0,15 % (AX)
- 200 heures pour l'alliage à 0,2 % (BF.11)
- 300 heures pour l'alliage à 0,4 % (BF. 9)

2° - Aspect micrographique :

Après solubilisation, seules persistent pour les alliages à forte teneur en aluminium quelques traces de l'ancien réseau hexagonal, ainsi que

quelques précipitations très fines qui peuvent être soit de l' UAl_2 précipité au cours de la trempe, soit des impuretés insolubles.

L'alliage brut de solubilisation présente deux aspects caractéristiques : soit une structure à une seule phase continue avec de nombreuses lignes de sous-structure, soit une structure présentant différentes zones de concentration bien délimitées.

a) - La structure à une seule phase est le cas le plus fréquent. On observe une sous-structure comprenant des domaines de 30 à 100 μ , aux formes plus ou moins allongées. A l'intérieur de ces domaines sont visibles des lignes parallèles mal résolues (fig. 5) et des lignes parallèles très bien définies et très rectilignes et prenant la forme de mâcles croisées ou d'aiguilles (fig. 6). (Ceci n'a été décelé que sur des échantillons BF.11, teneur 0,2 %).

Les lignes de sous-structure traversent le joint qui présente des contours déchiquetés caractéristiques de la structure de trempe, et les domaines ne montrent (en lumière polarisée) aucune désorientation les uns par rapport aux autres.

Des comparaisons ont été effectuées en faisant des traitements identiques sur l'uranium non allié.

Un uranium de teneur en impuretés voisine de celui ayant servi à fabriquer les alliages a été traité à 1040°C pendant quelques heures, puis trempé en bain d'huile. Il présente le même réseau visible en lumière ordinaire, et une autre sous-structure visible après oxydation (fig. 7).

Sur le même uranium a été réalisé un autre essai :

Un chauffage à 1040°C pendant quelques heures, suivi d'un refroidissement lent (environ 300°C par heure) jusqu'en haut de la phase α et, à partir d'une température de 640°C, trempe en bain d'huile.

Le métal ne présente pas la première sous-structure visible en lumière ordinaire et, après oxydation cathodique, on ne décèle que la seconde sous-structure qui a toutes les caractéristiques micrographiques de la polygonisation du grain α . Cette polygonisation s'effectuerait au cours de la trempe de la phase α .

b) - La structure à plusieurs zones de concentration. Elle est décelée sur les échantillons à teneur 0,4 % seulement.

Les zones sont visibles en lumière ordinaire et mises davantage en évidence après oxydation cathodique. L'une des zones s'étend de part et d'autre de l'ancien joint γ . Elle est en général recristallisée en grains mâclés fins, réguliers (fig. 8). L'autre zone forme des franges en général perpendiculaires au joint γ . Elle est très morcelée aux abords du joint, puis forme ensuite une phase continue très riche en sous-structure.

Les deux zones sont bien délimitées et le joint de grain α les traverse sans suivre leur contour (fig. 9).

3° - Examens au microscope électronique :

Des examens de réplique Aluminium Carbone sur un alliage à 0,4 % en aluminium montrent des zones présentant une structure perlitique à lamelles très fines et très rapprochées les unes des autres. Les zones perlitiques semblent prendre naissance aux limites des sous-joints et croître dans une matrice non transformée. La distance entre lamelles de perlite est d'environ 2000 Å. En certains points, la perlite est formée non plus de lamelles, mais d'alignements de précipité globulaire. Il est possible que cette structure soit en évolution (fig. 10, 11, 12).

4° - Diffraction des Rayons X :

Les diagrammes X effectués sur des alliages à 0,4 % aluminium montrent que les espacements des raies sont comparables à ceux des diagrammes de l'alliage Uranium-Chrome à teneur 1,4 % atomique de Chrome (25 - 26). Dans ce cas, la structure observée est celle d'une solution solide de Chrome dans l'Uranium β . L'addition d'aluminium dans les mêmes conditions permettrait ainsi de conserver la structure de la phase β .

5° - Caractéristiques mécaniques :

Les alliages solubilisés présentent une dureté accrue par rapport aux alliages bruts de coulée. Cette augmentation de dureté est d'autant plus grande que la teneur en aluminium est plus importante.

Des mesures de micro-dureté effectuées sous des charges de 100 g maximum ont donné les valeurs suivantes :

Matériau	Micro-dureté Vickers
Uranium	250 kg/mm ²
U-Al à 0,4 %	400 à 425 kg/mm ²
U-Al à 0,2 %	320 à 340 kg/mm ²

Par ailleurs, l'accroissement de dureté dû aux tensions de trempage est faible. Des comparaisons faites entre l'uranium et les alliages de dif-

férentes teneurs en aluminium montrent que cet accroissement est du même ordre de grandeur.

Interprétation.

=====

D'après le diagramme d'équilibre, il n'existe aucune solubilité de l'aluminium dans l'uranium α . Il est ainsi difficile de concevoir que l'on puisse obtenir la solution supersaturée dans le réseau orthorhombique de l'uranium α sans qu'il y ait une distorsion du réseau.

La structure β mise en évidence par les rayons X montre que l'aluminium en solution solide permet de conserver en certains points une phase présentant les caractéristiques de la phase β de l'U-Cr à 1,4 %.

Les échantillons solubilisés présentent une certaine hétérogénéité et il est possible que les zones de concentration quelquefois décelées correspondent à 2 phases distinctes : uranium et uranium, qui se seraient formées suivant des concentrations variables en aluminium d'un point à un autre de l'échantillon, des zones de haute concentration en aluminium avoisinant des zones de concentration plus faible.

Au sujet des caractéristiques mécaniques, l'accroissement de dureté semble dû davantage aux contraintes créées par le passage en solution solide de l'aluminium et au degré de supersaturation plutôt qu'aux tensions apportées par la trempe.

B) - Trempe à l'Eau :

Des traitements de solubilisation sur des échantillons à teneur 0,2 et 0,4 % en aluminium ont été effectués sur des échantillons enfermés dans des ampoules de quartz scellées sous vide.

La trempe a eu lieu en faisant tomber et en brisant l'ampoule de quartz portée à 1040°C dans un bain d'eau salée glacée. Les échantillons présentaient alors une importante fissuration, montrant ainsi que cette méthode de trempe ne serait pas utilisable pour le traitement ultérieur de barres.

D'autres essais facilitant le mode opératoire ont été effectués comme suit : traitement à 1040°C pendant 200 et 300 heures, suivi d'une trempe en bain d'huile ; les échantillons obtenus sont ensuite reportés à 1040°C en bain de sel, puis subissent une trempe soit à l'eau glacée, soit à l'eau bouillante. Dans tous les cas ci-dessus, les résultats sont identiques.

1° - Aspect micrographique :

Une structure particulière est observée dans ces cas-là. Elle est

constituée par de courtes aiguilles enchevêtrées, d'une longueur d'environ 100 μ et d'une largeur de 5 à 10 μ (fig. 13, 14).

Les examens en lumière polarisée montrent que chaque aiguille présente une désorientation par rapport à celles qui sont autour et que chacun des domaines ainsi formés est un grain (fig. 15). Les zones situées de part et d'autre du joint δ ne présentent pas cette structure mais l'aspect d'une phase continue. Elles sont aussi plus riches en précipité (fig. 16, 17).

2° - Caractéristiques :

La micro-dureté donnée par cette structure en aiguille est légèrement inférieure à celle obtenue sur les échantillons ayant subi la trempe à l'huile.

Cette structure présente une assez grande stabilité : un traitement à 580°C pendant 3 heures n'apporte pas de modification.

Par ailleurs, les rayons X n'ont pas encore permis son identification.

Il est possible que cette structure soit une structure martensitique^(a), l'aspect micrographique montrant la présence d'aiguilles étant spécifique des trempes à l'eau, qui sont beaucoup plus sèches que les trempes en

(a) - La transformation martensitique existe dans beaucoup de diagrammes ayant un point eutectoïde ; celle du diagramme Fe-C est la mieux connue. Dans le cas du diagramme Cu-Al (7) (8), la phase β n'est pas conservée par trempe et donne 2 martensites γ' et β' . Les alliages Ti-Fe, Ti-Mn, Ti-Cu, Ti-Mo (9) (10) (11) (12) possèdent aussi une transformation martensitique, la phase stable à haute température ne pouvant être conservée par trempe que pour des concentrations dépassant un certain pourcentage en second élément. Pour des teneurs inférieures, les auteurs ont constaté des phases intermédiaires à caractères martensitiques.

Ces structures intermédiaires ne sont pas toujours caractérisées par métallographie.

Leur point de transformation M_s décroît en fonction de la concentration en second élément et peut même se trouver au-dessous de 0°C au voisinage de la teneur maximum.

La transformation martensitique peut se produire au cours du refroidissement, à des vitesses supérieures à celles qui permettent aux constituants de la transformation eutectoïde de prendre naissance par diffusion, c'est le cas dans le diagramme Fe-C. Ou bien elle peut être isothermique : cas dans les diagrammes Fe-Ni-Mn ou Fe-Cr-Ni (13) (14) et une certaine période d'induction, variable suivant la température de trempe, est nécessaire pour faire apparaître la structure martensitique. La cinétique de formation de ces martensites isothermiques donne alors une courbe en C sur le diagramme TTT (15).

bain d'huile : des mesures de vitesse de trempe effectuées à l'aide d'un oscillographe montrent que l'on atteint avec l'eau des vitesses de refroidissement de l'ordre de 2000°C par seconde.

IV - ALLIAGES SOLUBILISES et TRAITES THERMIQUEMENT .

Les essais ont eu pour but d'étudier la précipitation du composé intermétallique, suivant qu'il est produit au cours d'un refroidissement de la solution solide, ou bien par traitement de revenu à des températures inférieures à la température de transformation eutectoïde. Dans ce dernier cas, la recherche des conditions optima de précipitation fine conduira à l'établissement du diagramme "Transformation - Température - Temps" et de la courbe en C "Caractéristique des transformations eutectoïdes".

A) - Refroidissement à partie de la solution solide Uranium δ .

Après traitement de solubilisation de l'alliage à 0,4 %, un refroidissement plus lent que celui donné par trempe conduit à la précipitation du composé UAl_2 , sous des formes différentes suivant la vitesse de refroidissement.

1° - Le refroidissement très lent, à environ 200°C/Heure, d'alliages à 0,4 %, obtenu dans un four, produit de gros amas d' UAl_2 présentant des contours géométriques (fig. 18), sans aucune précipitation préférentielle, pour toutes les concentrations en aluminium.

Le refroidissement plus rapide de l'alliage au cours de sa coulée en moule de graphite produit, à condition que la teneur en aluminium soit suffisante (et voisine de 0,5 %), une précipitation sous forme d'alignements de bâtonnets formant un réseau hexagonal à l'intérieur duquel est précipité l'excédent du composé intermétallique (fig. 2).

Pour ce même alliage, ayant subi la solubilisation à 1040°C-200 h., un refroidissement à une vitesse de 200°C/heure de 1040 à 800°C, suivi d'une trempe en bain d'huile à partir de 800°C, produit une précipitation sous forme de bâtonnets alignés en réseau hexagonal ; à l'intérieur de ce réseau, on observe très peu de précipitation (fig. 19).

Un refroidissement de très courte durée entre 1040 et 900°C produit une précipitation fine sous forme de plaquettes de 2 à 4 μ , orientées surtout suivant deux directions perpendiculaires ; ces plaquettes sont réparties à peu près uniformément dans l'échantillon. En outre, on observe dans la matrice une précipitation beaucoup plus fine, mal résolue (fig. 20, 21).

Les examens au microscope électronique montrent l'existence de plaquettes (fig. 22, 23) de dimensions encore beaucoup plus faibles : environ 0,5 μ . En outre, on observe des zones perlitiques réparties non uniformément et présentant les mêmes caractéristiques que celles qui ont été décelées dans l'alliage solubilisé et trempé en bain d'huile (a).

Dans le cas des alliages U-Al, l'uranium γ présente un diamètre atomique extrapolé à la température ambiante de 2,97 Å et l'aluminium de 2,856 Å ; la différence de diamètre atomique atteint donc 4,07 %. Par ailleurs, la précipitation se fait en phase γ , qui est cubique, et le constituant UAl_2 présente la structure cubique Diamant ; la précipitation s'opère favorablement sur certains plans de la phase cubique, ce qui donne les plaquettes en général courbées et orientées suivant un grand nombre de directions (b).

2° - Refroidissement à l'air : Lorsque l'alliage BF.9 à 0,4 % Al, solubilisé à 1040°C-300 h., se refroidit librement à l'air ambiant, on observe une précipitation grossière, coalescée, présentant les alignements sous la forme du réseau hexagonal.

Lorsque l'alliage AX à 0,15 % subit le même traitement, on observe une précipitation très finement dispersée, ainsi qu'une structure perlitique visible au grossissement $\times 1400$ (fig. 24).

Dans ce cas, les examens au microscope électronique montrent une structure perlitique régulière ; les espacements des lamelles sont de 0,5 μ ou 0,1 μ suivant les plages. Sur certaines plages, les lamelles sont constituées par des alignements serrés de fins globules (fig. 25, 26).

B) - Précipitation fine par Revenu.

Des traitements de revenu ont été effectués sur des échantillons AX, BF.11 et BF.9, de teneurs respectives 0,15 - 0,2 et 0,4 %, préalablement

(a) - Dans les alliages Al-Cu, la précipitation hors de la solution solide se produit sous forme de plaquettes de $CuAl_2$ bien orientées dans la matrice d'aluminium (16).

(b) - La précipitation sous forme de plaquettes est favorisée dans le cas où les 2 constituants de l'alliage ont des diamètres atomiques différant de plus de 2 %. Pour les très petites différences de diamètre, seulement la forme sphérique des particules serait possible.

MOTT et NABARRO ont montré que l'énergie interne qui doit être développée à cause de la différence de volume est minimum quand la forme des particules est celle de plaquettes de très faible épaisseur (17).

solubilisés et trempés en bain d'huile. Les traitements sont additifs et effectués sous vide pendant des durées croissantes, aux températures de 740, 720, 700, 600, 620 et 500°C .

α) Examens Physiques .

=====

1° - Aspect micrographique :

740°C ; 1 h.

- BF.11 : - coalescence très importante.
BF. 9 : - coalescence très importante.

720°C ; 1 h., 2 h., 4 h., 16 h., 32 h.

- BF.11 : - précipitation fine de plus en plus dense ; grain à contours déchiquetés ; après 32 h., début de coalescence.
BF. 9 : - après 1 h., précipitation très dense. Après 2 h., début de coalescence et alignements des précipités en chapelets entourant des domaines d'environ 100 μ ; précipités identiques le long de l'ancien joint
- après 4 h. et 8 h., la coalescence s'est accentuée sous forme de grosses occlusions autour desquelles est visible une zone appauvrie sans précipité.
- après 16 h., on ne décèle plus de grosses occlusions ; par contre, la densité et la taille des précipitations globulaires se sont accentuées.

700°C ; 1 h., 2 h., 4 h., 8 h., 16 h., 32 h.

- A X : - précipitation fine de plus en plus dense.
BF.11 : - précipitation fine augmentant jusqu'à 16 h. ; au-delà, il n'y a plus d'évolution.

660°C ; 1 h., 2 h., 4 h., 8 h., 16 h., 32 h.

- BF.11 : - précipitation régulièrement répartie dont la densité augmente avec la durée de traitement. Le grain est à contours déchiquetés, analogue à celui obtenu après trempe, jusqu'à 4 h. de traitement.
- après 8 h., les précipitations s'alignent en formant des domaines bien délimités ; ces alignements coïncident avec les joints de grains d'une nouvelle structure. Il s'est produit une recristalli-

sation à grains irréguliers de tailles différentes et rarement équiaxes (fig. 27, 28).
Après 16 et 32 h., la densité de la précipitation n'a pas sensiblement augmenté ; par contre, on constate un considérable accroissement de la taille du grain.

BF. 9 : - précipitation plus dense que ci-dessus.
Simultanément se produit une recristallisation à grains fins et équiaxes, d'environ 15μ . Cette recristallisation est très homogène, sauf dans la zone voisine du joint γ (fig. 29, 30).

500°C ; 1 minute, 3, 10, 100, 1000, 10000 minutes.

BF.11 : - Après 1 minute, précipitation sous forme de plaquettes de 1 à 2μ courbées, et précipitation ultra-fine très abondante, surtout suivant des lignes de sous-structure. La densité de ce dernier précipité augmente jusqu'à 100', alors que pour le précipité en plaquettes il n'y a pas d'évolution (fig. 31, 32).
Après 100, 1000 et 10000', on n'observe pas de changement.

BF. 9 : - 2 formes de précipitations comme ci-dessus, mais beaucoup plus denses. Après 3', les dimensions des plaquettes ont sensiblement augmenté ; après 10', leur nombre semble stationnaire et la précipitation ultra-fine beaucoup plus abondante ; au-delà, par de changement. La recristallisation partielle au début est complète après 100', sauf dans la zone voisine du joint γ (fig. 33, 34).

2° - Caractéristiques mécaniques :

Des mesures de dureté Vickers sous charge de 40 kg ont été opérées sur chacun des échantillons BF.9 et BF.11 subissant des traitements additifs aux températures de 720 et 660°C. On constate un abaissement de dureté survenant rapidement, surtout à 720°C. Mais les courbes représentant la dureté en fonction de la durée de traitement manquent de précision et la dispersion des mesures est beaucoup trop grande.

Des mesures de microduretés Vickers sous charge maximum de 100 g ont été faites, après des traitements à 580°C pendant 1, 3, 10, 100, 300, 1000 et 10000 minutes. On constate alors une augmentation de dureté par rapport à l'alliage solubilisé, puis passage par un maximum et décroissance. Ces résultats correspondent bien au durcissement produit par une précipitation finement dispersée obtenue dans les alliages ayant subi un vieillissement (fig. 35). (18)

3° - Microscopie électronique :

Des examens ont été effectués sur le même échantillon qui a préa-

labement été examiné après traitement de solubilisation. Cet échantillon a subi un traitement de revenu à 580°C pendant 3 minutes. On ne constate plus de structure perlitique lamellaire, mais des plages formées de fins globules dans une matrice présentant de nombreuses lignes de glissement. (fig. 36).

β) Interprétation .

=====

D'après les résultats ci-dessus, il est constaté que la forme perlitique lamellaire de l'eutectoïde est obtenue seulement au cours d'un refroidissement, dans des conditions données, de la solution solide. Par traitement de revenu, on obtient toujours le précipité sous forme de plaquettes ou de globules, plus ou moins fins selon la température. Les examens au microscope électronique confirment que cette structure lamellaire est très peu stable et évolue rapidement dès que la température s'élève.

Dans les alliages possédant une transformation eutectoïde, la forme perlitique n'est pas toujours observée. L'eutectoïde peut se présenter sous une forme globulaire et être considéré comme fugace^(a). Dans d'autres cas, la forme perlitique n'est décelée que pour certaines conditions de température et durée de traitement^(b).

L'accroissement de dureté par rapport à la solution solide se produit au cours du traitement de revenu, passe par un maximum, puis décroît ensuite. Ceci n'est visible que lorsque les examens sont effectués après des durées de revenu très faibles; lorsque celui-ci est prolongé, on constate un abaissement de la dureté. Il est probable que le maximum de dureté n'est pas mesuré et se produit, pour cette température, au bout de quelques secondes^(c).

Une caractéristique très importante des alliages ayant subi un traitement de revenu est la recristallisation.

Les alliages à teneur 0,4 % Al recristallisent très rapidement et donnent une structure à grains fins et polyédriques de 10 à 20 μ. Les alliages à plus faible teneur ne recristallisent qu'après plusieurs heures seulement et leurs structures sont à grains irréguliers et plus grossiers.

(a) - Alliages Ti-Mn (19), Cu-Si (20), Zr-Mo (21).

(b) - Alliages Cu-In (22).

(c) - D'après HARDY (23).

Le maximum de dureté est associé à la formation du précipité θ cohérent avec la matrice et la formation de la quantité maximum de la phase θ correspond à la diminution de la dureté.

Des essais comparatifs sur l'uranium trempé dans les mêmes conditions montrent que les contraintes apportées par la trempe ne sont pas responsables de cette recristallisation.

La recristallisation serait ainsi dépendante du degré de supersaturation et le résultat de contraintes créées par les distorsions pouvant avoir deux origines : les distorsions apportées par la solubilisation de l'aluminium c'est-à-dire l'insertion des atomes d'aluminium dans la maille de l'uranium ; le second effet serait celui des distorsions apportées par la formation du précipité cohérent avec la matrice (a) .

Dans le cas des alliages Uranium-Aluminium, il semble que l'effet des contraintes apportées par la précipitation soit plus important que celui dû à la solubilisation car, pour l'alliage à 0,2 %, il est nécessaire de faire un traitement de 8 heures à 550°C (apportant une précipitation fine importante) pour faire apparaître la recristallisation.

γ) Comportement de l'Alliage à structure finement précipitée.

=====

Des traitements de longue durée et de cyclage ont été effectués afin de voir la stabilité de l'alliage traité thermiquement, sous l'influence de la température ou de la fatigue thermique.

1° - Traitements de longue durée :

Ils ont été effectués sur des alliages à 0,4 % après solubilisation à 1040°C - 300 h. et traitement de revenu 550°C - 1 h.

(a) - D'après COTTRELL (24), les "contraintes par cohérences" sont les plus importantes et résultent des distorsions "à faible distance" apportées par la formation du précipité n'ayant pas encore la structure cristalline définitive.

Lorsque la précipitation est effectuée à température trop élevée, le stade de la précipitation cohérente est très rapide et le passage au précipité incohérent presque immédiat et il ne se produit pas de recristallisation.

- D'après la théorie d'OROWAN (24), la contrainte générale résulterait des interactions des dislocations entourant le précipité avec les plans de glissement et la dureté est d'autant plus accrue que la distance entre les précipités est plus faible, les champs de contraintes étant ainsi extrêmement rapprochés et les forces agissant dans une direction étant à des distances de quelques atomes seulement de celles qui agissent en sens inverse.

Après des traitements de 200 heures à 300°C et à 550°C, on ne constate pas de changement de structure.

2° - Cyclage :

Il a été effectué sur un barreau d'alliage à 0,4 %, de 10 cm de longueur. Ce barreau a subi préalablement la solubilisation à 1040°C pendant 300 heures, suivie de la trempe en bain d'huile, et un traitement de revenu à 580°C pendant 90 minutes.

Ce barreau a été soumis à un traitement de cyclage entre 20 et 520°C.

Après 200 cycles, on ne constate aucun flambage, aucune déformation superficielle ni fissuration, et aucun allongement.

Les examens micrographiques montrent que la précipitation fine n'a pas sensiblement augmenté. De plus, la micro-dureté n'a pas évolué et reste égale à 400 kg/mm² (fig. 37)

Le cyclage a été poursuivi jusqu'à 800 cycles. On ne constate pas davantage de flambage, déformation ou allongement. Les examens micrographiques et les mesures de micro-dureté n'indiquent de même aucune évolution.

V - RESUMÉ et CONCLUSIONS .

Cette étude a montré que les alliages Uranium-Aluminium constituent un matériau présentant des avantages importants par rapport à l'uranium pur non allié. L'introduction de l'aluminium sous forme du composé intermétallique UAl₂ confère au matériau une meilleure tenue à la fatigue thermique.

1° - Les alliages bruts de coulée, de teneur 0,15 à 0,5 % en aluminium, constituent déjà une amélioration par rapport à l'uranium brut de coulée ou à l'uranium ayant subi différents traitements mécaniques.

Ces alliages présentent un comportement à peu près identique, qu'ils soient à teneur voisine de 0,5 % et possèdent une structure où UAl₂ est réparti sous forme de réseau, ou qu'ils soient à teneur plus faible et possèdent une structure où UAl₂ est dispersé sous forme de nodules.

La fatigue thermique se traduit par un flambage faible, toujours inférieur à 1 mm, et par aucune déformation superficielle : l'uranium brut

de coulée ou filé en phase δ , soumis aux mêmes conditions de fatigue thermique, présente un flambage moyen de 1,5 mm et des déformations superficielles en peau d'orange très importantes.

Par ailleurs, la fatigue thermique ne conduit à aucun allongement ; l'uranium laminé en phase α et recristallisé, bien que ne présentant après cyclage aucune déformation ni aucun flambage, subit un allongement très important qui rendrait difficiles les conditions de gainage d'un tel matériau.

L'inconvénient des alliages bruts de coulée reste la fissuration. Celle-ci n'apparaît qu'après 400 cycles et est, par ailleurs, bien inférieure à celle de l'uranium filé en phase α , qui montre après 200 cycles une décohésion superficielle de grains.

2° - Les alliages traités thermiquement constituent un matériau présentant une meilleure tenue à la fatigue thermique que les alliages bruts de coulée.

Ces caractéristiques sont apportées par la dispersion très fine du précipité, qui conduit à un durcissement structural et à une meilleure isotropie.

A l'avantage de la précipitation fine régulièrement dispersée est adjoint celui de la recristallisation. La structure à grains fins et réguliers contribue encore à diminuer l'anisotropie du matériau coulé et il y a lieu de penser que cette structure ne présente pas d'orientation préférentielle et que l'inconvénient de l'allongement des barreaux laminés, au cours du cyclage, est ainsi évité.

A ce sujet, les alliages à teneur voisine de 0,5 % présenteront l'avantage de structures recristallisées plus finement que celles des alliages à faible teneur où les grains recristallisés sont irréguliers.

Les traitements thermiques effectués sur les alliages ont montré qu'il est ainsi possible d'obtenir d'une manière contrôlée la précipitation sous une forme finement dispersée ; les conditions de traitement retenues comme susceptibles d'être appliquées à des barreaux d'alliages de teneur environ 0,4 % sont : le traitement de solubilisation-homogénéisation à 1040°C pendant 300 heures, suivi de trempé en bain d'huile, et le traitement de revenu à 580°C pendant environ 2 heures.

Le traitement de solubilisation présente l'inconvénient d'être très long. Il semble difficile d'en diminuer le temps en élevant la température, sans risquer le fluage ; par contre, il serait possible d'abaisser la durée de traitement en choisissant des concentrations en aluminium inférieures à 0,4 - 0,5 % et cependant suffisantes pour permettre la recristallisation en grains fins et réguliers.

Les résultats du cyclage d'un barreau de teneur 0,4 % ayant subi les traitements ci-dessus montrent qu'il ne produit qu'un flambage négligeable.

geable, aucune déformation superficielle, et aucun allongement.

Aucune fissuration n'est observable après 800 cycles et, par ailleurs, la structure montre une grande stabilité, la taille et la densité de la précipitation, ainsi que la microdureté, ne subissant aucune évolution.

A côté de ces conclusions techniques, d'applications concrètes, il convient d'indiquer l'importance que présentent, pour la suite de cette étude sur les traitements thermiques des alliages Uranium-Aluminium, les résultats expérimentaux suivants, analysés au cours de cette même étude, à savoir :

- La structure perlitique lamellaire, visible dans certaines conditions de refroidissement et seulement au microscope électronique en raison de sa finesse (bandes de $0,2 \mu$), qui n'a pu être retrouvée dans nos conditions expérimentales, par un traitement de revenu. Cette structure eutectoïde serait très instable et évoluerait rapidement.

- La conservation à la température ambiante d'une solution solide d'aluminium dans une matrice d'uranium présentant tantôt une microstructure en aiguilles, tantôt la structure cristalline de l'uranium β , selon les conditions de trempe.

- Bibliographie -

- (1) GORDON, KAUFMANN : Uranium-Aluminium and Uranium-Iron - J. of Metals, 188, 182 (January 1950).
- (2) BORIE : Crystal Structure of UAl₄ - J. of Metals, 3, 800, (1951).
- (3) KIESSLING R. : Note Energie Atomique Suédoise - (Mai 1954).
- (4) BEROUJON J., DIAMENT A. : Rapport C.E.A. Int. n° 5 (1952)
- (5) C.R. n° B-58 : Technologie - Groupe "Essais des Matériaux" (1954)
- (6) C.R. n° B-85 : Technologie - Groupe "Essais des Matériaux" (1955)
- (7) KLIER, GRYMKO : The transformations in β -Cu-Al alloys. Transactions A.I.M.E., 185, 611, (1949)
- (8) MACK D. : The isothermal transformation of a eutectoid aluminium bronze. Transactions A.I.M.E., 175, 240, (1948).
- (9) POLONIS, GORDON PARR. : Martensite formations in powders and lump specimens of Ti-Fe alloys. - J. of Metals - 7, 64 (January 1955).
- (10) HOLDEN, OGDEN, JAFFEE. : Heat Treatment structure and mechanical properties of Ti-Mn alloys - J. of Metals - 6, 169, (February 1954).
- (11) HOLDEN, WATTS, OGDEN, JAFFEE : Heat treatment and mechanical properties of Ti-Cu alloys. - J. of Metals, 7, 117, (January 1955).
- (12) DUWEZ : Effect of rate of cooling on the α/β transformation in Ti and Ti-Mo alloys. - J. of Metals, 3, 765 (1951).
- (13) CECH, HOLLOMAN : Rate of formation of isothermal martensite in Fe-Ni-Mn alloy. - J. of Metals, 5, 685 (May 1953).
- (14) KULIN, SPEICH : Isothermal martensite formation in a Iron-Chromium Nickel. J. of Metals, 4, 258, (March 1952).
- (15) SHIH, AVERBACH, CCHEN : Some characteristics of the isothermal martensite transformation. - J. of Metals, 7, 183 (January 1955).
- (16) POLMEAR, HARDY : Some metallographic observations on aged aluminium-copper alloys. - J. of the Institute of Metals, 81, 427 (1952/1953).
- (17) Progress in Metals Physics - 5.
HARDY : Report on precipitation.

- (18) GEISLER : Phase transformations in solids.
Precipitation from solid solutions of metals.
- (19) MAYKUTH, OGDEN, JAFFEE. : Titanium-Manganese System - J. of Metals, 5, 225, (February 1953).
- (20) HIBBARD, EICHELMAN : The Kappa eutectoid transformation in the Copper-Silicon system - Transactions A.I.M.E. - 180, 92 (1949).
- (21) DOMAGALA, McPHERSON, HANSEN : Systems Zirconium-Molybdenum and Zirconium-Wolfram. - J. Of Metals, 5, 73 (January 1953).
- (22) CHESTER, SPENCER, MACK : The Copper-Indium eutectoid at 31.36 Wt % In.
J. of the Institute of Metals , 82, 81 (October 1953).
- (23) HARDY : The ageing characteristics of binary Al-Cu alloys. J. of the Institute of Metals, 79, 321 (1951).
- (24) COTTREL : Relation of Properties to microstructure.
Interactions of dislocations and solute atoms.
- (25) HOLDEN : Growth and crystallography of deformation of β - phase Uranium single crystals - Acta Crystallographica, 5, 182 (1952).
- (26) HOLDEN : The isothermal transformation of metastable β -Uranium single crystals. - Acta Metallurgica, 1, 6, 617 (1953).
-

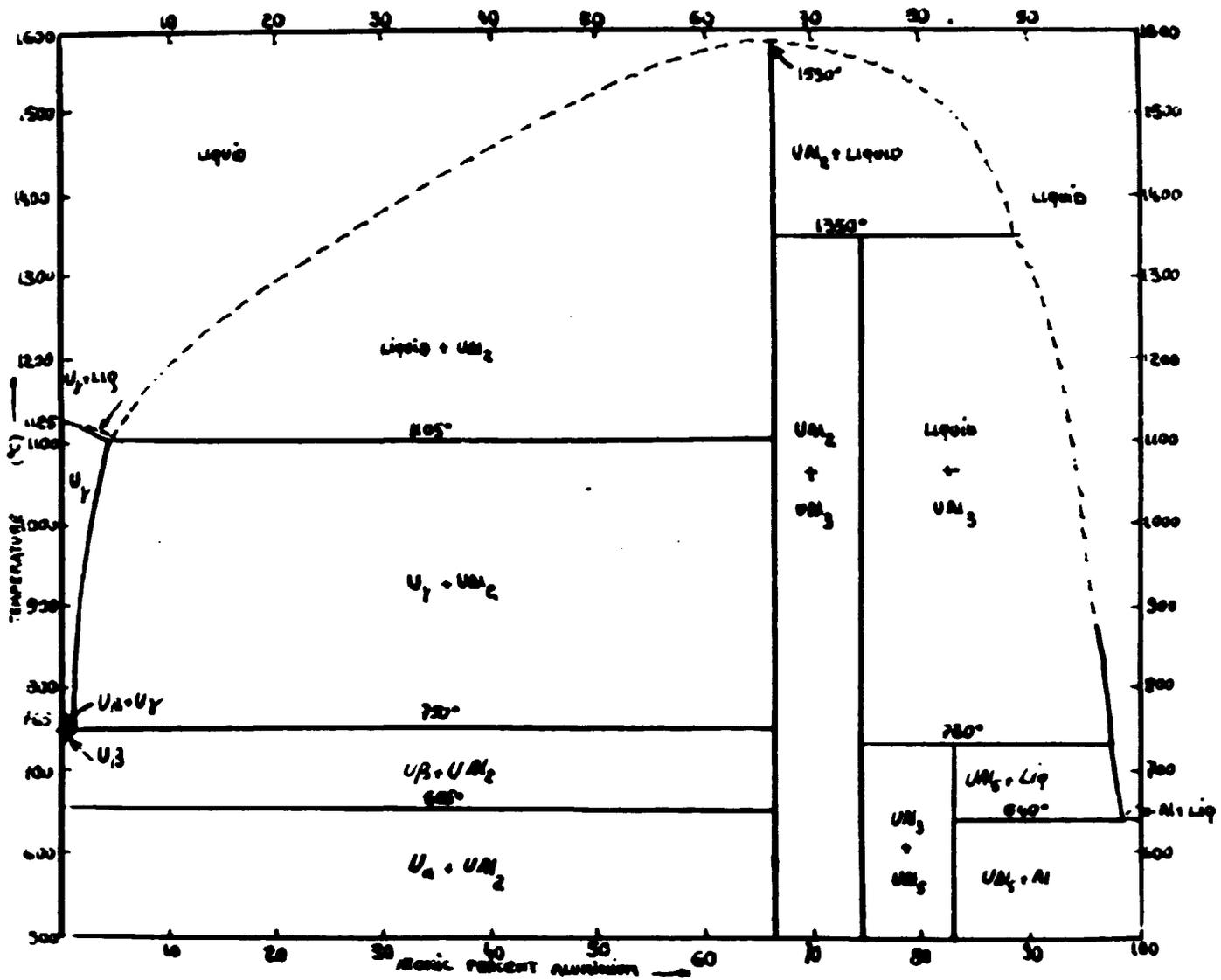
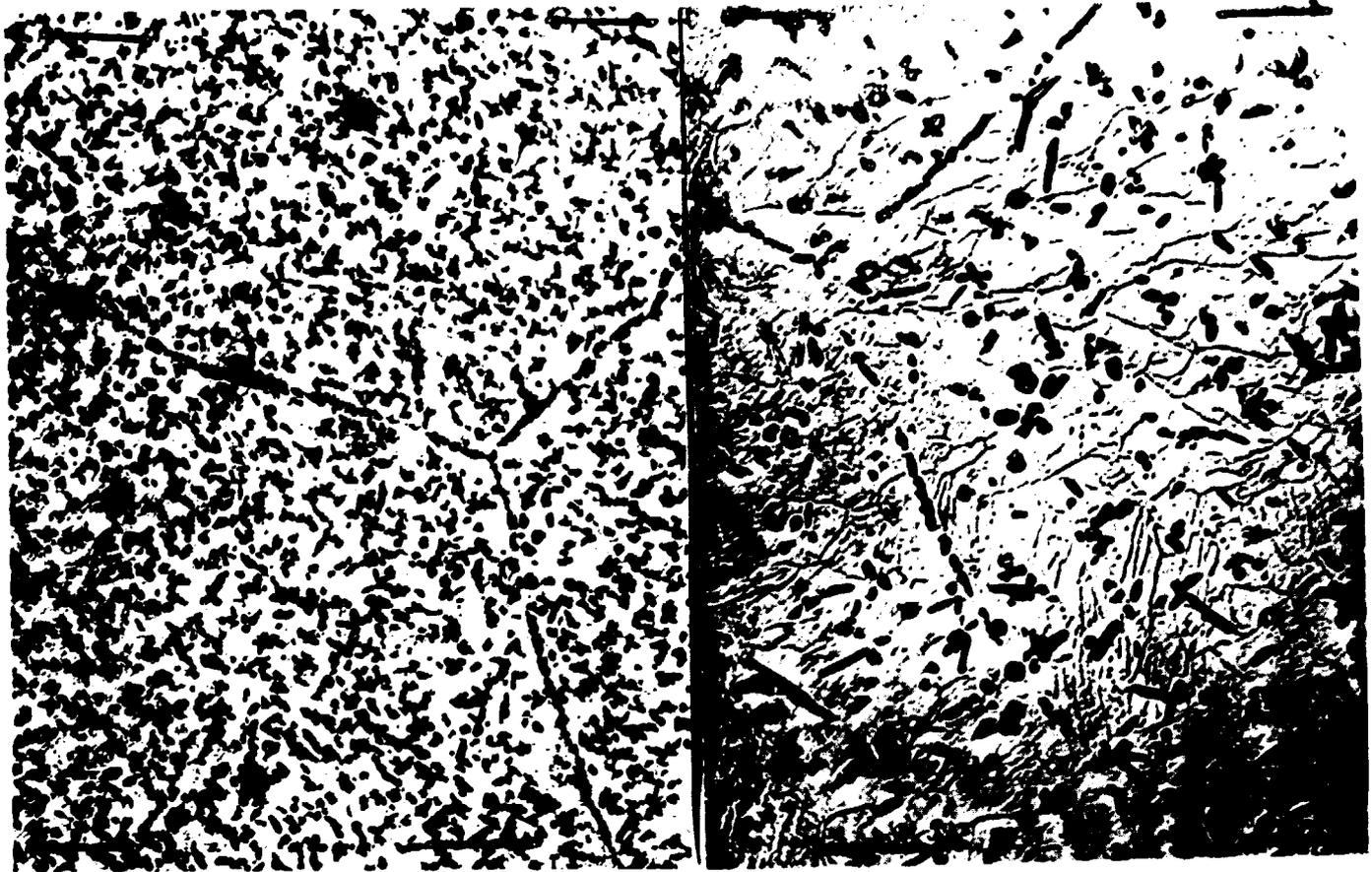


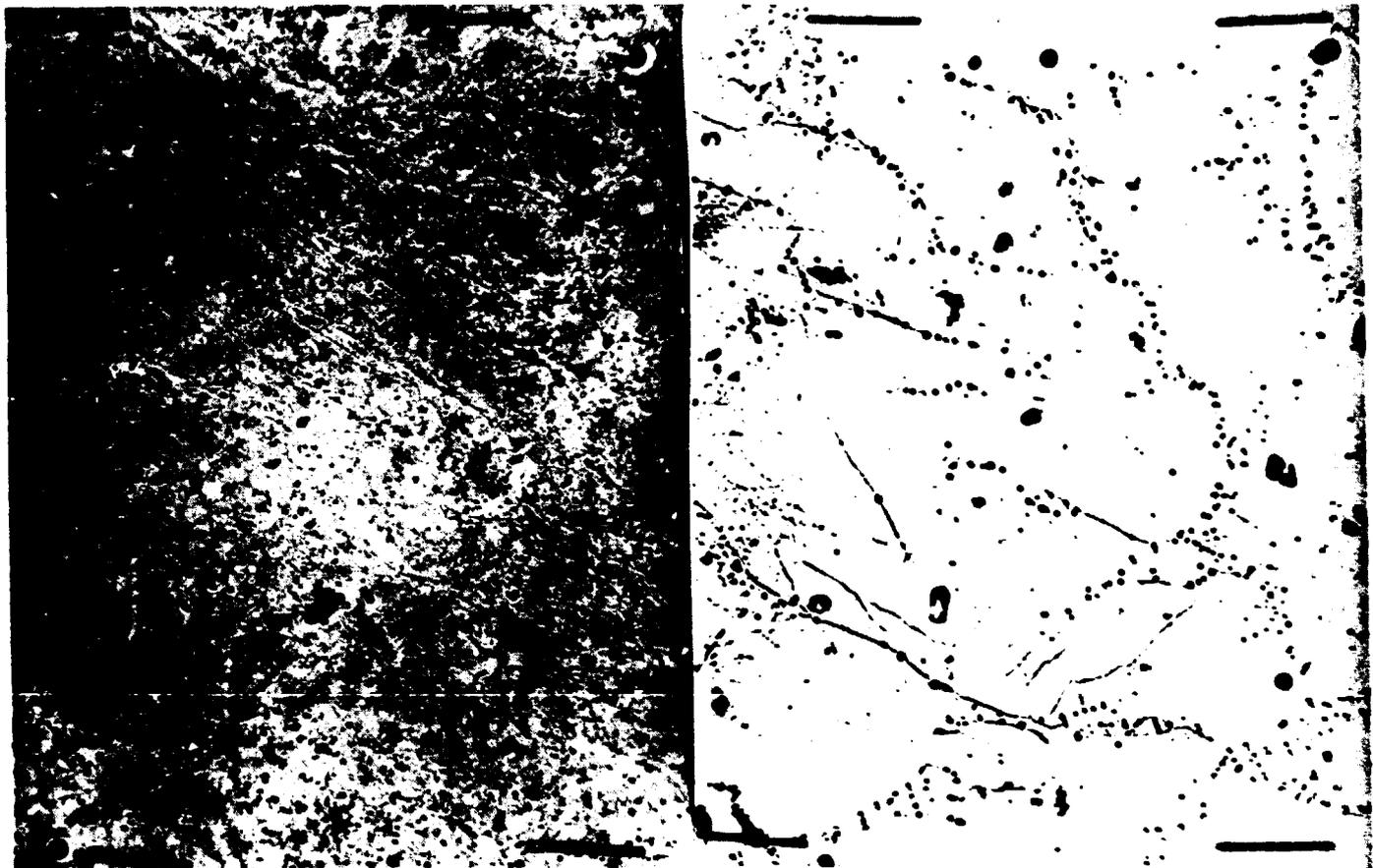
Fig. 1



X 150

Fig. 2

X 650



X 150

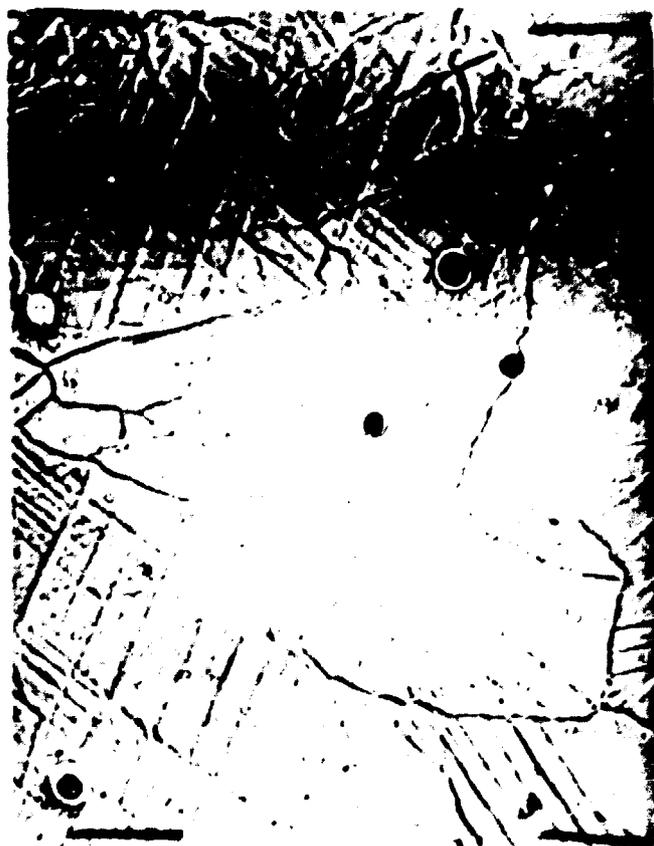
Fig. 3

X 650



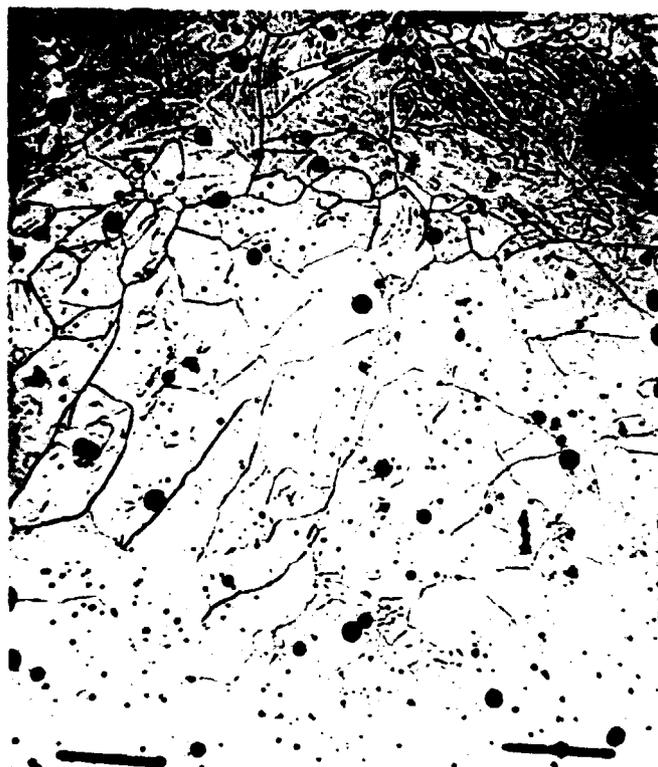
X 650

Fig. 4



X 650

Fig. 6



X 150

Fig. 5



X 650



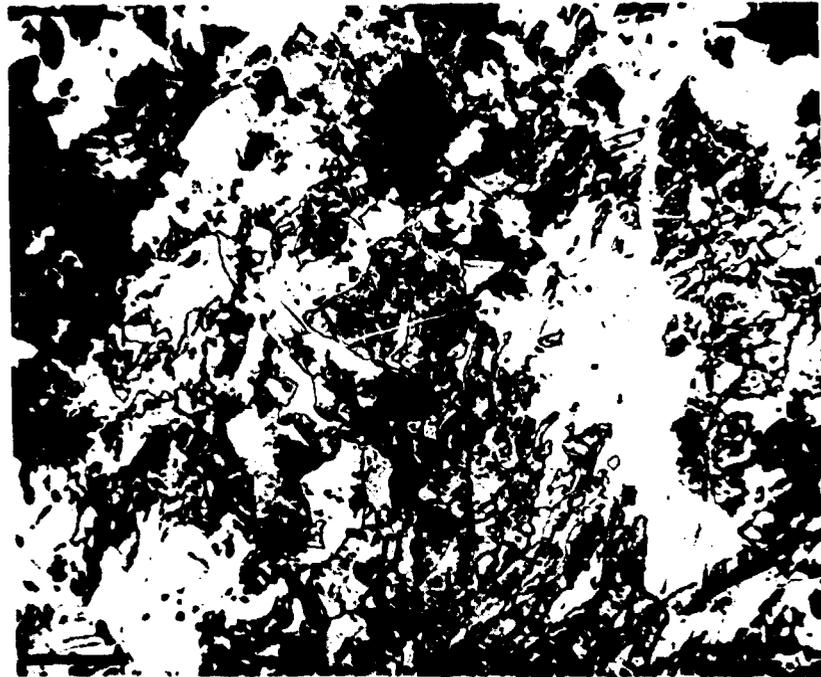
x 450

Fig. 7



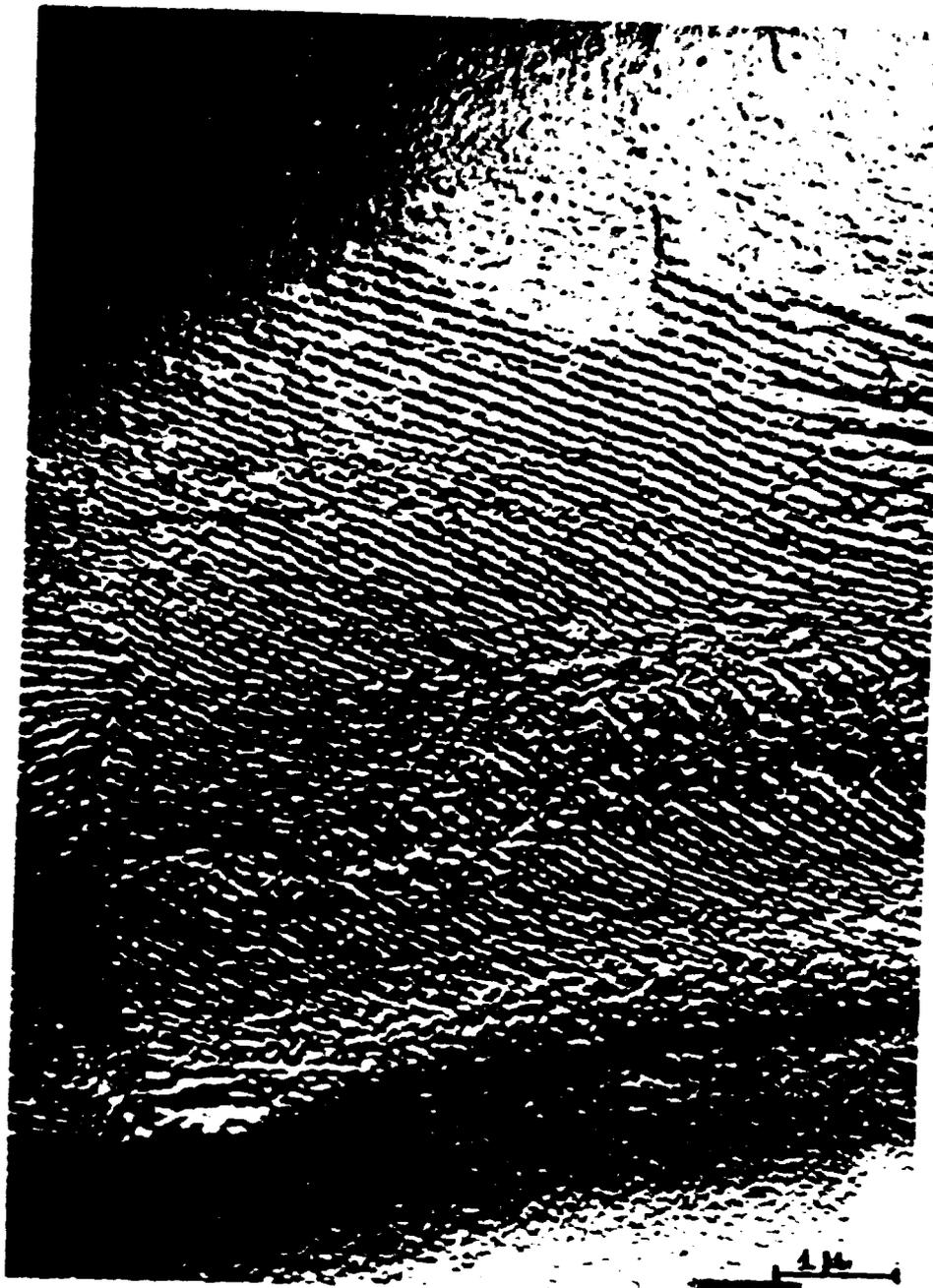
x 650

Fig. 8



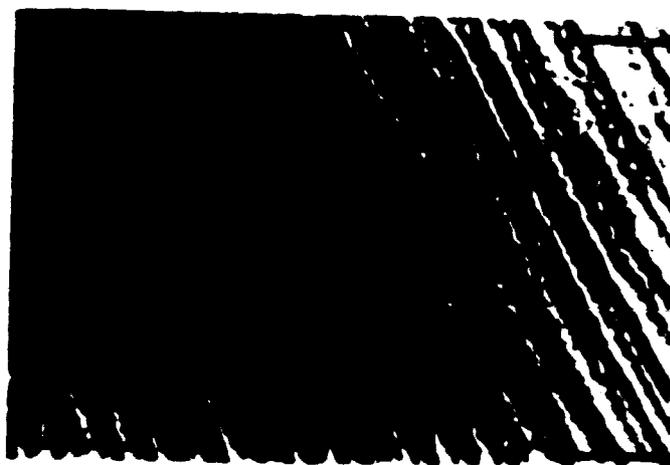
x 150

Fig. 9



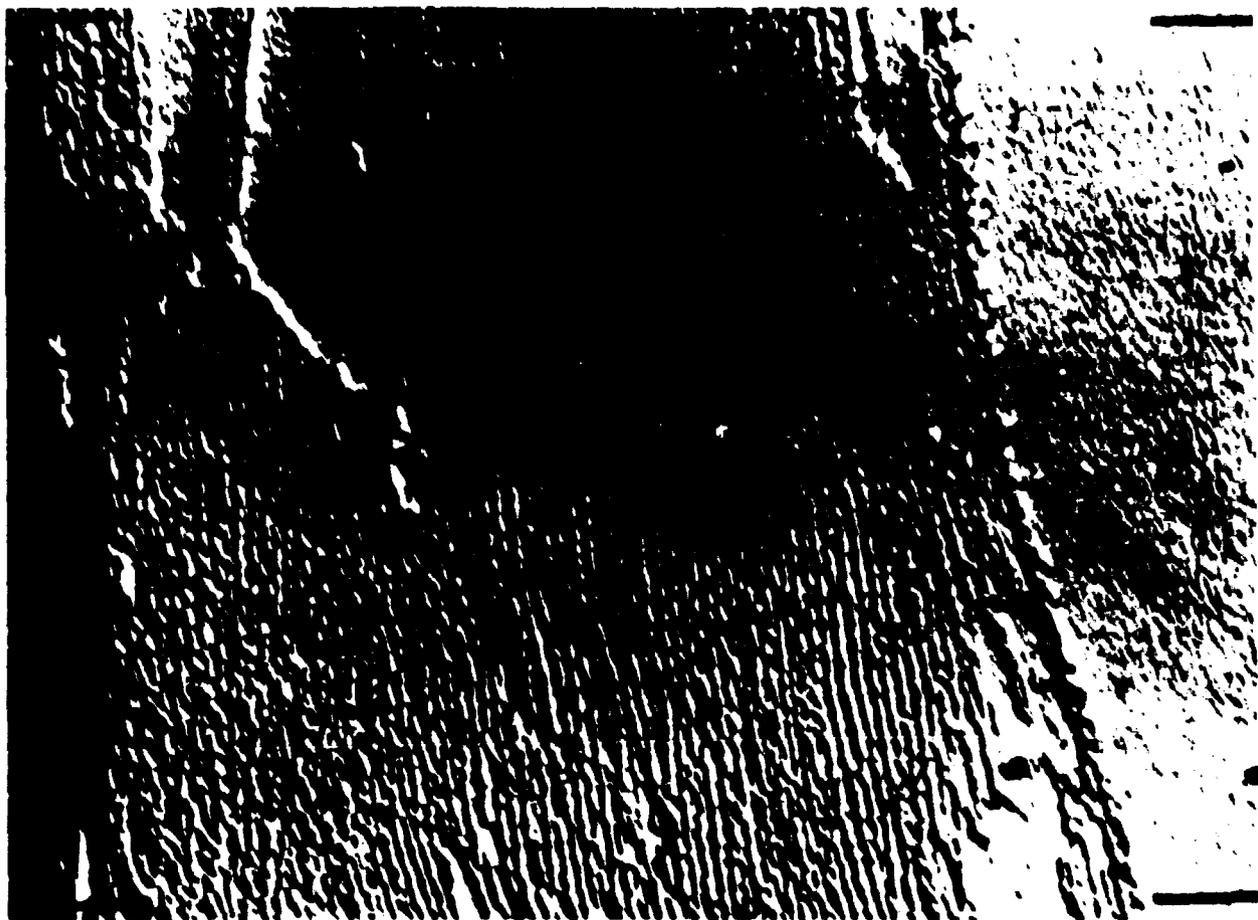
5000x3

Fig. 10



x25.000

Fig. 12



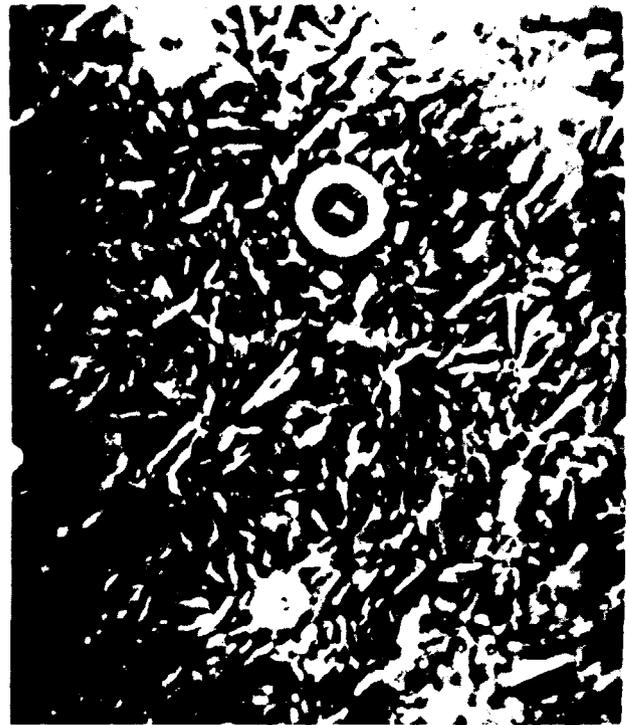
5000x3

Fig. 11



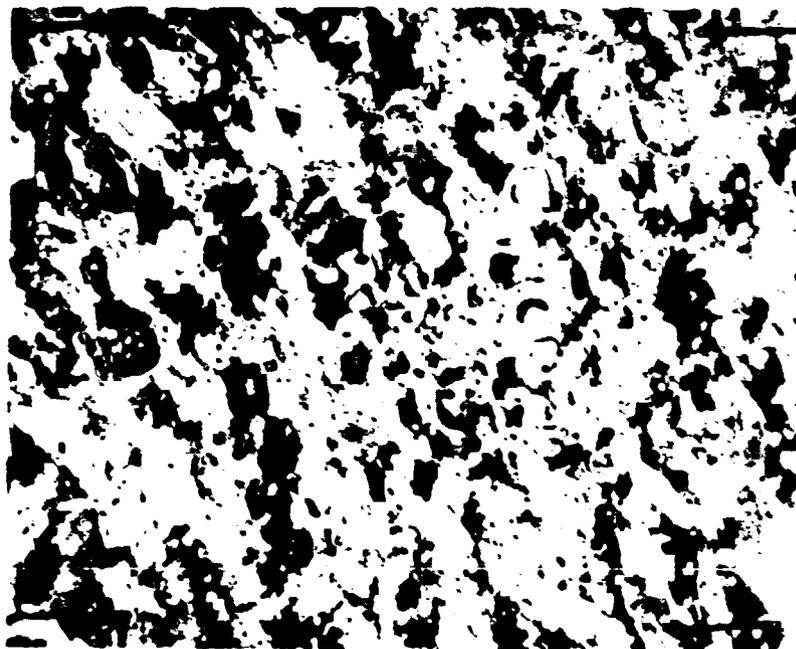
x650

Fig. 13



x650

Fig. 14

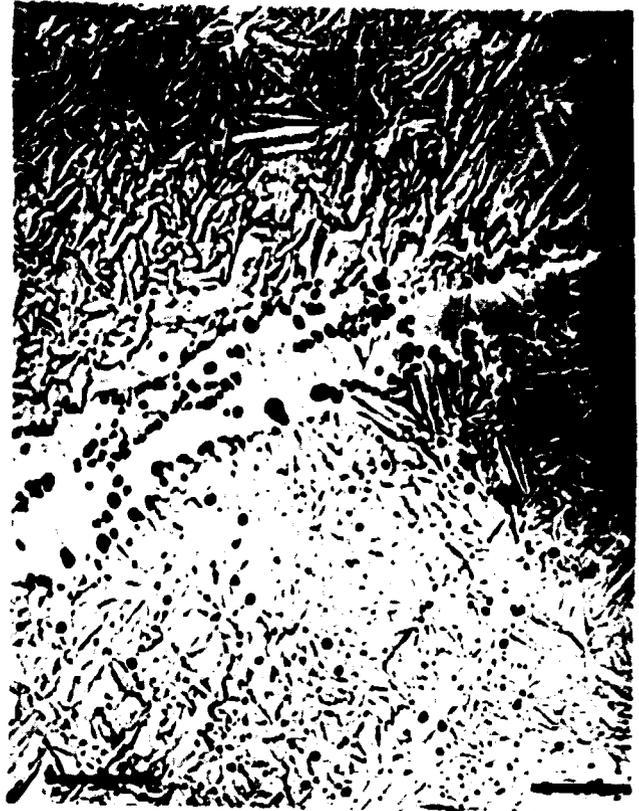


x650

Fig. 15



x150 Fig. 16



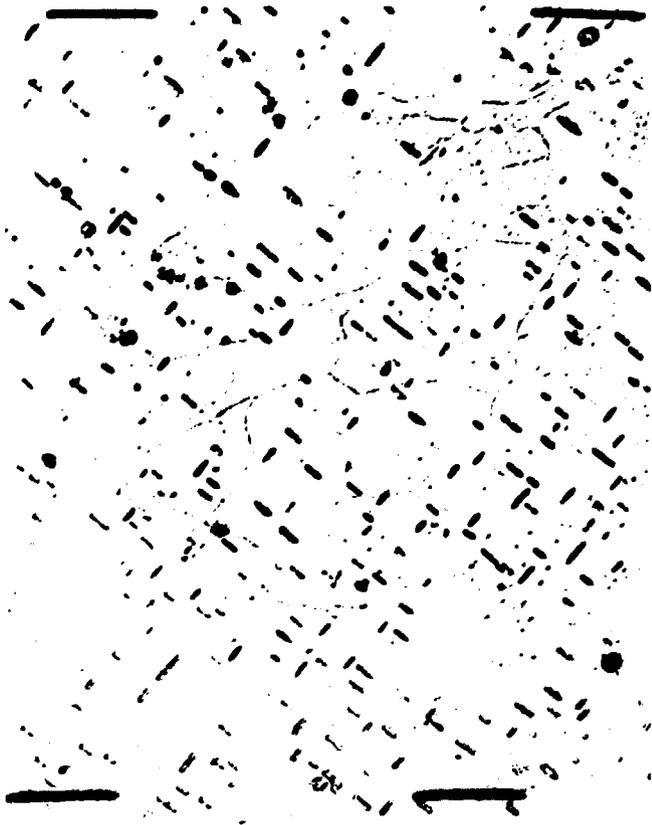
x 650 Fig. 17



x650 Fig. 18



x650 Fig. 19



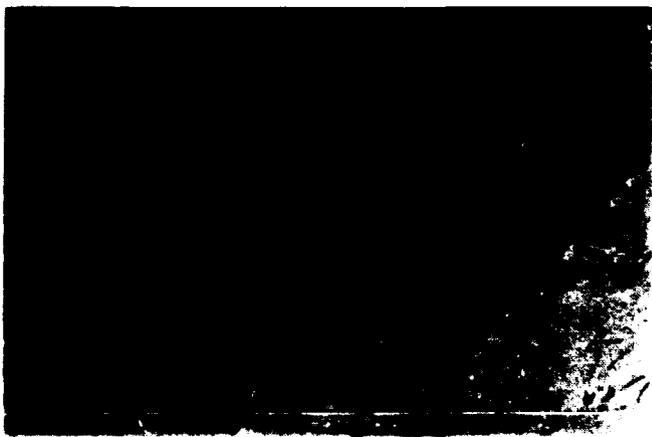
x450

Fig. 20



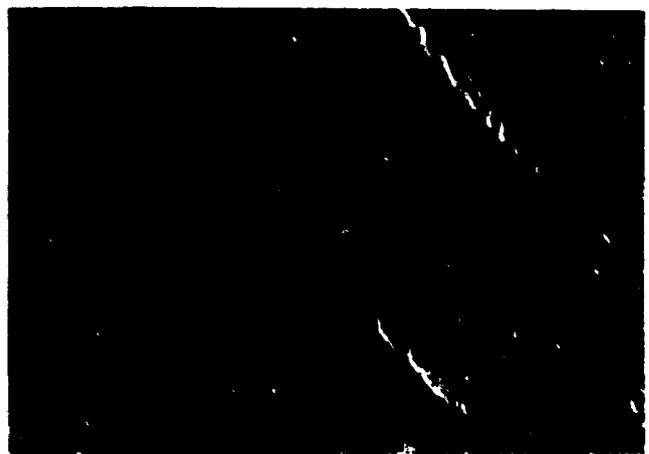
x 1400

Fig. 21



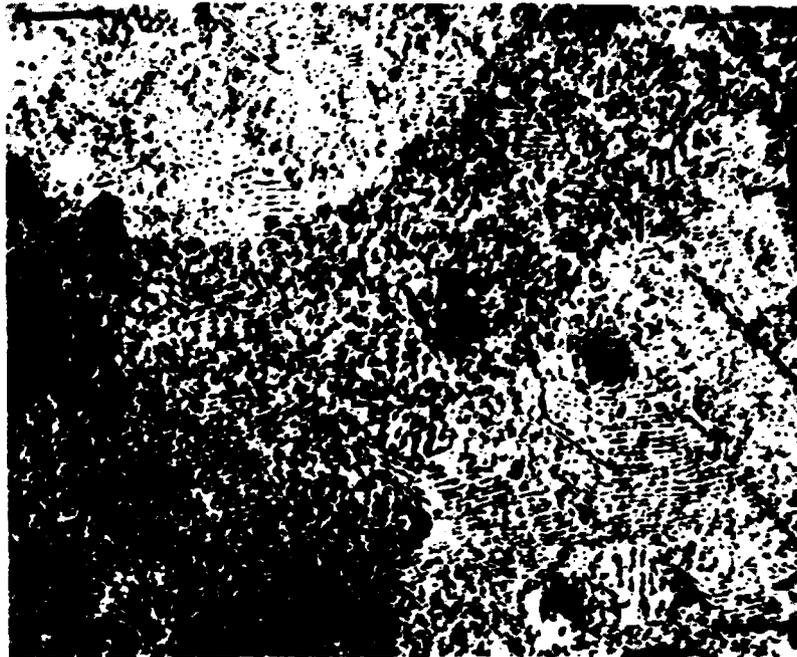
x 5000

Fig. 22



x 11000

Fig. 23



X1400

Fig. 24



X5000

Fig. 25



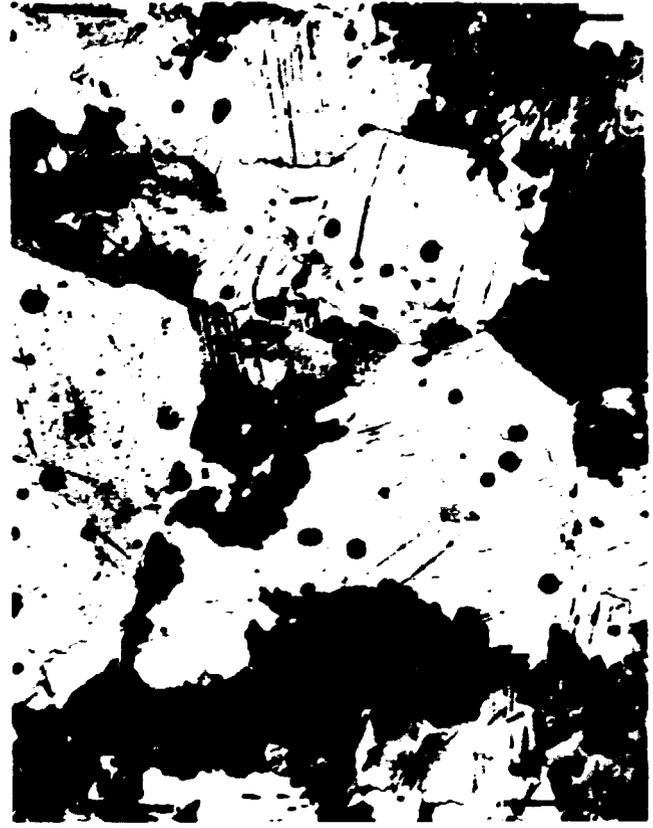
X5000

Fig. 26



x 650

Fig. 27



x 150

Fig. 28



x1400

Fig. 29



x 150

Fig. 30



x1400 Fig. 31



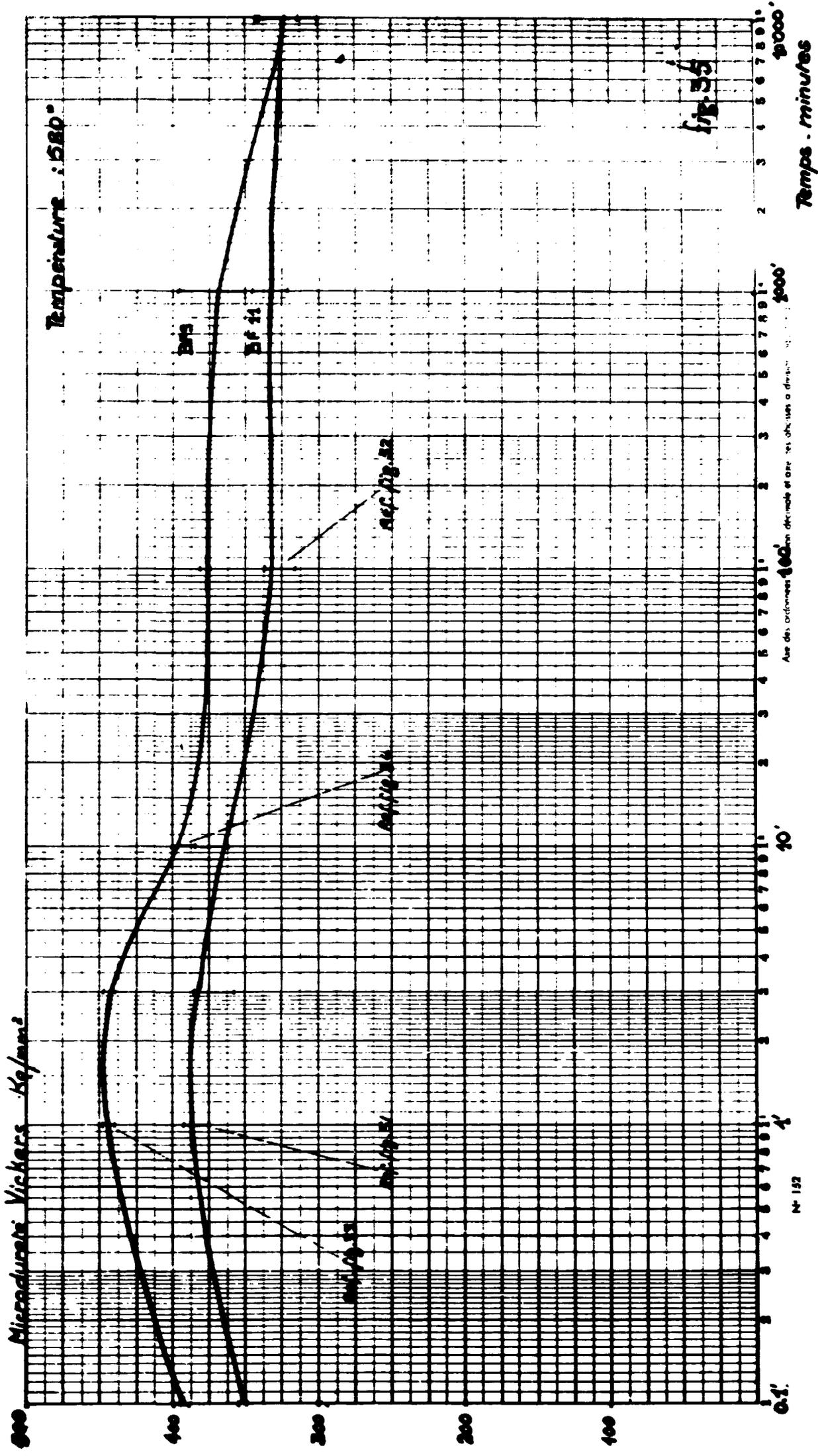
x1400 Fig. 32

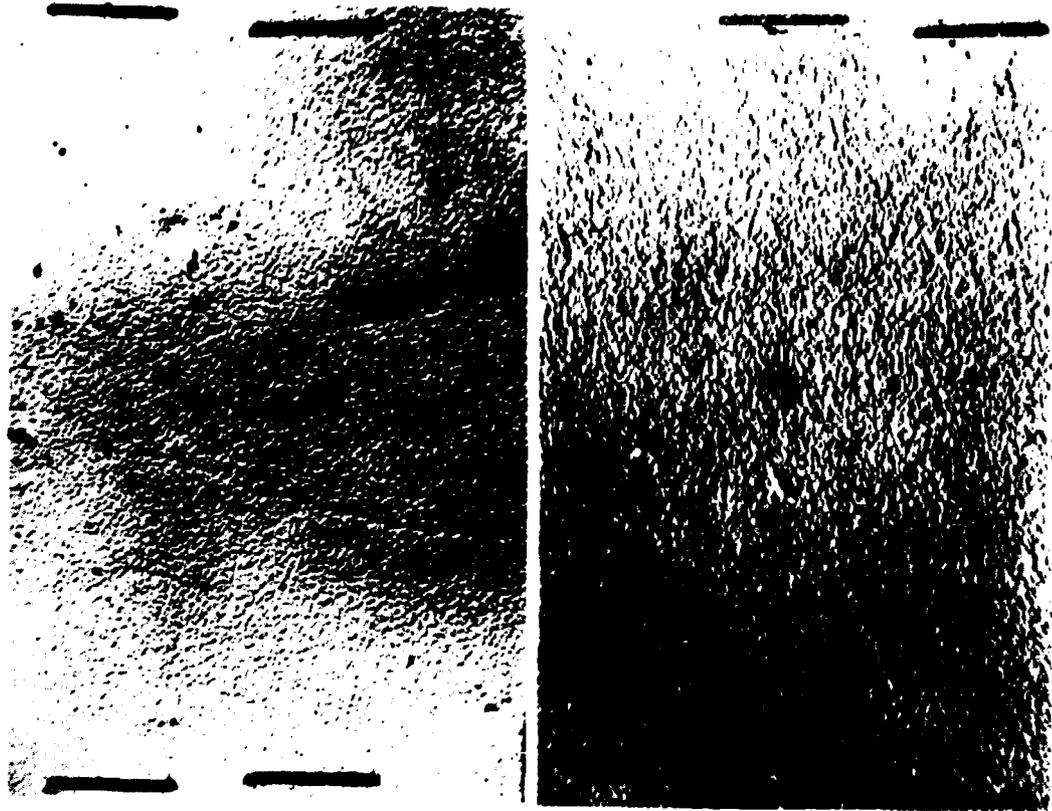


x1400 Fig. 33



x1400 Fig. 34





x 5000

Fig. 36



x1400

Fig. 37

FIN