J. LEHMANN

Rapport CEA n° 1 261

ETUDE DES PROCESSUS DES TRANSFORMATIONS DANS LES ALLIAGES URANIUM-MOLYBDENE DE TENEUR 0,5 A 4 % EN POIDS DE MOLYBDENE

Sommaire :

Les processus des transformations isothermes, et au cours de refroidissements continus ont été établis sur les alliages uranium-molybdène de 0,5 à 4 % en poids de Mo. Ceci a permis de mettre en évidence les processus des transformations de solutions solides β et γ, différents suivant la teneur en molybdène de l'alliage. Dans le premier cas il y a décomposition eutectoïde de β en α + γ ou formation d'une phase martensitique α''. Dans le second cas il y a décomposition de γ soit en (α + γ) soit en (α + γ') suivant la température, ou bien formation des phases martensitiques α' ou α'_b.

Le diagramme d'équilibre, uranium-molybdène est sujet à de nombreuses controverses, en particulier dans la zone des faibles concentrations. Les limites entre les domaines (α + γ) et (β + γ), (β + γ) et γ, (β + γ) et β ont été déterminées.

1959 60 pages

J. LEHMANN

Report CEA n° 1 261

Summary :

A STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS PROCESSES IN 0,5 TO 4 % MO URANIUM-MOLYBDENUM ALLOYS

Isothermal and continuous cooling transformations process have been established on uranium-molybdenum alloys containing 0,5 to 4 w% Mo. Transformations process of the β and γ solid solutions are described. These processes depend upon molybdenum concentration. Out of the β solid solution phase appears an eutectoïd decomposition of β to (α + γ) or the formation of a martensitic phase α''. The γ solid solution shows a decomposition of γ to (α + γ) or (α + γ'), or a formation of martensitic phases α' or α'_b.

The U-Mo equilibrium diagram is discussed, particularly in low concentrations zones. Limits between domains (α + γ) and (β + γ), (β + γ) and γ, (β + γ) and β, have been determined.

1959 60 pages

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

A

ÉTUDE DES PROCESSUS DES TRANSFORMATIONS DANS LES ALLIAGES URANIUM-MOLYBDÈNE DE TENEUR 0,5 A 4 % EN POIDS DE MOLYBDÈNE

COMMISSARIAT
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
BIBLIOTHÈQUE

par

Jeanne LEHMANN

Rapport C.E.A. n° 1261

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 — Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

Série A, N° 872
N° d'ordre :
896

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jeanne LEHMANN

PREMIÈRE THÈSE :

Étude des processus des transformations dans les alliages uranium-molybdène de teneur 0,5 à 4 o/o en poids de molybdène.

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 9 Juin 1959 devant la Commission d'Examen

MM.	CHAUDRON	Président
	MICHEL	Examinateurs
	GUINIER	

INTRODUCTION

Les études sur les alliages d'uranium ont pour but, la recherche de matériaux, présentant, pour une utilisation dans un réacteur, de meilleures propriétés que l'uranium.

Le principal inconvénient de ce métal est son importante anisotropie. Celle-ci est due à sa structure orthorhombique et aux différences des coefficients de dilatation suivant les trois axes cristallographiques. Un autre inconvénient est l'hétérogénéité de la microstructure qui présente des grains très irréguliers, avec de nombreuses déformations.

Aucune des deux phases allotropiques β et γ de l'uranium ne peut être conservée à l'état métastable à la température ambiante, mais certaines catégories d'alliages permettent la rétention, par refroidissement rapide, de solutions solides γ, de structure cubique centrée ; celles-ci sont obtenues par des additions importantes de molybdène, niobium ou zirconium. Parmi les alliages possédant ces caractéristiques, les alliages uranium-molybdène de teneur 9 à 15 % en poids de Mo ont été particulièrement étudiés et présentent un grand intérêt pour l'obtention de matériaux combustibles.

Ceux-ci possèdent alors une structure isotrope et ainsi une bonne stabilité dans un réacteur.

Toutefois, leur utilisation nécessite un enrichissement en uranium 235, compensant l'absorption neutronique du molybdène et dans certains cas cet enrichissement est irréalisable.

Des recherches d'alliages de plus faibles teneurs en éléments d'addition ont été nécessaires. Une étude sur les matériaux combustibles a montré les caractéristiques de différentes catégories de ces alliages ainsi que les corrélations entre les concentrations en éléments d'addition et les absorptions neutroniques (1).

De meilleures propriétés peuvent être apportées à l'uranium, par la mise en solution d'éléments dans la phase α, celle-ci conserve alors la microstructure à gros grains, ou par la dispersion très fine d'une seconde phase rejetée hors de cette solution solide α.

Les propriétés du métal sont également améliorées lorsque une isotropie statistique lui est conférée par une microstructure à grains fins, sans orientation préférentielle, ou par une microstructure à deux phases, dont l'une isotrope est répartie de façon homogène.

Les alliages uranium-molybdène que nous avons étudiés : 0,5 à 4 % en poids de Mo, possèdent certaines de ces caractéristiques. Il était utile de connaître indépendamment de leurs propriétés technologiques, les processus de leurs transformations, aussi bien au cours de refroidissements continus à différentes vitesses qu'après décompositions isothermes.

Nous avons déterminé la nature et les conditions de formation des différentes phases à l'équilibre en fonction du temps et de la température et par ailleurs les conditions d'apparition des phases métastables ; celles-ci présentent en général une grande instabilité thermique, ce qui les rend impropres à une utilisation dans un réacteur.

Etant donnée la diversité des diagrammes d'équilibre publiés, en particulier, en ce qui concerne le domaine des faibles teneurs en molybdène, il était utile, pour la compréhension des phénomènes, de déterminer, avec l'uranium et les alliages dont nous disposions certaines limites du diagramme d'équilibre, en particulier celles qui séparent les domaines β de $(\beta + \gamma)$ et $(\beta + \gamma)$ de γ.

Notre travail est divisé en trois parties :

<u>Chapitre I</u> : Diagramme d'équilibre.

<u>Chapitre II</u> : Nature et caractéristiques des transformations isothermes et des transformations au cours de trempes.

<u>Chapitre III</u> : Etude des transformations au cours de refroidissements continus.

Ce travail a été effectué au Service de Technologie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay et je remercie Monsieur le Haut Commissaire, Francis Perrin de m'avoir autorisée à publier cette étude sous forme de thèse.

J'exprime à Monsieur le Professeur Chaudron, membre de l'Institut, ma respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je prie Monsieur le Professeur Guinier de trouver ici mes très sincères remerciements pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et pour les critiques judicieuses qu'il a portées sur ce travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Salesse, Chef du Département de Métallurgie et de Chimie Appliquée, et à Monsieur Stohr, Chef du Service de Technologie, pour l'orientation qu'ils ont donnés à mes recherches sur les alliages d'uranium, pour leurs conseils et pour leurs encouragements au cours de la poursuite de ce travail.

Monsieur M. Englander m'a constamment prodigué ses conseils attentifs, je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance.

J'adresse à tous les agents techniques du laboratoire, mes très vifs remerciements pour leur collaboration amicale et les efforts constants qu'ils ont faits pour la réalisation des appareillages nécessaires à cette étude, pour le développement de certaines techniques expérimentales et pour assurer à cette thèse une présentation aussi bonne que possible. Je citerai en particulier Monsieur M. Bouleau, Madame J. Lefranc, Monsieur J. Vaissière et Monsieur A. Virot. Je leur suis extrêmement reconnaissante de leur concours efficace et de leur dévouement.

Monsieur A. Winogradski a sans cesse porté de l'intérêt à mon travail et m'a donné de très utiles conseils.

Monsieur J. Blin a mis à ma disposition la chambre de diffraction Seeman - Bohlin et m'a permis d'avoir de fructueuses discussions. Je citerai également Monsieur H. Mikaïloff pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée en effectuant des diagrammes de rayons X avec cet appareil. Que tous trouvent ici mes sincères remerciements.

CHAPITRE I

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE

I - DESCRIPTION DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE PUBLIES.

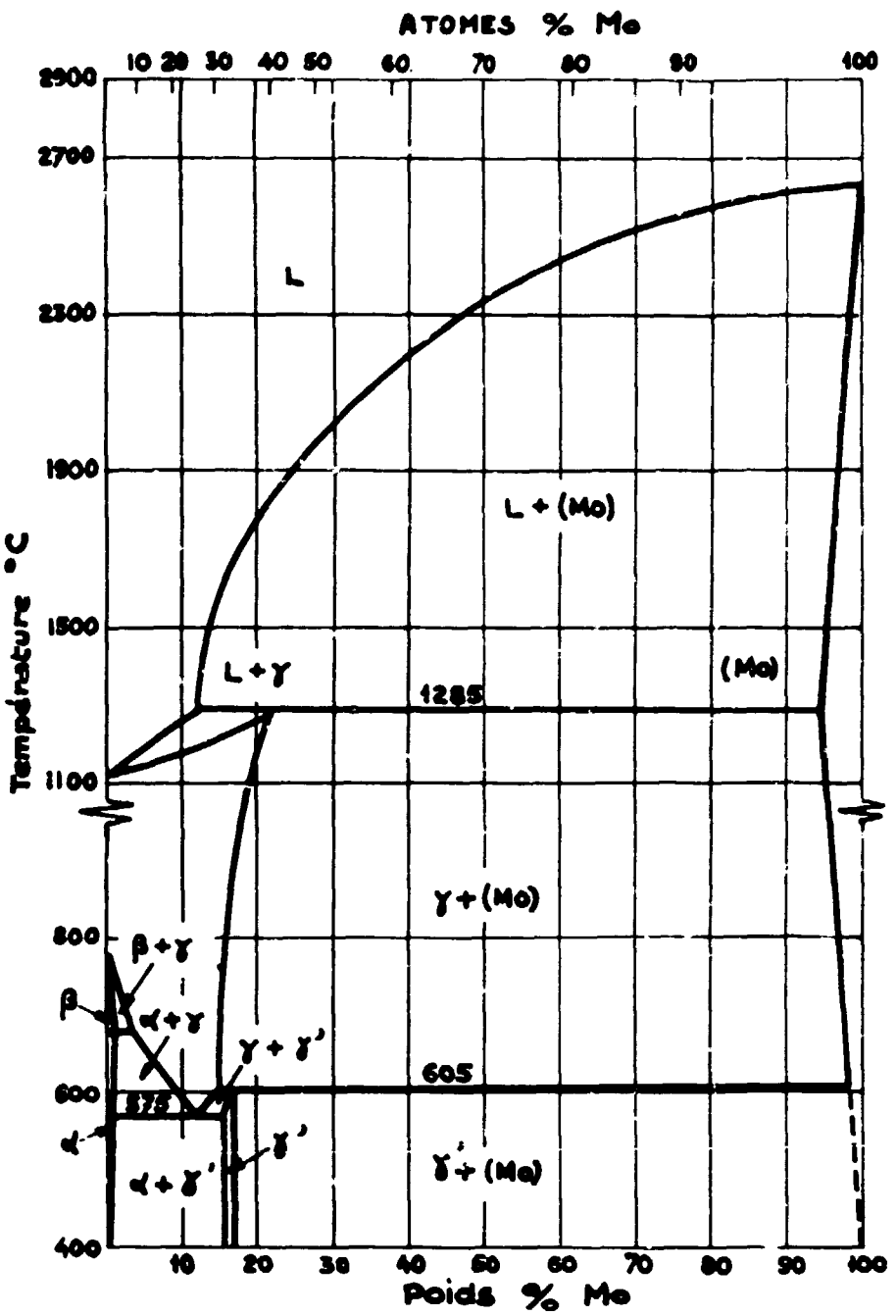


DIAGRAMME D'EQUILIBRE URANIUM-MOLYBDENE
(Saller, Rough, Bennet)

Fig. 1

Les premières études sur les alliages uranium-molybdène furent faites aux Etats-Unis avant 1945 par Ahman, Snow et Wilson (2). Ces travaux furent ensuite repris par Pfeil (3) puis par Saller, Rough, Vaughan et Bennett (4) (5).

Le diagramme d'équilibre U-Mo (fig. 1) présente un point péritectique, correspondant à la réaction $L + \delta_{(Mo)} \longrightarrow \gamma$, situé à 1 285°C. La solubilité solide de l'uranium dans le molybdène : phase δ, présente un maximum au-dessous du point péritectique : 4,4 % en poids à 1 200 °C et cette solubilité décroît avec la température.

Les solutions solides de molybdène dans chacune des trois phases allotropiques de l'uranium γ, β, α furent beaucoup plus discutées et le tracé du diagramme du côté des faibles teneurs en molybdène est actuellement encore sujet à de nombreuses controverses.

Des trois phases allotropiques de l'uranium, seule γ est isotrope ; c'est une structure cubique centrée avec 2 atomes par maille (6) (7) (8) (9). La phase β est quadratique avec 30 atomes par maille (10), (11), et la phase α présente la structure orthorhombique avec 4 atomes par maille (12) (13) ; les paramètres respectifs de ces 3 phases sont à 20 °C :

α	β	γ
a = 2,858 Å b = 5,877 Å c = 4,955 Å	a = 10,590 Å b = 5,634 Å	a = 3,481 Å a = 3,485 Å] extrapolé de U-Mo a = 3,50 Å] extrapolé de N-Nb

Les zones de stabilité de ces trois phases vont de 1 133°C à 772 °C pour γ, de 772°C à 662 °C pour β et de 662 °C à la température ambiante pour α (14). Ni la phase γ, ni la phase β ne peuvent être maintenues par trempe à la température ambiante.

1/ Solution solides γ

La solubilité solide du molybdène dans la phase γ de l'uranium est très importante. Elle atteint 22,6 % en poids au point péritectique (1 285 °C), elle décroît avec la température pour atteindre environ 14 % à 605 °C.

Les premiers chercheurs pensèrent que la phase γ était stable de 600 °C, jusqu'à la température ambiante, dans une zone de concentration de 8,6 % environ. Leurs déterminations furent faites par analyses thermiques et dilatométriques à des vitesses de refroidissement de 0,5 et 2 °C/minute et ne montrèrent pas de point de transformation. La solution solide γ fut ainsi considérée comme thermodynamiquement stable à la température ambiante.

Pour des teneurs en molybdène plus faibles des solutions solides γ métastables pouvaient être conservées après trempe.

Les publications qui suivirent montrèrent que, dans ces expériences, les conditions d'équilibre n'avaient pas été atteintes et que, en réalité, les solutions solides γ étaient toujours métastables à la température ambiante (15).

2/ Phase ordonnée γ'

Saller, Rough et Vaughan (4) (fig. 2) établirent un nouveau tracé du diagramme d'équilibre et mirent en évidence une phase intermédiaire, dans la zone considérée jusqu'alors comme une solution solide γ. Cette phase fut successivement désignée par δ, ε, γ_1 et γ', c'est ce dernier symbole qui est maintenant utilisé.

Différents chercheurs (4) (16) (17) (18) (19) étudièrent la transformation γ⟶γ' ; elle est maintenant considérée comme une réaction d'ordre.

Dans les diagrammes d'équilibre publiés, les zones de stabilité γ' et (γ+ γ') étaient assez différentes, généralement parce que les conditions d'équilibre n'étaient pas atteintes (des recuits isothermes de plusieurs mois ont été nécessaires au voisinage des points de transformation).

La transformation de γ en (α + γ') est une réaction eutectoïde s'effectuant en deux étapes plus ou moins distinctes suivant la concentration en molybdène : précipitation de α hors de la phase γ et réaction d'ordre : γ⟶γ'.

Bostrom et Halteman (18) ont distingué deux parties dans le domaine α+ γ'.

- une première correspondant aux teneurs en molybdène voisines de 7 % où la précipitation de α se fait en même temps que la réaction d'ordre γ⟶γ'.
- une seconde correspondant aux concentrations en molybdène de 14 à 15 %, où la transformation γ⟶γ' s'effectue avec une vitesse plus grande que la précipitation de la phase α (fig. 2).

Le point eutectoïde est situé à 11,3 % en poids de Mo et à 575 °C. La phase γ' s'étend de 16 à 17 % en poids environ, ce qui correspond approximativement à la composition U_2Mo. Halteman (20) détermina la structure de la phase γ' : structure quadratique constituée par un empilement de trois pseudo-cubes ayant chacun un rapport axial de 0,957, dont les paramètres sont :

$$a_o = 3,427 \text{ Å}$$
$$c_o = 9,834 \text{ Å}$$
$$c/a = 2,871$$

Konobevsky (7) indiquait les coordonnées suivantes pour le point eutectoïde : 9,8 % au lieu de 11,3 % et 560 °C au lieu de 575 °C.

3/ Solutions solides β et α

Les différents diagrammes d'équilibre publiés mentionnent un abaissement de la température de transformation γ⟶β en fonction de la concentration en molybdène.

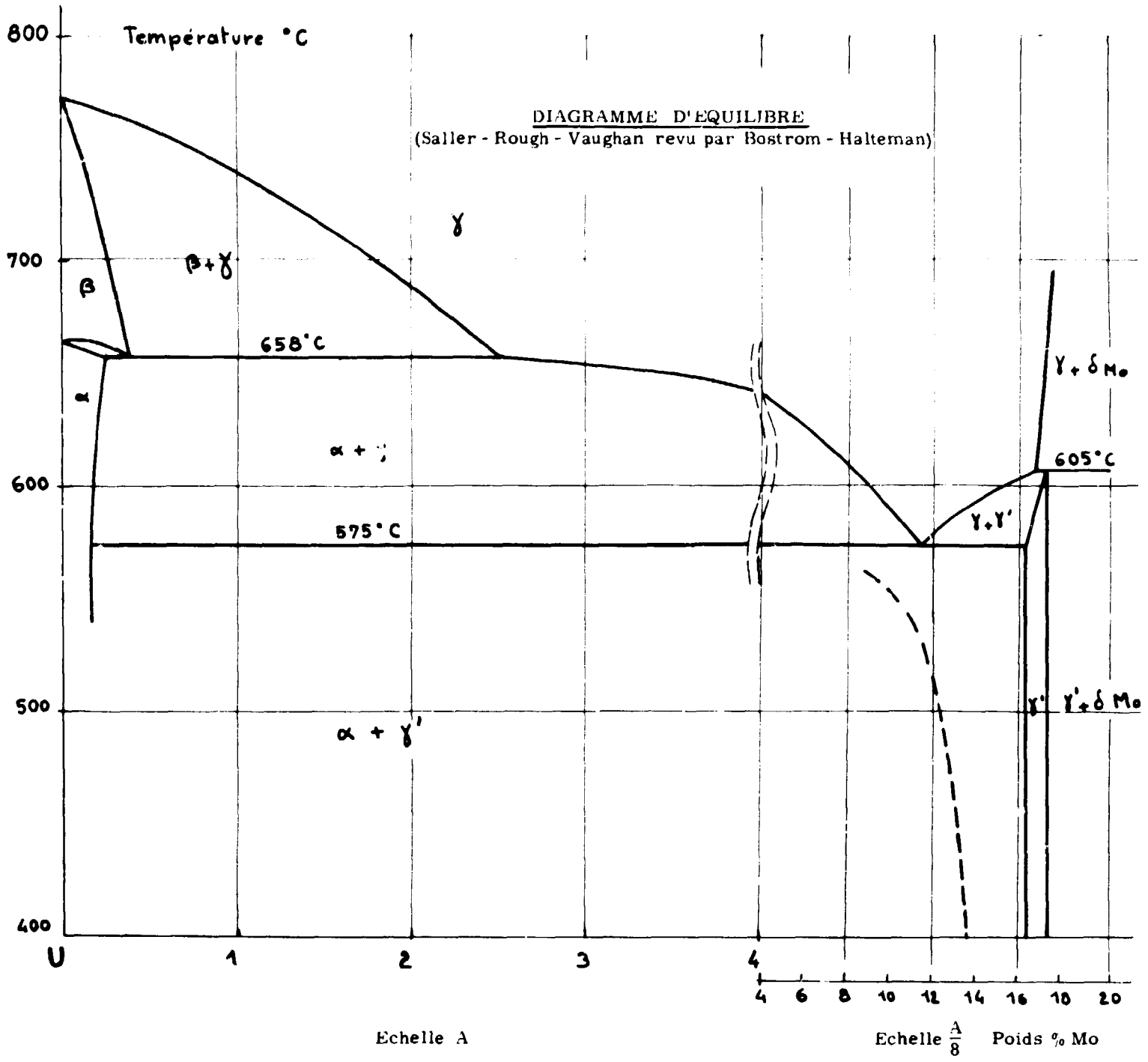


Fig. 2

Pfeil (3) situait à 745 °C la temperature minimum correspondant à une transformation péritectoïde $\beta + \gamma \longrightarrow \alpha$ (β à environ 0,28 % en poids de Mo et α à environ 0,8 %). La température de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ était ainsi considérablement élevée par l'addition de molybdène et la solubilité solide en phase α était de 1,65 % en poids à 500 °C.

Ce tracé fut entièrement révisé par Saller, Rough et Vaughan (4), (fig. 2) ils montrèrent que la zone de stabilité de la phase β est abaissée jusqu'à 658 °C pour une teneur de 0,4 % en poids correspondant à un point eutectoïde $\beta \longrightarrow \alpha + \gamma$, et que la solubilité solide en phase α est de 0,2 % en poids à 600 °C, celle-ci diminuant avec la température.

Dans l'intervalle de concentration 0,4 à 2,5 % en poids et au-dessus de 658 °C est située une zone de deux solutions solides ($\beta + \gamma$) et au-delà de 2,5 % il y a passage direct de γ à ($\alpha + \gamma$).

Konobevsky remit en question ces résultats. Son diagramme présente un maximum de solubilité du molybdène en phase β beaucoup plus important : 1,2 % en poids au lieu de 0,4 % à une température eutectoïde de 635 °C au lieu de 658 °C. La solubilité en phase α est fixée à 2,4 % at. (soit 0,98 % en

poids). Ces derniers résultats ont été obtenus par mesures des variations des paramètres cristallins de l'uranium α en fonction de la teneur en molybdène.

Dwight (21) présenta un nouveau tracé du diagramme d'équilibre sur lequel la limite, entre les domaines ($\alpha + \gamma$) et ($\beta + \gamma$) est située à 637 $\pm$ 3 °C et le domaine ($\beta + \gamma$) étendu jusqu'à une concentration de 4 % en poids. La solubilité solide maximum en phase β est de 0,5 % et la solubilité solide maximum en phase α reste à 0,2 %.

Ces résultats montrent des différences importantes et il était ainsi nécessaire pour étudier les processus des transformations et en particulier pour établir le tracé des courbes TTT au voisinage des températures d'équilibre, de déterminer certaines limites du diagramme avec l'uranium C. E. A. dont nous disposions et avec les alliages utilisés pour notre étude.

Ces limites séparent les domaines ($\alpha + \gamma$), β, ($\beta + \gamma$) et γ.

II - TRACE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE.

1/ Matériaux utilisés et mode opératoire.

Les alliages ont été préparés, soit par fusion et coulée sous vide (chauffage en haute fréquence), soit par fusion au four à arc.

L'uranium utilisé est l'uranium ordinaire C. E. A. contenant entre 80 et 200 ppm de Al, Fe, Ni, Cr, Mn, environ 100 ppm de carbone et 100 ppm de silicium.

Le molybdène employé est sous forme de pastilles frittées, il contient environ 150 ppm d'impuretés métalliques, et 100 ppm de carbone. Les pastilles ont été fondues au four à arc avant leur utilisation.

L'étude des transformations en refroidissement continu permet de connaître les propriétés structurales des alliages ayant subi des refroidissements à différentes vitesses et les résultats sont susceptibles d'être utilisés lors de la fabrication de matériaux combustibles, obtenus à l'état coulé. Il est ainsi nécessaire d'employer les mêmes conditions de fabrication que celles utilisées pour l'élaboration de matériaux combustibles.

Pour les teneurs en molybdène allant jusqu'à 3 % en poids, les fusions ont été effectuées par chauffage en haute fréquence dans un creuset de graphite brasqué avec de la thorine. La coulée en chute permet l'obtention de barreaux de diamètre : 16 ou 26 mm, de longueur : 200 mm (22).

Pour les alliages de teneur 4 et 5 % en poids de molybdène l'élaboration est faite par fusion au four à arc, avec électrode de tungstène, sous un vide de 10^{-3} mm Hg (23).

Le tableau II groupe les résultats des dosages de molybdène, sur les alliages utilisés dans cette étude.

Tableau II

Désignation de l'alliage	Mode d'obtention	Molybdène Poids pour cent
U-Mo 0,5	Fusion et coulée HF	0,54 à 0,57
0,8	" " " "	0,73 à 0,81
0,9	" " " "	0,9 à 0,95
1	" " " "	1 à 1,15
1,7	" " " "	1,70 à 1,76
2	" " " "	2,02 à 2,05
3	" " " "	3,04 à 3,1
4	Fusion à l'arc	4,2 à 4,4
5	" " "	4,45 à 4,85

La teneur en carbone varie de 110 à 650 ppm pour les alliages de 0,5 à 3 %, elle est d'autant plus grande que la concentration en molybdène est plus élevée. Ceci est dû au mode de fabrication des alliages. La fusion est effectuée dans des creusets de graphite et la mise en solution du molybdène nécessite des maintiens au-dessus du point de fusion d'autant plus longs que l'alliage est plus chargé en molybdène.

Nous avons examiné quel était l'effet de cette teneur en carbone, d'une part sur de l'uranium auquel était ajouté 500 ppm de carbone sous forme de monocarbure (UC), d'autre part sur les alliages uranium-molybdène.

Dans les deux cas, l'aspect micrographique montre la dispersion du monocarbure sous forme d'inclusions cubiques. Les diagrammes de rayons X montrent deux raies, caractéristiques de UC, très fines et d'intensité moyenne. Les distances interréticulaires de ces deux raies (220) et (311) coïncident avec les valeurs théoriques et dans certains cas, elles nous ont permis de vérifier ou de corriger la position du repère des diagrammes de rayons X obtenus avec la chambre de diffraction Seeman-Bohlin dissymétrique.

Des traitements de 200 h à 950 °C n'apportent aucune modification, ni dans l'aspect micrographique, ni dans les diagrammes de rayons X.

Les raies de diffraction de l'uranium n'ont subi aucun déplacement, la solubilité du carbone étant extrêmement faible dans chacune des phases allotropiques α, β, γ, il en est de même pour les raies de diffraction de UC.

Les déterminations des phases ont été faites sur des alliages préalablement homogénéisés à 950 °C pendant 48 h. La méthode utilisée comporte des traitements thermiques en bains de sels à différentes températures, suivis de trempes en bain d'huile. La description des appareillages et des techniques de préparation des échantillons est donnée dans le Chapitre II à propos des transformations isothermes des alliages.

Précisons seulement que les traitements ont été effectués soit en portant directement les échantillons de la température ambiante aux différentes températures pendant des durées de 20 h, soit après traitements de 30 mn à 950 °C suivis de trempes isothermes de durée 20 h, (précision de la régulation de la température ± 1 °C).

Les déterminations de la nature des phases à l'équilibre ont été faites par micrographie et par rayons X.

2/ Résultats expérimentaux

Les deux catégories de traitements énoncées ci-dessus ont donné dans la plupart des cas, des résultats identiques quant à la nature des phases observées sauf pour la teneur 0,5 % en poids de molybdène pour laquelle une durée de 20 h n'est pas toujours suffisante pour la transformation. La limite entre les domaines ($\alpha + \gamma$) et ($\beta + \gamma$) a été établie avec les alliages 0,8 - 1 - 1,7 - 2 et 3 % en poids de molybdène, après trempe isotherme à partir de 950 °C.

Les examens micrographiques des alliages traités dans le domaine ($\alpha + \gamma$) montrent une décomposition en lamelles rectilignes lorsque la teneur en molybdène est supérieure ou égale à 1 % et la présence de gros grains de solution solide α lorsque la teneur est inférieure à 1 %.

Lorsque les alliages ont été traités dans le domaine ($\beta + \gamma$), les examens micrographiques montrent la présence de deux phases : l'une est la phase β et l'autre une phase α globulaire provenant d'une transformation de la phase γ.

Dans le cas particulier de l'alliage à 1 %, la solution solide β se transforme en général en une phase α martensitique au cours de la trempe finale.

Enfin lorsque les alliages ont été traités dans le domaine β on observe une rétention de cette phase à la température ambiante.

Ces résultats ont permis d'établir le tracé du diagramme montré figure 3.

La limite entre les domaines ($\alpha + \gamma$) et ($\beta + \gamma$) est située entre 640 et 650 °C, soit 645 °C ± 5 °C.

La solubilité solide maximum en phase β est située à 0,9 % en poids de molybdène pour la température de 645 ± 5 °C, tandis que la limite de solubilité en phase α, que nous n'avons pas précisée, est considérée très inférieure à 0,5 % à la même température.

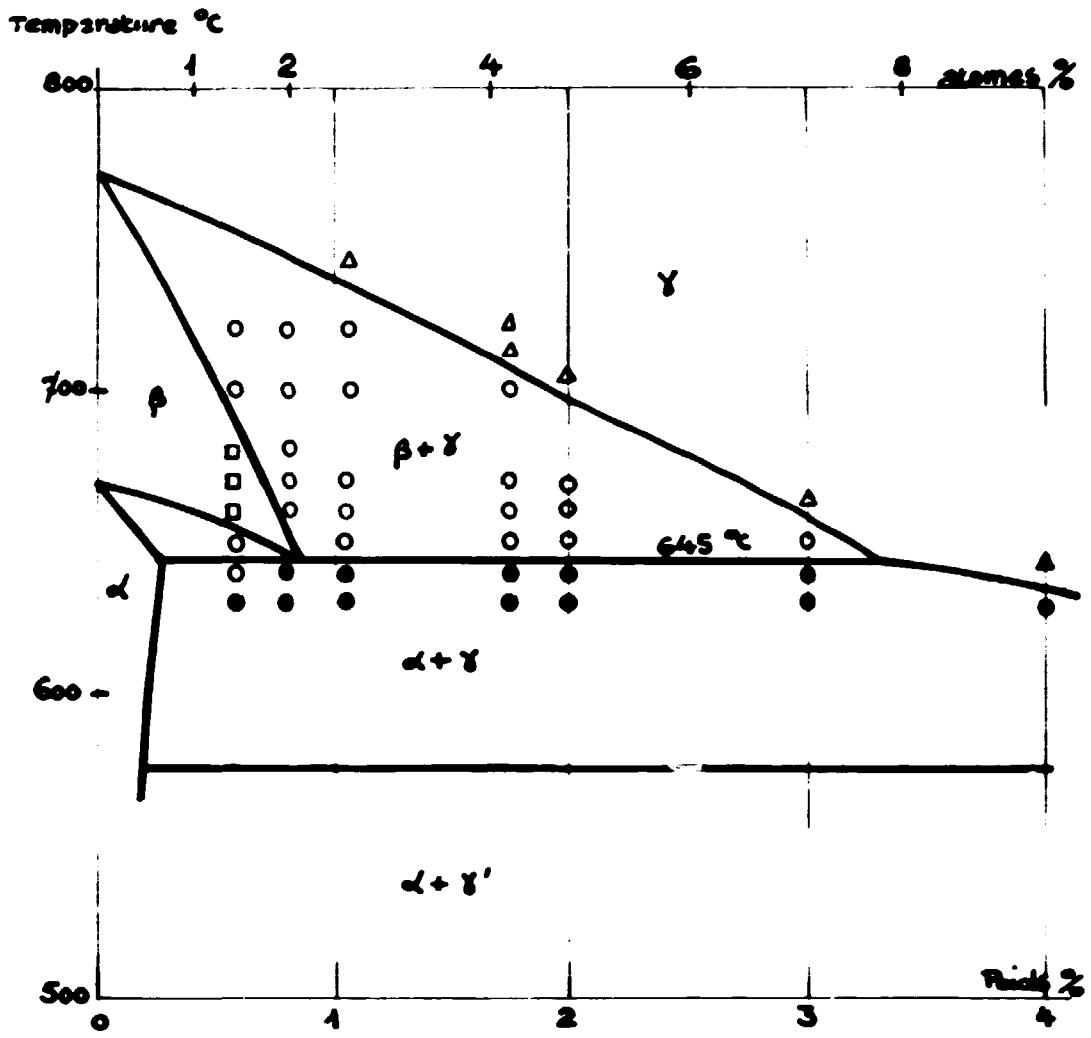
La limite entre les domaines ($\beta + \gamma$) et γ s'étend de 772 °C pour l'uranium pur à 645 ± 5 °C pour la teneur 3,5 % en poids de molybdène environ.

3/ Discussion

Notre tracé présente une certaine similitude avec celui de Dwight, en particulier en ce qui concerne le prolongement du domaine ($\beta + \gamma$) vers des teneurs supérieures à 2,5 %, cependant le maximum de solubilité solide en phase β est plus important : 0,9 % au lieu de 0,5 %.

La limite entre les domaines ($\alpha + \gamma$) et ($\beta + \gamma$) se trouve située sur notre tracé à 645 °C soit à une valeur intermédiaire entre celle donnée par Saller, Rough et Vaughan (658 °C) et celles données par Dwight (637 °C) et Konobevsky (635 °C). Les conditions expérimentales des différents auteurs sont très voisines, à l'exception de celles de Konobevsky qui a déterminé la limite de solubilité en phase α par mesures des variations des paramètres cristallins.

DIAGRAMME D'EQUILIBRE



Phases observées à la température ambiante.

- □ β
- ○ β + α ou α'' (provenant de β)
- ● α + γ
- ▲ α martensitique (provenant de γ)

Fig. 3

Pour chacun des diagrammes établis, la teneur en impuretés des alliages utilisés joue un rôle important dans l'abaissement plus ou moins grand de la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en particulier pour les alliages dont la teneur en molybdène est inférieure au maximum de solubilité solide en phase β.

CHAPITRE II

NATURE ET CARACTÉRISTIQUES DES TRANSFORMATIONS ISOTHERMES ET DES TRANSFORMATIONS AU COURS DE TREMPES

Les mécanismes des transformations dans les métaux sont de deux types :

1/ Le mécanisme par germination et croissance ;
2/ Le mécanisme par cisaillement.

- Dans le premier cas l'apparition de petits groupes atomiques ou germes de la nouvelle phase, est due à des fluctuations d'ordre thermique, le germe devient stable lorsqu'il atteint une certaine dimension critique. Sa croissance s'opère alors par diffusion et la force motrice de la transformation est la diminution d'énergie libre de la nouvelle phase (24) (25).

La vitesse de la transformation est très faible aux températures voisines de celles données par le diagramme d'équilibre ; lorsque la température s'abaisse, elle passe par un maximum, puis diminue.

La mobilité atomique étant la plus élevée à une température voisine de la température d'équilibre ; le facteur qui ralentit la transformation est le facteur de probabilité de formation de germes stables, de la nouvelle phase

La probabilité d'apparition de germes est donnée par $e^{-A/kT}$ et la vitesse de diffusion par : $C.e^{-Q/kT}$.

C = constante ;
Q = énergie d'activation pour la diffusion thermique.

L'expression de la vitesse de germination η est ainsi :

$$\eta = C.e^{-(Q+A)/kT} \qquad (26)$$

- Le mécanisme par cisaillement ou mécanisme martensitique s'opère par mouvements coopératifs d'atomes, à courte distance, sans processus de diffusion. La transformation entraîne une relation d'orientation entre les deux phases cristallines et les microstructures obtenues présentent un aspect aciculaire caractéristique (27) (28) (29). Pour un même alliage la transformation par cisaillement s'opère dans une zone de température plus basse que la transformation par germination et croissance.

Nous avons étudié, sur les alliages uranium-molybdène de teneur 0,5 à 4 % en poids, la nature et les conditions de formation des différentes phases en fonction du temps et de la température de traitement, ce qui nous a permis d'établir les tracés des courbes de transformations isothermes, régies par le mécanisme de germination et croissance (courbes TTT). Par ailleurs nous avons identifié des structures formées par des mécanismes de cisaillement et établi les conditions dans lesquelles elles apparaissent.

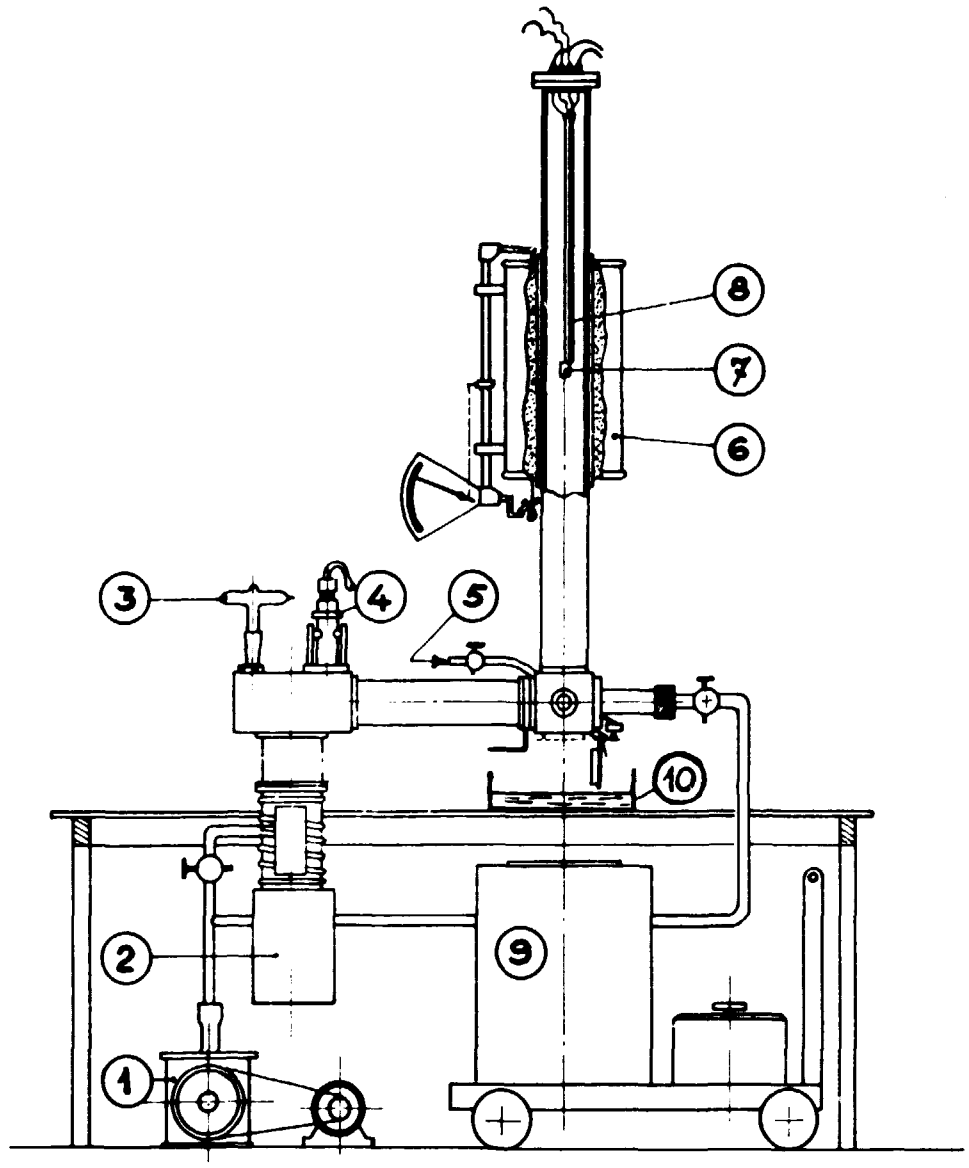
I - METHODES ET APPAREILLAGE.

Nous avons établi les tracés des courbes TTT en effectuant des traitements thermiques de trempes étagées, les résultats des transformations étaient suivis par examens micrographiques, par rayons X et par mesures de dureté.

1/ Traitements thermiques

Les alliages utilisés ont été décrits au Chapitre I, après tronçonnage en échantillons de 80 g environ ils ont subi un traitement d'homogénéisation sous un vide de 10^{-5} mm Hg à 900 ou 950 °C pendant des durées variant de 24 à 250 h, suivant la concentration en molybdène et le mode de fabrication, ils ont ensuite été trempés en bain d'huile. (Le schéma du four est montré fig. 4). Ce traitement d'homogénéisation a eu pour but de limiter le traitement ultérieur en phase γ à quelques minutes.

FOUR DE TREMPE ISOTHERME (vide secondaire)



1 Pompe primaire
2 Pompe secondaire EDWARDS
3 Témoin de vide
4 Jauge C.G.R.
5 Entrée d'argon
6 Four 2 KW.
7 Echantillon.
8 Couples thermoélectriques.
9 Four de trempe isotherme. (Bain de sels).
10 Bac de trempe (huile ou eau).

Fig. 4

Les trempes étagées comportaient :

- le traitement en phase γ de 3 à 5 mn à 950 °C pour les alliages à 0, 5, 2, 3, 4 % ou à 700 °C dans le cas particulier de l'alliage à 1 %.
- la trempe isotherme à chacune des températures choisies au-dessous de la température de transformation, pendant des durées échelonnées de 10 secondes à une centaine d'heures.
- la trempe finale en bain d'huile ou à l'eau salée glacée.

Ces trempes étagées sont effectuées sur des échantillons de 20 g environ, par passage dans des bains de sels ou d'alliages présentant un point eutectique à bas point de fusion. La régulation des fours donne une précision de ± 1 °C. Ce mode opératoire est utilisé pour les alliages dont la période d'incubation est courte (quelques secondes) et pour lesquels la durée de traitement isotherme ne dépasse pas quelques heures.

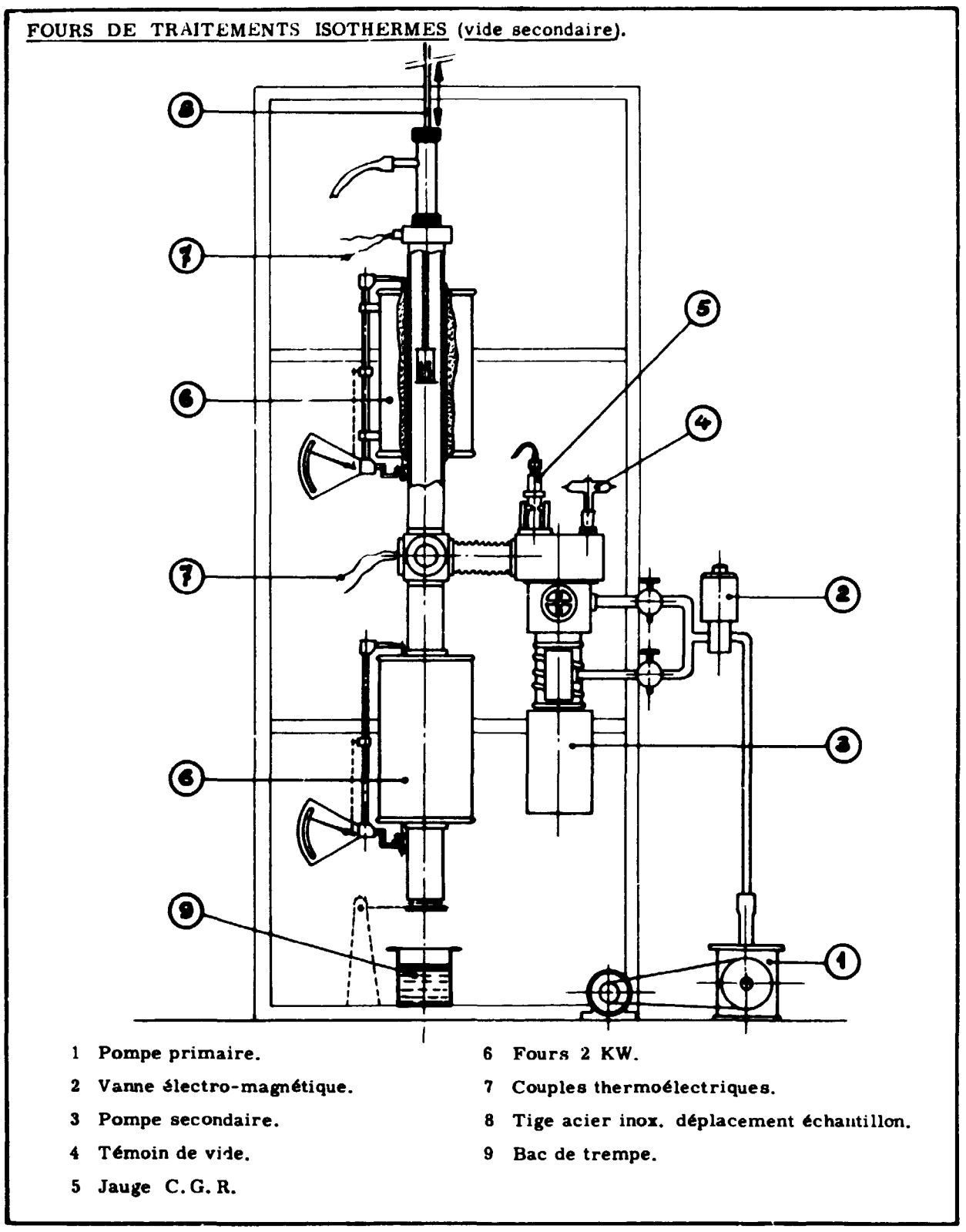
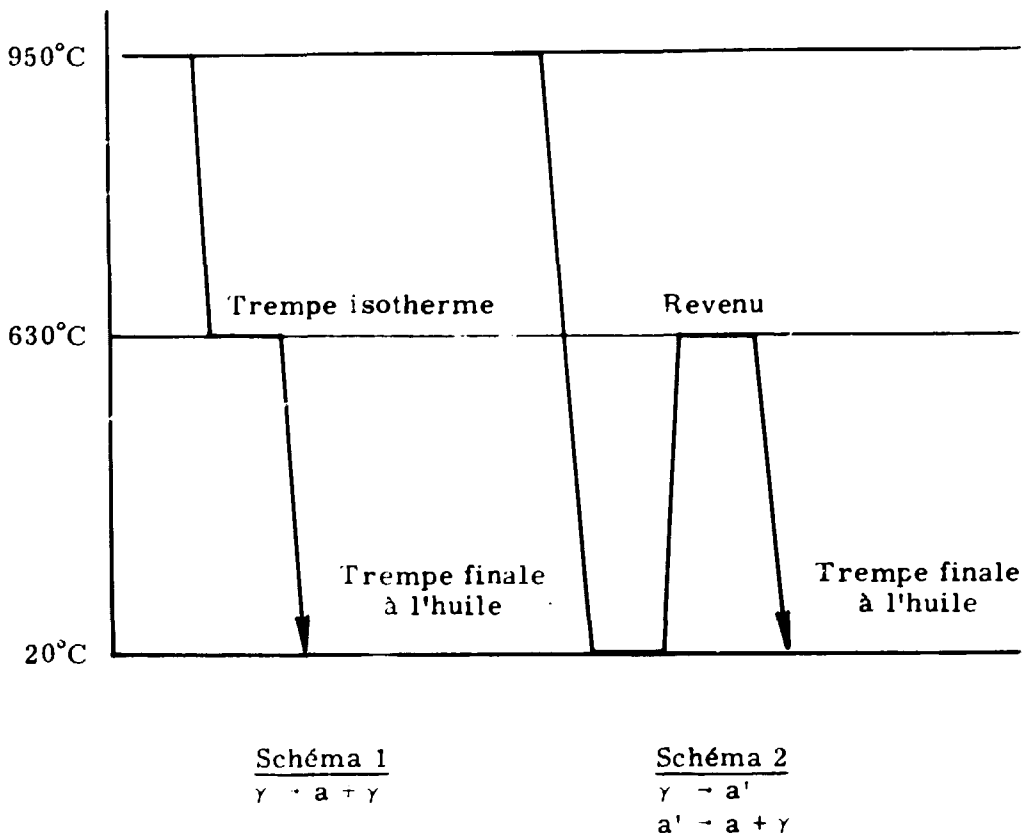


Fig. 5

Lorsque la période d'incubation est longue, nous avons utilisé un appareillage constitué par deux fours Chevenard verticaux de 2 kW, superposés, dont le schéma est montré figure 5. L'enceinte est maintenue sous un vide de 10^{-5} mm Hg, le four supérieur est à 950 °C et le four inférieur à la température de trempe isotherme. Le passage d'une température à l'autre se fait en une durée variant de 3 à 6 minutes, et la trempe finale se fait par ouverture d'une porte inférieure et descente du porte échantillon dans un bain d'eau ou d'huile. Cet appareil n'est utilisable que pour les alliages présentant des cinétiques lentes, cas de l'alliage à 4 % en poids.

Nous avons employé la méthode de trempes étagées de préférence à la trempe directe suivie d'un revenu, car dans la majorité des cas la phase stable à haute température n'est pas conservée par trempe, mais donne au contraire une structure martensitique.



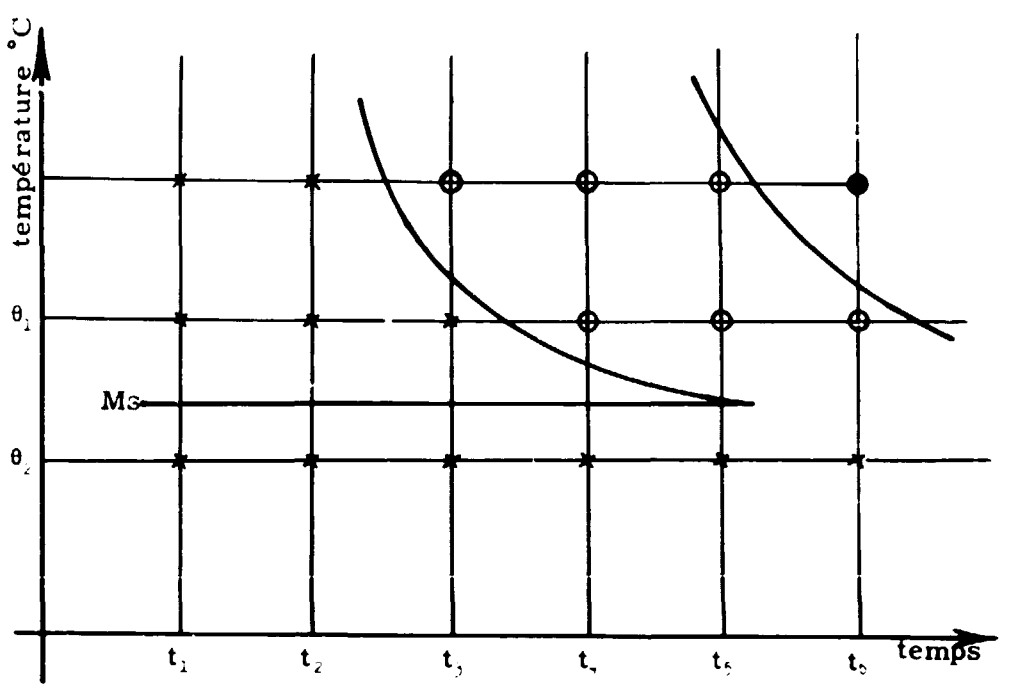
Les schémas de trempe 1 et 2 permettent d'obtenir des structures présentant les mêmes phases mais avec une répartition différente.

Avec le traitement thermique suivant le schéma 1 il y a transformation directe de γ en α et précipitation de cette phase, en longues lamelles rectilignes, laissant entre elles des lamelles de phase γ. Avec le schéma 2 il y a au contraire, passage intermédiaire par une structure martensitique α' et la décomposition ultérieure à 630°C s'opère sous forme de lamelles très courtes et sinueuses.

1/ Détermination des points M_s

Le point M_s a été défini comme la température maximum au-dessous de laquelle se produit la transformation par cisaillement, lorsqu'on trempe à partir d'une température située au-dessus du point de transformation.

Lorsque la transformation martensitique n'est pas isotherme, les déterminations ont été faites en effectuant des trempes isothermes de durées croissantes dans la zone inférieure de la courbe en C correspondant au mécanisme de germination et croissance. La difficulté principale résidait dans le fait que nous observions les structures à la température ambiante c'est-à-dire après les deux trempes successives et il était difficile de distinguer si la transformation s'était produite lors de la trempe finale.



x structure martensitique

o structure produite par germination et croissance

Des trempes finales à plus ou moins grande vitesse, eau salée glacée, eau, huile, air ont été expérimentées. Les trois premiers types de trempe donnaient des résultats identiques, alors que la trempe à l'air apportait une décomposition au cours d'un refroidissement trop lent. Nous avons, dans la plupart des cas, utilisé la trempe finale en bain d'huile.

Le schéma ci-contre illustre la méthode employée pour la détermination du point M_s.

Des échantillons traités à la température θ_1 pendant des temps t_1, t_2, t_3 présentent une structure martensitique identique à celle des échantillons traités à la température inférieure θ_2 pendant des durées identiques t_1, t_2 et t_3; ce n'est que pour un temps t_4

que les traitements à θ_1 et θ_2 donnent une structure différente permettant de situer M_s à une température inférieure à θ_1. A la température θ_1 on observe le début de la transformation par germination et croissance et à la température θ_2 on obtient la structure martensitique.

Il est ensuite nécessaire d'effectuer des trempes isothermes à θ_2 pendant des durées t_1 et t_2 (t_2 étant de l'ordre de quelques heures) pour situer M_s dans l'intervalle($\theta_1 - \theta_2$).

Dans la majorité des cas l'intervalle $\theta_1 - \theta_2$ est de 25 °C. Pour un ou deux des alliages, il a pu être réduit à 12 °C mais la mauvaise reproductibilité des résultats dans cette zone n'a pas permis d'obtenir une précision plus grande. La durée de trempe étagée minimum t_1 est 10 secondes.

Dans certains cas particuliers, la trempe directe à partir de la phase γ permettait de conserver à la température ambiante une phase métastable, il était alors possible de mettre en évidence la transformation martensitique isotherme.

3/ Examens micrographiques

Les échantillons sont tronçonnés et meulés avant les traitements de trempes étagées, afin que les structures métastables éventuellement produites ne soient pas perturbées par écrouissage. Le polissage mécanique est effectué sur papiers émeri, sous circulation d'eau, et à la poudre de diamant. Les polissages électrolytiques et les attaques ont été dans tous les cas adaptés, à la fois à la nature de l'alliage, au traitement thermique subi et à la structure recherchée. Dans certains cas nous avons dû utiliser pour un même échantillon différents modes de polissage ou d'attaque, dont chacun était spécifique de la structure recherchée : les compositions des différents bains et leurs conditions d'emploi ainsi que les différents modes d'attaque sont indiqués dans le tableau III (a et b) (30).

Tableau III - a

Conditions d'attaque

Attaque nitrique-acétique NO_3H 50 cm³ Alcool 50 cm³	t = quelques secondes à 5 fois 30 secondes
Oxydation ménagée sous pression partielle d'oxygène (31) $p = 10^{-2}$ mm Hg	v = 1 000 volts I = 15 mm A t = 30 s à 1 mn

Tableau III - b

Bains de polissage électrolytique

Composition du bain	Conditions d'emploi
Bain de Mott (33) PO_4H_3 50 cm³ SO_4H_2 100 cm³ H_2O 100 cm³	v = 5 à 6 volts I = 6 à 10 A/cm² t = 2 à 6 mn avec interruption et rinçage après chaque minute de polissage
Bain Disa-Electropol (34) ClO_4H 2 vol Butylglycol 1 vol Alcool 7 vol	v = 45 volts t = 5 secondes 1 ou 2 fois
Bain de polissage au tampon (35) ClO_4H (densité 1,59 à 1,67) 12 cm³ Alcool 30 cm³	v = 25 à 30 volts 4 à 6 passages rapides

Les examens micrographiques sont effectués au microscope Reichert, soit en lumière ordinaire, soit en lumière polarisée, soit dans certains cas avec l'objectif à contraste interférentiel à deux ondes polarisées (32).

Les transformations martensitiques ont été mises en évidence lorsque la microstructure présente un aspect aciculaire, ou en bandes ou en striations quadrillées.

4/ Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé la chambre de diffraction Seeman-Bohlin dissymétrique et les diffractomètres à compteur Philips et G. E. C. O.

a/ Chambre de diffraction Seeman-Bohlin (36)

Cet appareil utilise le rayonnement monocromatisé K_α du chrome (monochromateur à quartz courbe). Les examens sont effectués par réflexion sur des échantillons massifs, polis électrolytiquement ayant servis pour la micrographie. Ceux-ci sont animés d'un mouvement de rotation et d'un mouvement d'oscillation de 5 à 6 °.

Le rayonnement caractéristique du chrome de grande longueur d'onde : $\lambda = 2,28\ 517$ Å permet l'obtention de diagrammes de diffraction très dispersés, ce qui constitue un avantage pour la mise en évidence des phases cristallines possédant un réseau de basse symétrie.

Les raies de diffraction enregistrées sur nos diagrammes sont relatives aux angles de Bragg compris entre 23,2 à 72,5° soit à des distances interréticulaires allant de 2,90 à 1,20 Å. L'ensemble de diffraction est placé sous vide.

b/ Diffractomètre à compteur

Cet appareil utilise le rayonnement polychromatique K_α du cuivre.

Les examens sont également effectués par réflexion sur des échantillons massifs polis électrolytiquement.

5/ Mesures de dureté

Les duretés sont mesurées à la température ambiante, à l'aide du duromètre Vickers, sous charge de 40 kg, sur les échantillons polis électrolytiquement.

II - CLASSIFICATION DES ALLIAGES.

Les résultats de l'étude des transformations isothermes ont permis de classer les alliages en deux catégories principales :

1/ Les alliages qui, par trempe étagée à partir de la phase γ conduisent à une rétention de la phase β.

Ce sont les alliages dont la teneur en molybdène est inférieure au maximum de solubilité solide en phase β : 0,8 à 0,9 % ; dans cette catégorie nous avons étudié l'alliage à 0,5 % en poids de Mo.

2/ Les alliages qui, par trempe étagée à partir de la phase γ conduisent à une transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$.

Ce sont les alliages de teneurs en molybdène comprises entre 1 % et la concentration minimum permettant de conserver une solution solide γ métastable. Dans cette seconde catégorie nous avons étudié les alliages à 1, 2, 3 et 4 % en poids.

L'alliage à 1 % (1 à 1,15 %) se distingue nettement des trois suivants par la nature de certains de ses produits de transformations si les trempes isothermes sont faites à partir de la zone ($\beta + \gamma$) : 690 ou 700 °C par exemple ; la proportion de phase β présente en même temps que la phase γ est importante, et certaines des phases obtenues après trempes étagées sont des produits de transformation de la phase β ; nous avons ainsi classé cet alliage dans une catégorie distincte et mis en évidence les différentes transformations qu'il peut subir, en effectuant des trempes étagées à partir de 700 °C.

Les alliages 2, 3 et 4 % en poids présentent les mêmes produits de transformation de la phase γ qui sont ($\alpha + \gamma$), ($\alpha + \gamma'$) et la structure en bandes α'_b .

III - TRANSFORMATIONS DE LA PHASE β.
(alliage à 0,5 % en poids de Mo).

1/ Examens micrographiques

D'après les identifications de phases que nous avons faites concernant le diagramme d'équilibre, l'alliage à 0,5 % en poids de Mo se trouve en phase β entre 645 et 690 °C.

La trempe directe à partir de la phase γ : 950 °C permet une rétention de la phase β, il en est de même pour n'importe quelle trempe isotherme de durée maximum 20 secondes aux températures comprises entre 645 °C et la température ambiante.

La transformation $\beta \longrightarrow \alpha + \gamma$ est une réaction eutectoïde.

Le tracé de la courbe TTT est montré figure 6, deux mécanismes différents ont été mis en évidence et la courbe de transformation présente un double C : la zone supérieure comprise entre 645 °C et 360 °C correspond à une transformation par germination et croissance, la micro-structure est formée de grains α réguliers, polygonaux dont la taille moyenne après la fin de la transformation est de 120 μ à 500 °C, 60 μ à 550 °C et 50 μ à 600 °C (fig. 7). La décomposition eutectoïde à lamelles très espacées est observable par examen en lumière normale.

Dans la zone de température inférieure à 360 °C, la transformation s'effectue par cisaillement ; la phase β conservée par trempe étagée se transforme isothermiquement en larges plaques de phase α martensitique désignée α''. La vitesse de transformation est élevée au voisinage du nez de la courbe en C, et extrêmement lente, aussi bien dans un domaine de température plus élevé que dans celui des températures plus basses ; ainsi, la transformation est complète :

- après 40 secondes à 250 °C ;
- après une dizaine d'heures à 125 et à 350 °C. (fig. 8).

Lorsque le traitement isotherme est prolongé au-delà de la fin de transformation, ces plaques subissent un grossissement mais gardent leur aspect déchiqueté. L'aspect micrographique est semblable à celui de l'uranium après trempe. La phase β retenue à la température ambiante est toujours très fissurée, après quelques heures, elle se transforme en fines plaquettes de phase α martensitique α''.

2/ Mesures de dureté

La phase β stabilisée par trempe à la température ambiante présente une dureté Vickers sous charge de 40 kg de 320. Cette dureté diminue faiblement au cours de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ aussi bien dans la zone où la transformation s'effectue par germination et croissance que dans la zone où la transformation a lieu par cisaillement. Dans le premier cas on observe ensuite un accroissement important de la dureté de 275 à 450 il correspond à la décomposition eutectoïde dispersée finement dans la matrice α, l'augmentation de dureté est particulièrement importante aux températures très peu supérieures au point M_s : à 400 et 450 °C.

3/ Diffraction des rayons X

Les rayons X ont permis de préciser les fins des transformations, par la disparition complète de la phase β. La phase γ correspondant à la décomposition eutectoïde ($\alpha + \gamma$) est décelée après des durées de traitements de quelques heures.

IV - TRANSFORMATIONS SIMULTANEES DE LA PHASE β ET DE LA PHASE γ. (alliage à 1 % en poids de Mo)

1/ Examens micrographiques

D'après le diagramme d'équilibre, (fig. 3) l'alliage de teneur 1 % en poids (1 à 1,15 %) se situe dans une zone de stabilité des phases ($\beta + \gamma$) entre 645 et 740 °C.

Les trempes isothermes effectuées à partir de la phase γ (950 °C) produisent, dans la plupart des cas, une transformation directe $\gamma \longrightarrow \alpha$ sans passage intermédiaire par la phase β ; on obtient ainsi une phase α martensitique désignée α' en présence d'une décomposition lamellaire partielle ($\alpha + \gamma$) au voisinage des anciens joints de grains γ ; en aucun cas, une proportion même faible de phase β n'est stabilisée à la température ambiante. Ainsi certaines structures intermédiaires ne sont pas mises en évidence et il est nécessaire pour les déceler d'effectuer des trempes isothermes à partir du domaine de stabilité des phases ($\beta + \gamma$) soit 700 °C. Mais ce dernier point rend difficile l'interprétation des résultats car il faut alors distinguer, si les phases obtenues se sont produites au cours du traitement isotherme, ou au cours de la trempe finale.

Les résultats des trempes étagées sont groupés dans le tableau IV et la compilation de la nature des phases obtenues à la température ambiante par les trempes étagées à partir de 700 °C nous a permis d'établir le tracé de la courbe TTT (fig. 9), (37).

Cette courbe présente, d'une part la forme du C correspondant aux transformations par germination et croissance de β et de γ en ($\alpha + \gamma$) et d'autre part deux points M_s correspondants à deux transformations martensitiques. Les structures micrographiques ainsi obtenues ont été désignées α' et α''.

a/ Décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$)

La décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) est observée après des trempes isothermes de durée 15 à 60 mn à 620, 600, 550 °C. Elle provient des phases γ et β.

L'aspect micrographique est celui de lamelles alternées α et γ de environ 1 μ d'épaisseur groupées parallèlement suivant une même orientation cristallographique correspondant à des domaines de 10 μ environ (fig. 10).

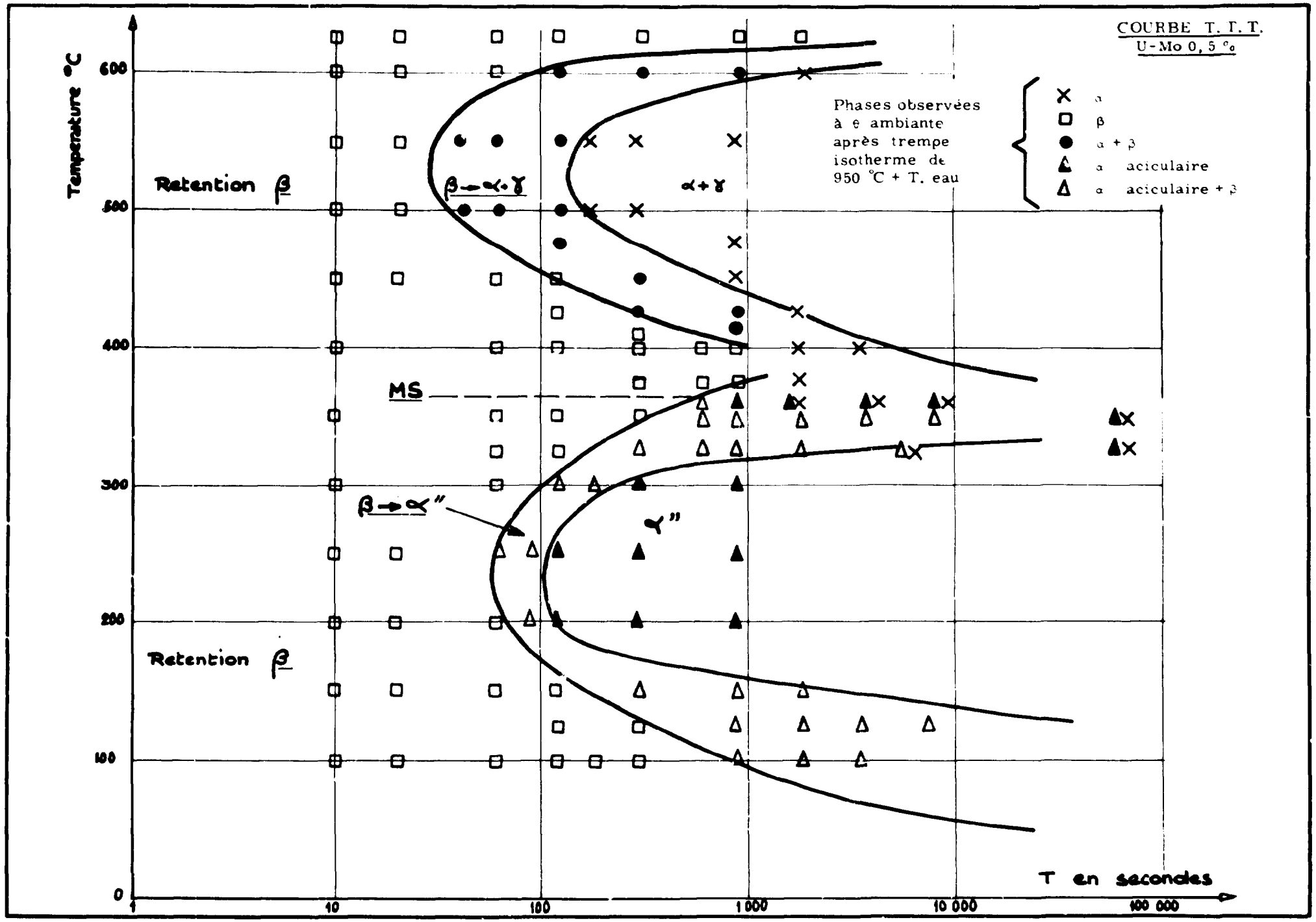

COURBE T. T. T.
U-Mo 0, 5 %
Phases observées
à e ambiante
après trempe
isotherme de
950 °C + T. eau
α
β
α + β
α aciculaire
α aciculaire + β
Temperature °C
600
500
400
300
200
100
0
Retention β
β → α + γ
α + γ
MS
β → α''
γ''
Retention β
T en secondes
1
10
100
1 000
10 000
100 000

Fig. 6

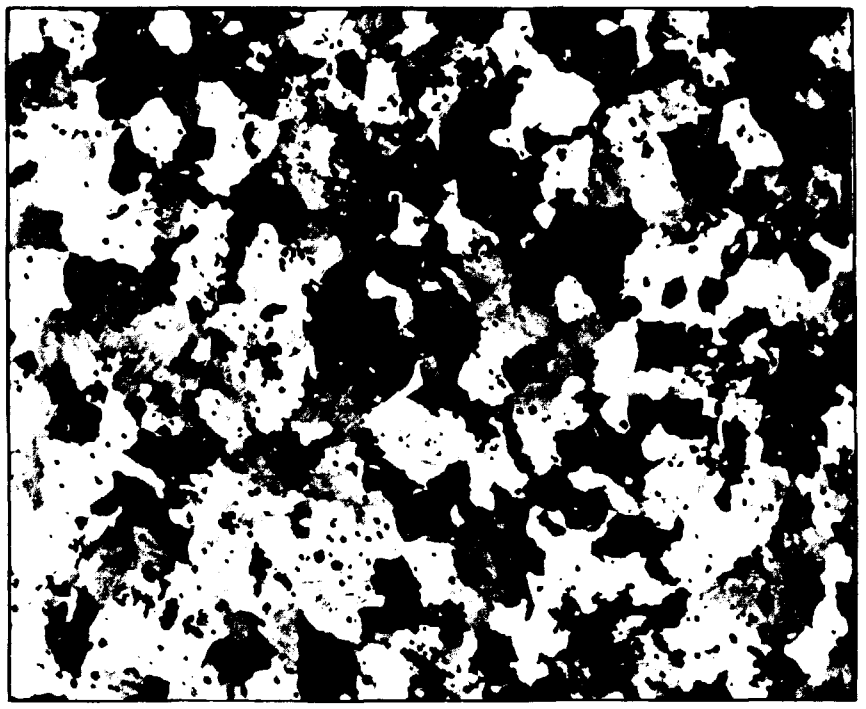


Fig. 7 x 150
U-Mo 0,5 % 950 °C 5 mn - Trempe 550 °C 5 mn - Trempe à l'huile.

Fig. 8 x 150
U-Mo 0,5 % 950 °C 5 mn - Trempe 300 °C 5 mn - Trempe à l'huile.

Transformation de la phase β.

Fig. 12 : par germination et croissance.
Fig. 13 : par cisaillement - phase α martensitique : α". Polissage au bain de Mott - Examen en lumière polarisée.

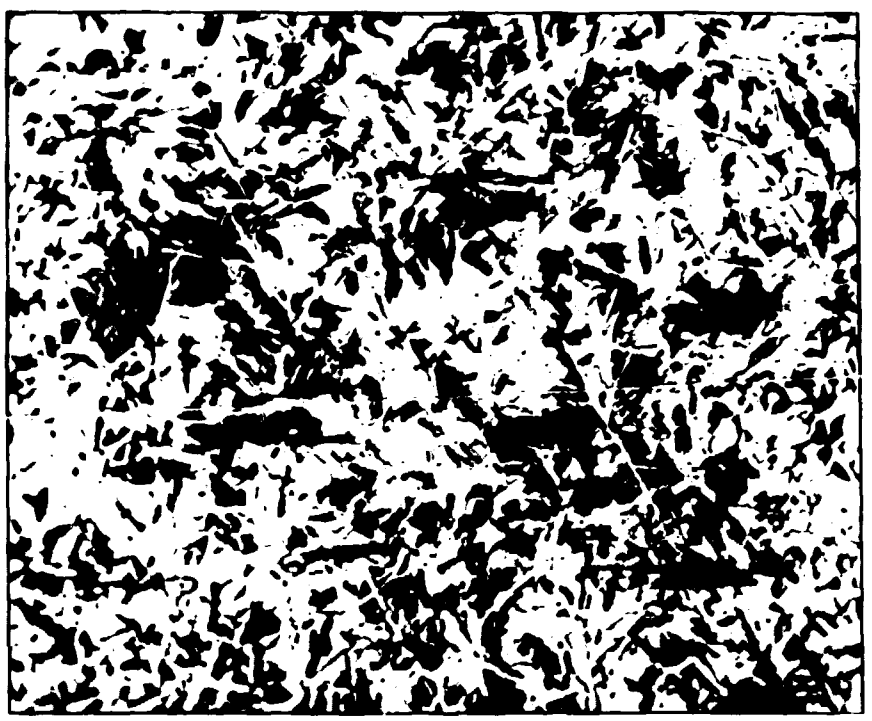


Fig. 10 x 150

U-Mo 1 % - 700 °C - 5 mn - Trempe à 620 °C - 1 h et trempe à l'huile.
Polissage au bain de Mott et attaque oxydante - Examen en lumière normale.

Fig. 11 - Micrographie électronique. 1 μ

U-Mo 1 % - 1 000 °C - 15 mn - Trempe à 620 °C - 1 h et trempe à l'huile.

Décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$)

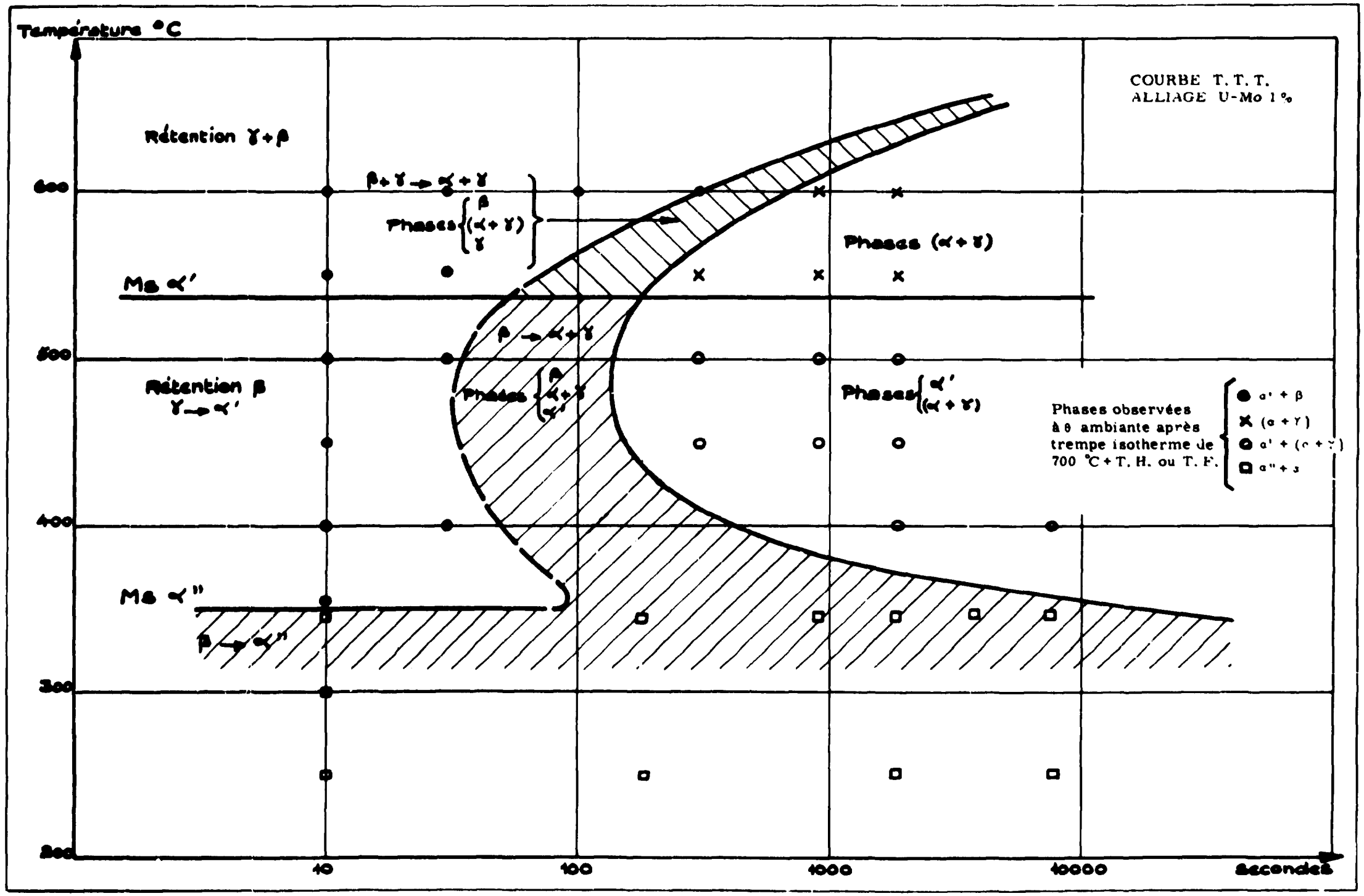

Température °C
COURBE T. T. T.
ALLIAGE U-Mo 1 %
Rétention γ+β
β+γ → α+γ
Phases β (α+γ) γ
Phases (α+γ)
Ms α'
β → α+γ
Rétention β
γ → α'
Phases β α+γ α'
Phases α' (α+γ)
Phases observées à θ ambiante après trempe isotherme de 700 °C + T. H. ou T. F.
α' + β
(α + γ)
α' + (α + γ)
α'' + γ
Ms α''
β → α''
600
500
400
300
200
10
100
1000
10000
secondes

Fig. 9

Tableau IV

Alliage U-Mo 1 % - Trempes étagées à partir de 700 °C - 15 mn

Température de trempe isotherme	Temps		Aspect micrographique	Phases décelées par rayons X
	≥ 10 s	> 1 mn.		
600 °C	10 s		$\alpha' + \beta$	
	30 s		$\alpha' + \beta$	
		5 mn	$\alpha' + \beta$	$\alpha + \beta$
		15 mn	$\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma$
		30 mn	$\alpha + \gamma$	
550 °C	10 s		$\alpha' + \beta$	$\alpha + \beta$
	30 s		$\alpha' + \beta$	$\alpha + \beta$
		5 mn	$\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma$
		15 mn	$\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma$
		30 mn	$\alpha + \gamma$	
500 °C	10 s		$\alpha' + \beta$	$\alpha + \beta$
	30 s		$\alpha' + \beta$	
		5 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	$\alpha + \gamma$
		15 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
		30 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
450 °C	10 s		$\alpha + \beta$	
		5 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
		15 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
		30 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
400 °C	10 s		α' ou $\alpha + \gamma$	
		2 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
		30 mn	$\alpha' + (\alpha + \gamma)$	
350 °C	10 s		$\alpha'' + \alpha$	$\alpha + \beta$
		3 mn	$\alpha'' + \alpha$	α
		15 mn	$\alpha'' + \alpha$	
		30 mn	$\alpha'' + \alpha$	
		60 mn	$\alpha'' + \alpha$	
		120 mn	$\alpha'' + \alpha$	
300 °C	10 s		$\alpha'' + \alpha$	
250 °C	10 s		$\alpha'' + \alpha$	α
		3 mn	$\alpha'' + \alpha$	α
		30 mn	$\alpha'' + \alpha$	
		120 mn	$\alpha'' + \alpha$	
100 °C	10 s		$\alpha'' + \alpha$	
0 °C			$\alpha'' + \alpha$	α ou $\alpha + \beta$

La microscopie électronique permet d'observer que chacune des lamelles visible au microscope optique est en réalité un groupement de plusieurs lamelles très fines : 0,1 à 0,2 μ d'épaisseur (fig. 11).

b/ Aspect micrographique α'

α' est constitué par de très fines aiguilles enchevêtrées de 5 à 10 μ, la mise en évidence micrographique est difficile et a été favorisée par l'utilisation de l'objectif à contraste interférentiel à deux ondes polarisées (fig. 12).

La microscopie électronique confirme la nature martensitique de cette structure (fig. 13).

α' est observé à la température ambiante après des trempes étagées de courte durée : 10 s effectuées à partir de 700 °C dans la zone de température de 630 à 400 °C, α' est alors en présence de la phase β. On l'observe également après des trempes étagées de 950 °C aux températures 630 à 400 °C ou des trempes directes en bain d'huile, en présence dans ce cas là de la décomposition lamellaire très fine $(\alpha + \gamma)$ disposée aux anciens joints de grains γ.

Le point M_s à 530 °C (525 à 550 °C) a été déterminé en comparant les résultats des trempes étagées à partir de 700 °C dans la zone de température située entre 630 et 400 °C pour des durées de 10 à 30 mn.

Fig. 12 x 450

U-Mo 1 % - 950 °C - 5 mn - Trempe à 600 °C - 10 s et trempe à l'eau.
Polissage au bain de Mott - Examen avec l'objectif à contraste interférentiel.

Fig. 13 - micrographie électronique 1μ

U-Mo 1 % - 1 000 °C - 15 mn - Trempe à l'huile.

Aspect micrographique α'

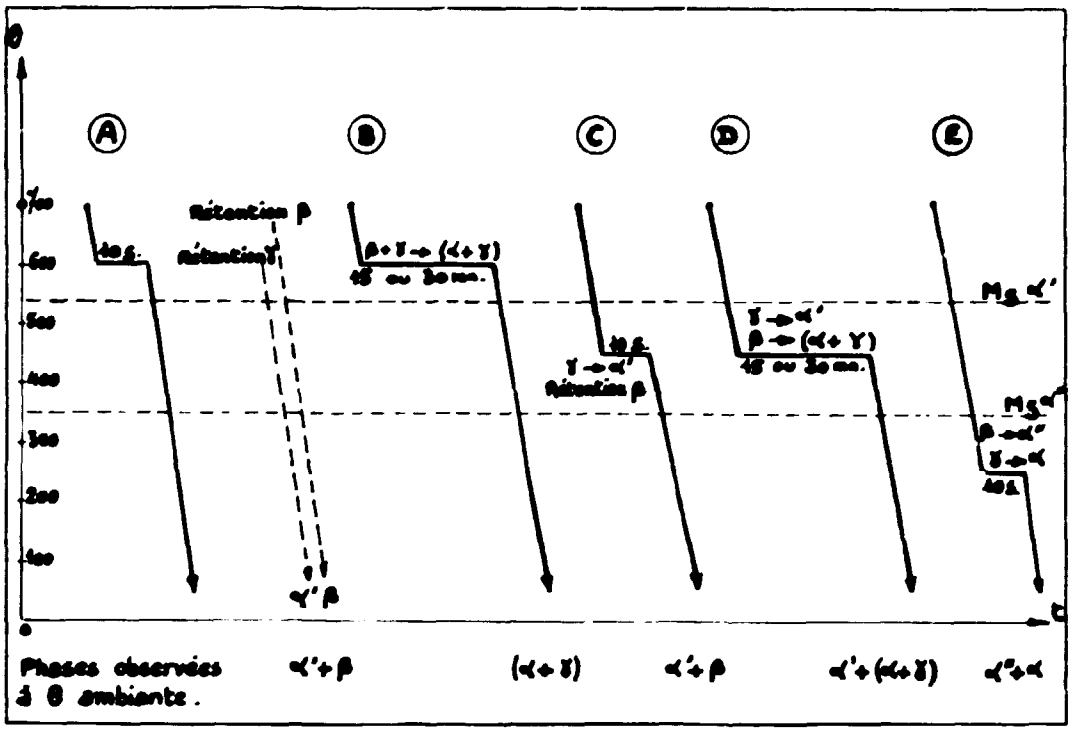


Fig. 14

- quelle que soit la température, toutes les trempes étagées de 10 s conduisent aux structures micrographiques ($\alpha' + \beta$) ;
- les trempes étagées de 30 mn conduisent au-dessus de 530 °C à ($\alpha + \gamma$) et au-dessous de 530 °C à $\alpha' + (\alpha + \gamma)$.

Fig. 15 x 1400
U-Mo 1 % - Aspect micrographique α".
700 °C - 15 mn - Trempe à 250 °C 10 s et trempe à l'eau.
Polissage au bain de Mott, attaque nitrique-acétique.

α' est le résultat d'une transformation par cisaillement de la phase γ, et est produit soit par trempe isotherme, soit par passage rapide, dans la zone de température 530 - 350 °C.

Les schémas figure 14 illustrent la formation des différentes phases.

c/ Aspect micrographique α''

α'' est formé par de grandes aiguilles dont les bords sont frangés et dont la longueur atteint 300 μ et par des aiguilles plus courtes disposées en zig-zag, (fig. 15).

Ces aiguilles se trouvent dans une matrice paraissant finement décomposée. L'étude des transformations des alliages de 2, 3 et 4 % en poids de Mo, nous a permis d'observer une analogie micrographique entre la matrice décomposée et la précipitation d'une phase α qui est la première étape d'une transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$; ce constituant α est précipité hors d'une matrice γ. (Cette interprétation est confirmée par les mesures de dureté).

α'' est produit par trempes étagées à partir de 700 °C dans la zone de température inférieure à 350 °C et est quelquefois décelé en très faible quantité sur les bords des échantillons trempés de 950 °C dans cette même zone de température.

Les trempes étagées au-dessus de 350 °C permettent une rétention de la phase β à la température ambiante.

Nous avons interprété α'' comme le résultat d'une transformation par cisaillement de la phase β, le point M_s étant situé à 350 °C environ.

Nous avons observé que α'' était obtenu dans les cas de trempe sèche : échantillons petits et trempe à l'eau. La zone de concentration en molybdène permettant d'obtenir l'un ou l'autre des aspects martensitiques α' et α'' est très étroite, aucun résultat identique n'a été obtenu sur les alliages 0,90 à 0,95 % et 1,5 % en poids de Mo.

2/ Mesures de dureté

La dureté Vickers sous charge de 40 kg est de 260 - 280 pour la décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$), alors qu'elle atteint 350 - 370 pour α'.

La microstructure correspondant à la fig. 15, possède une dureté de 410. Un traitement thermique de 200 h à 250 °C augmente cette valeur jusqu'à 500. Il apparait que cette valeur élevée de la dureté est due à la présence de la phase α précipitée. (Des résultats concernant la phase α sont présentés et discutés à propos des alliages de teneur 2, 3 et 4 % en poids de Mo).

3/ Diffraction des rayons X

L'identification des phases par rayons X a permis de préciser les résultats micrographiques, en particulier pour la mise en évidence de faibles quantités de phase β. Les diagrammes ont été effectués au diffractomètre à compteur avec le rayonnement K_α du cuivre et les résultats sont groupés dans le tableau IV, (39 - 40 - 41).

Les diagrammes effectués avec le rayonnement K_α du chrome montrent :

- pour la décomposition lamellaire : les phases ($\alpha + \gamma$) ;
- pour α' et α'', toutes les raies de diffraction de la phase α, avec de très faibles différences de distances interréticulaires qui n'excèdent pas 2.10^{-3} Å.

La raie de diffraction (110) de la phase γ, diffuse et de faible intensité, est décelée sur les diagrammes obtenus à partir d'échantillons contenant α'', nous pensons qu'une faible proportion de phase γ reste présente dans la matrice finement décomposée.

V - TRANSFORMATIONS DE LA PHASE γ.
(alliages 2, 3, 4 % en poids de Mo)

D'après le diagramme d'équilibre, (fig. 3) jusqu'à une teneur en Mo de 3,5 % en poids environ, il y a passage de la zone γ à la zone de stabilité ($\beta + \gamma$), mais nous avons observé que ces transformations sont très lentes au voisinage de l'équilibre et présentent une très forte hystérésis, même pour des vitesses de refroidissement très faibles. (Les trempes suppriment la transformation intermédiaire $\gamma \longrightarrow \beta$ et il y a transformation directe $\gamma \longrightarrow \alpha$).

Les alliages à 2 et 3 % en poids de Mo ressemblent ainsi, par leurs processus de transformation aux alliages de plus forte teneur en molybdène, dont les concentrations s'étendent jusqu'à la teneur limite permettant la rétention de solution solides γ par trempe : 5,4 % (46).

Les cinétiques des alliages étudiés dans cette zone montrent que les transformations peuvent s'opérer selon deux mécanismes. Dans un domaine situé entre 645 °C et le point M_s, les transformations se font par germination et croissance. Nous avons déterminé dans cette zone deux domaines correspondants :

- l'un à la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$ entre 645 et 570 °C ;
- l'autre à la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$ entre 570 °C et le point M_s.

Dans un domaine situé entre le point M_s et la température ambiante, la transformation s'opère par cisaillement et le résultat est une structure en bandes.

A - Transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$

a/ Examens micrographiques

Des trempes étagées de 950 °C aux températures 630, 620, 600 °C produisent une précipitation de phase α sous forme de lamelles rectilignes orientées suivant plusieurs directions dans la matrice γ formée de gros grains polygonaux.

Des traitements isothermes de durées croissantes ont permis de suivre la progression de la transformation. La figure 16 montre le début de la précipitation des lamelles α perpendiculairement aux joints de grains γ.

Les échantillons examinés à la température ambiante montrent que la matrice s'est transformée au cours de la trempe finale par un mécanisme de cisaillement dont nous parlerons plus loin. Cette dernière structure n'est mise en évidence que par attaque oxydante (fig. 17).

Quelques lamelles isolées sont visibles dans la matrice, elles constituent l'étape initiale de la précipitation. L'étape finale est une décomposition lamellaire constituée par les phases α et γ (fig. 18) ; ces lamelles parallèles sont groupées par paquets de même orientation, facilement mis en évidence par examen micrographique en lumière polarisée, si bien que l'observation à faible grossissement (x 150) donne l'aspect de grains fins et anguleux de 20 à 50 μ.

2/ Mesures de dureté

Les mesures de dureté Vickers, ont été effectuées après traitements de durée croissante à 600 °C, on observe un maximum de 360 qui correspond à la décomposition lamellaire complète ($\alpha + \gamma$). Lorsque les traitements sont prolongés au-delà de la fin de la transformation, on observe un faible abaissement de la dureté jusqu'à 320 (fig. 19 et 20), cette valeur excède celle de la dureté de la solution solide α, à gros grains, de l'alliage à 0,5 % en poids de Mo qui est de 275 seulement, elle excède aussi celle des solutions solides γ qui est toujours très faible et ne dépasse pas 180, pour un alliage à 5,4 %.

3/ Diffraction des rayons X

Les diagrammes obtenus avec le rayonnement K_α du chrome (chambre Seeman-Bohlin) et avec le rayonnement K_α du cuivre (diffractomètre à compteur) montrent la présence des deux phases : α et γ (fig. 21 A).

B - Transformations $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$

1/ Examens micrographiques

Dans un domaine de température s'étendant entre 570 °C et le point M_s, une transformation d'un type très différent se produit, nous l'avons étudiée plus particulièrement dans le cas de l'alliage à 3 %, mais elle suit le même processus dans le cas des alliages à 2 et 4 %. La transformation débute par l'apparition de phase α, qui, dans le domaine de température situé entre 560 et 500 °C se distingue facilement par examen micrographique en lumière polarisée, et entre 500 °C et le point M_s n'est décelée que par la diffraction des rayons X.

A 560 °C, la taille moyenne des grains α est de 60 μ, entre 550 et 500 °C elle n'est que de 5 μ, enfin à 475 °C, on n'observe aucune action sur la lumière polarisée et il n'est pas possible de distinguer la taille des grains par micrographie.

La microscopie électronique n'apporte aucune information supplémentaire, seul l'examen à l'aide de l'objectif à contraste interférentiel permet de mettre en évidence un très fin précipité. Les figures 22, 23 et 24 montrent les trois aspects de la phase α décrits ci-dessus.

Les grains polygonaux de la phase mère : γ, ont une taille moyenne de 0,5 à 2 mm et leurs joints sont bordés par une bande étroite présentant un aspect lamellaire.

Dans le domaine de température situé entre 560 et 500 °C, lorsque les durées de trempes isothermes sont prolongées, on observe une décomposition en lamelles très fines d'aspect perlitique.

A 475 °C, cette même décomposition est beaucoup plus lente à se produire, le pourcentage de phase perlitique évalué par micrographie est de :

20 %	après	1 h	de traitement
40 %	"	3 h 1/2	"
80 %	"	48 h	"
90 %	"	100 h	"

La figure 25 montre la décomposition perlitique après 3 h 30 mn à 475 °C.

Dans le cas de l'alliage à 4 % en poids de Mo, la transformation n'est que de 20 % après 100 h à 475 °C.

La transformation décrite ci-dessus correspond à une décomposition eutectoïde de la phase γ en ($\alpha + \gamma'$) ; la transformation de γ débute par un rejet de phase α et la décomposition perlitique n'est observable qu'après des traitements isothermes suffisament longs, surtout aux températures très peu supérieures aux points M_s.

2/ Mesures de dureté

Les mesures de dureté Vickers, ont été faites sur des échantillons métallographiques, après des

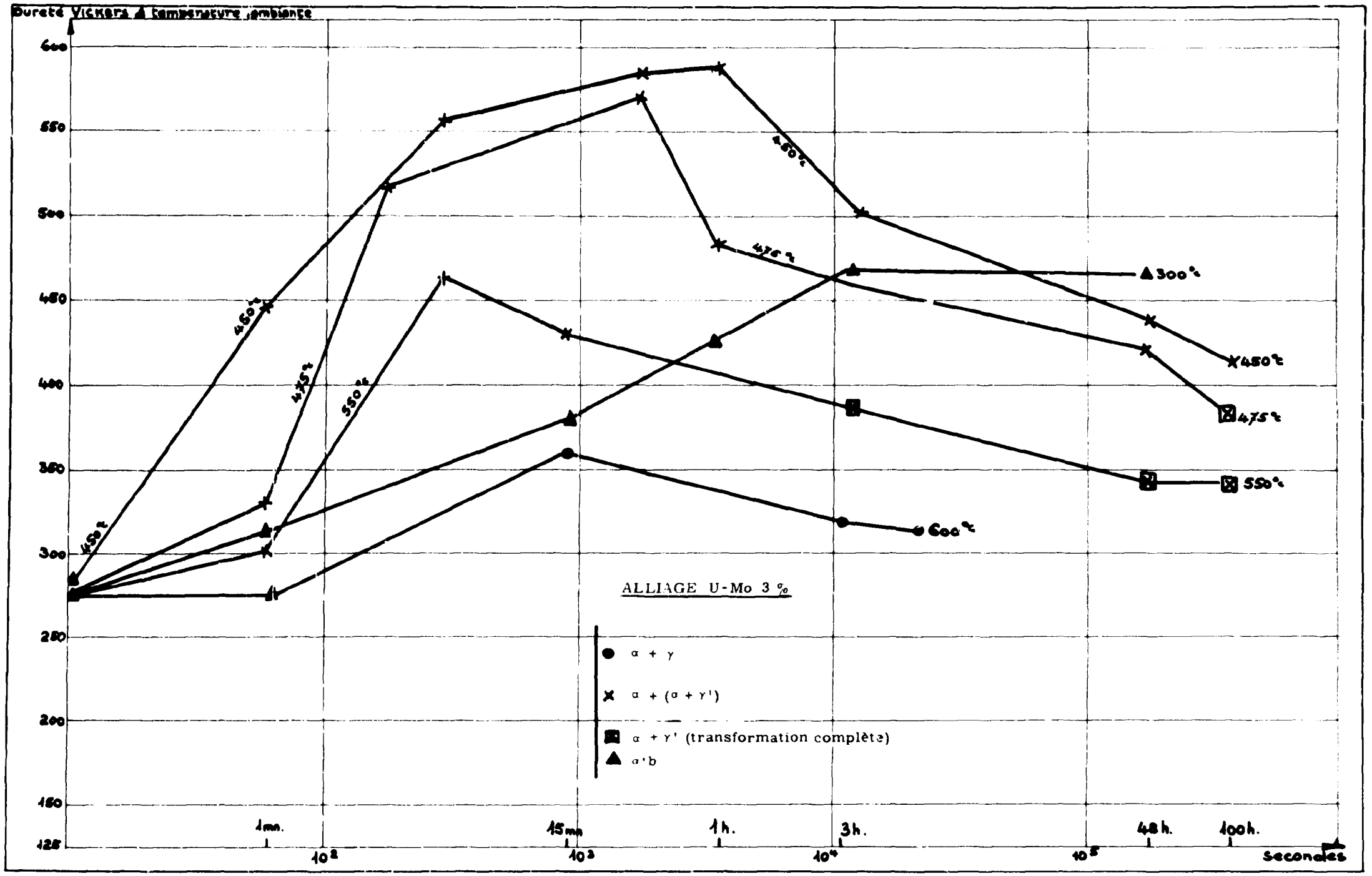

Dureté Vickers à température ambiante
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
125
450°c
475°c
550°c
450°c
475°c
300°c
450°c
475°c
550°c
600°c
ALLIAGE U-Mo 3 %
α + γ
α + (α + γ')
α + γ' (transformation complète)
α'b
1mn.
15mn
1h.
3h.
48h.
100h.
secondes

Fig. 19

Fig. 16 x 450

Fig. 17 x 450

U-Mo 3 % 950 °C 3 mn - Trempe à 640 °C 1 h - Trempe à l'huile.

Fig. 18 x 450

U-Mo 3 % 950 °C 3 mn - Trempe à 640 °C 6 h - Trempe à l'huile.

Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ - zone ($\alpha + \gamma$)

Fig. 16 et 17 : Examen en lumière normale.

Fig. 18 : Attaque oxydante, examen en lumière normale.

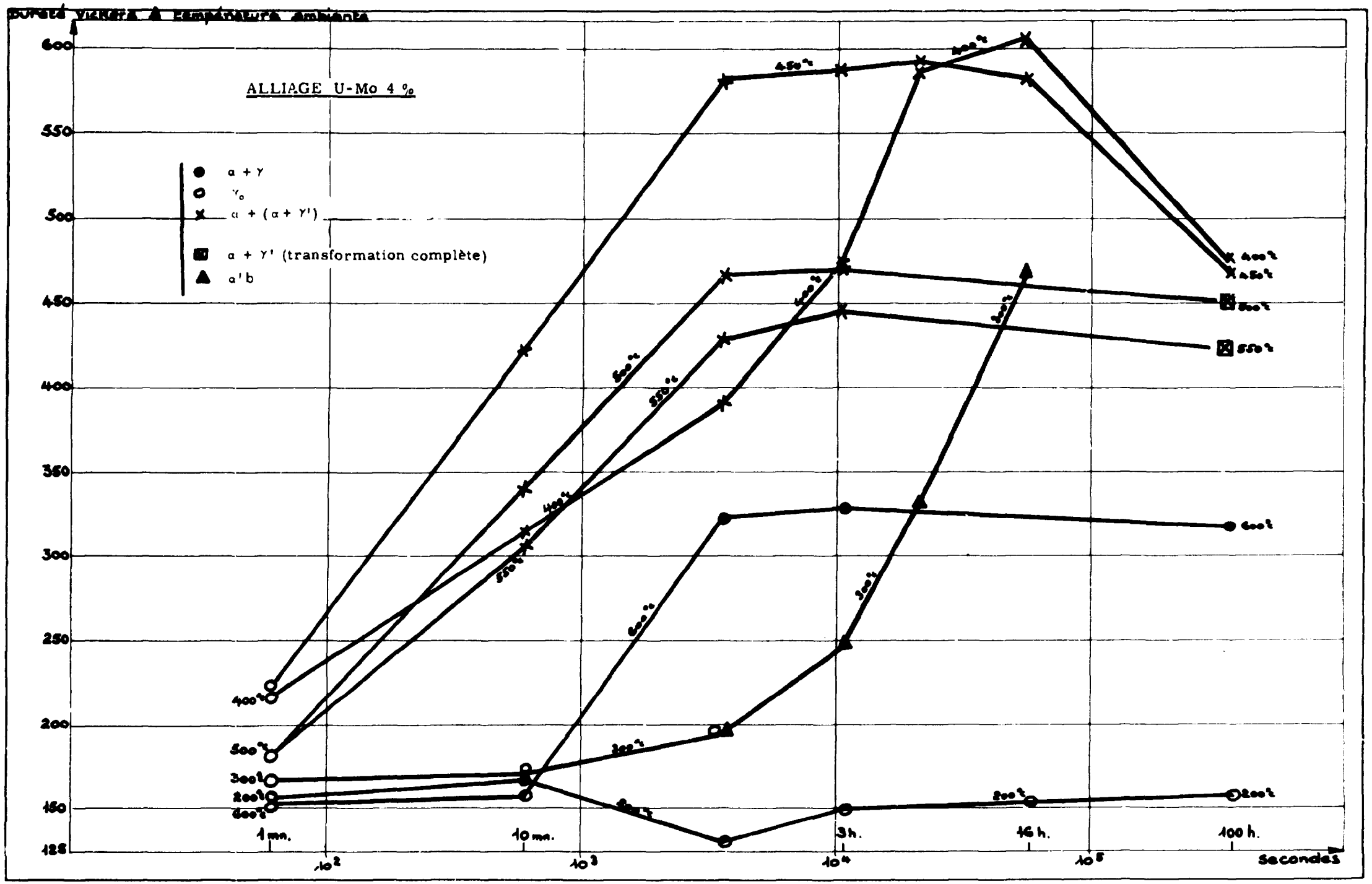

ALLIAGE U-Mo 4 %
α + γ
γ₀
α + (α + γ')
α + γ' (transformation complète)
α'b
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
125
1 mn.
10 mn.
3 h.
16 h.
100 h.
secondes

Fig. 20

Fig. 25 x 850
U-Mo 3 % 950 °C 3 mn - Trempe à 475 °C 3 h 1/2 - Trempe à l'huile.
Polissage au bain de Mott - Examen en lumière normale.

Décomposition perlitique partielle

durées croissantes de traitements isothermes correspondants pour les alliages à 3 % aux températures 550, 475 et 450 °C et pour les alliages à 4 % aux températures 550, 500, 450 et 400 °C. Sur les figures 19 et 20 sont portées les courbes de dureté comparées aux courbes obtenues pour ces mêmes alliages dans les zones de décomposition ($\alpha + \gamma$) et dans la zone de transformation martensitique.

Nous avons observé un accroissement considérable de la dureté, celle-ci est d'autant plus élevée que la température de transformation est plus basse dans la zone ($\alpha + \gamma'$) ; elle est de 570 dans le ca de l'alliage à 3 % décomposé à 450 °C et 610 dans le cas de l'alliage à 4 % décomposé à 400 °C.

La dureté est un peu moins élevée aux températures de 550-500 °C, le maximum est 475 pour les deux alliages. Sur les courbes, figure 26 et 27 sont portées les duretés en fonction de la température de traitement.

3/ Analyse radiocristallographique.

a - Chambre Seeman-Bohlin

Les diagrammes obtenus avec le rayonnement K_α du chrome ont été effectués sur des échantillons d'alliage à 3 % ayant subi des trempes isothermes à 475 °C pendant 1 mn, 30 mn et 100 h et à 550 °C pendant 200 heures.

Nous avons comparé ces diagrammes, d'une part avec le diagramme de référence de l'uranium contenant du monocarbure d'uranium et d'autre part avec ceux de l'alliage à 3 % traité dans la zone de transformation ($\alpha + \gamma$) (2 000 heures à 580 °C) afin d'avoir, à la fois la position des raies de diffraction de la phase α contenant peu de molybdène en solution : 0,2 % et celles de la phase γ contenant un pourcentage important de molybdène en solution.

- Les diagrammes effectués sur les échantillons traités pendant 1 mn et 30 mn à 475 °C montrent la présence de la phase α. Les raies de diffraction sont larges et diffuses, elles présentent de faibles différences de position par rapport à celles de l'uranium ordinaire. Les variations de distance interréticulaire ne dépassent pas 3.10^{-3} Å.

La comparaison avec les diagrammes effectués sur les alliages transformés à l'état ($\alpha + \gamma$) montre des différences de distances interréticulaires très faibles pour les raies de diffraction de la phase α. Par ailleurs on ne distingue plus que la raie (110) de la phase γ, très large et diffuse, au lieu des quatre raies caractéristiques présentes sur les diagrammes correspondant aux structures ($\alpha + \gamma$).

- Le diagramme effectué sur l'échantillon traité 100 h à 475 °C, montre la présence des raies de diffraction de la phase γ', de structure quadratique. Ces raies de diffraction apparaissent comme un dédoublement des raies (110) et (200) de la phase γ, les diagrammes sont présentés figure 28.

Le diagramme effectué sur un échantillon traité à 550 °C pendant 200 heures, donne des résultats tout à fait identiques à ceux obtenus sur l'échantillon traité à 475 °C pendant 100 h.

b - Diffractomètre à compteur

Nous avons observé l'évolution de la raie de diffraction (110) de la phase γ, ainsi que les positions des raies de diffraction (110) (021) (002) et (111) de la phase α. Les diagrammes ont été effectués sur des échantillons d'alliage à 3 % ayant subi des trempes isothermes de 950 °C à 475 °C pendant : 1 mn, 30 mn, 1 h, 3 h 30 mn, 48 h et 100 h.

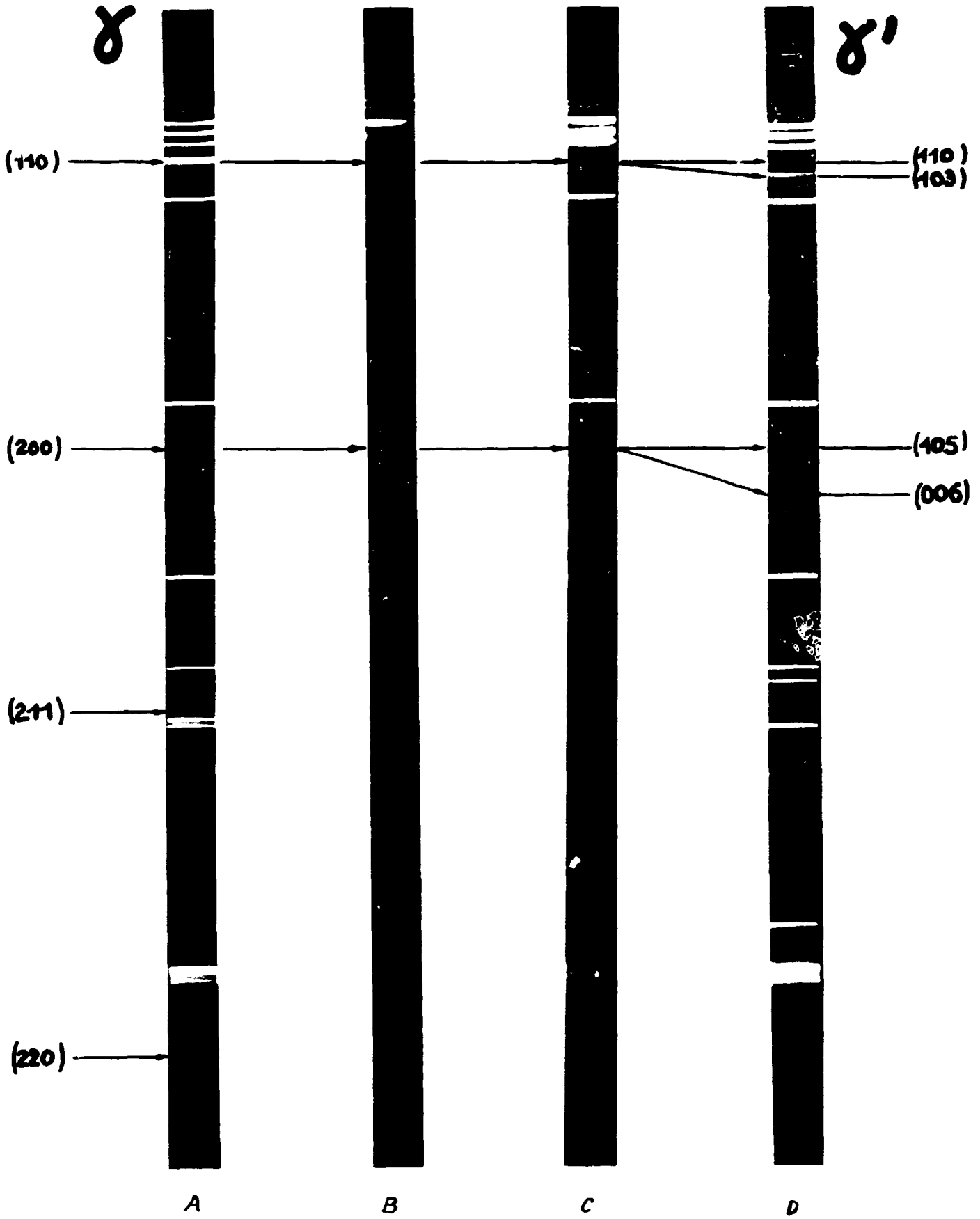


Fig. 21 - Alliage U-Mo 3 % (diagrammes effectués avec le rayonnement Kα du chrome λ = 2,2896 Å.
A - 580 °C, 2 000 h - décomposition (α + γ).
B - 950 °C, 5 mn - trempe à 475 °C, 1 mn phases α et γ.
C - 950 °C, 5 mn - trempe à 475 °C, 30 mn phases α et γ.
D - 950 °C, 5 mn - trempe à 475 °C, 100 h phases α et γ'.

Fig. 22 x 150
Trempe à 560 °C 5 mn. Examen en lumière polarisée.

Fig. 23 x 150
Trempe à 550 °C 15 mn. Examen en lumière polarisée.

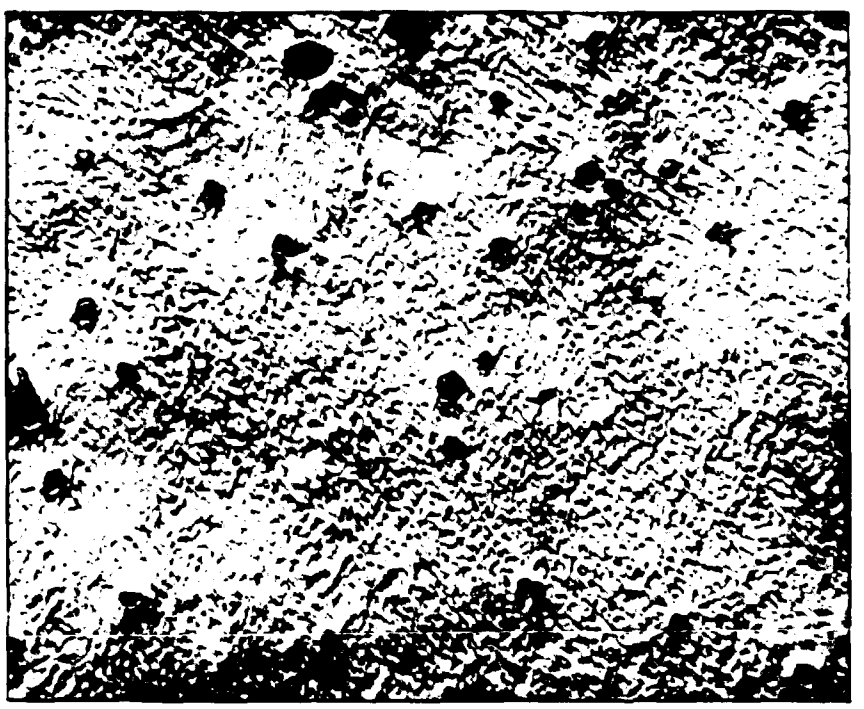


Fig. 24
Trempe à 475 °C 1 mn.
Examen avec objectif à contraste interférentiel.
Transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ (zone $\alpha + \gamma'$).
U-Mo 3 % - 950 °C 5 mn - Trempes à différentes températures suivies d'une trempe à l'huile.

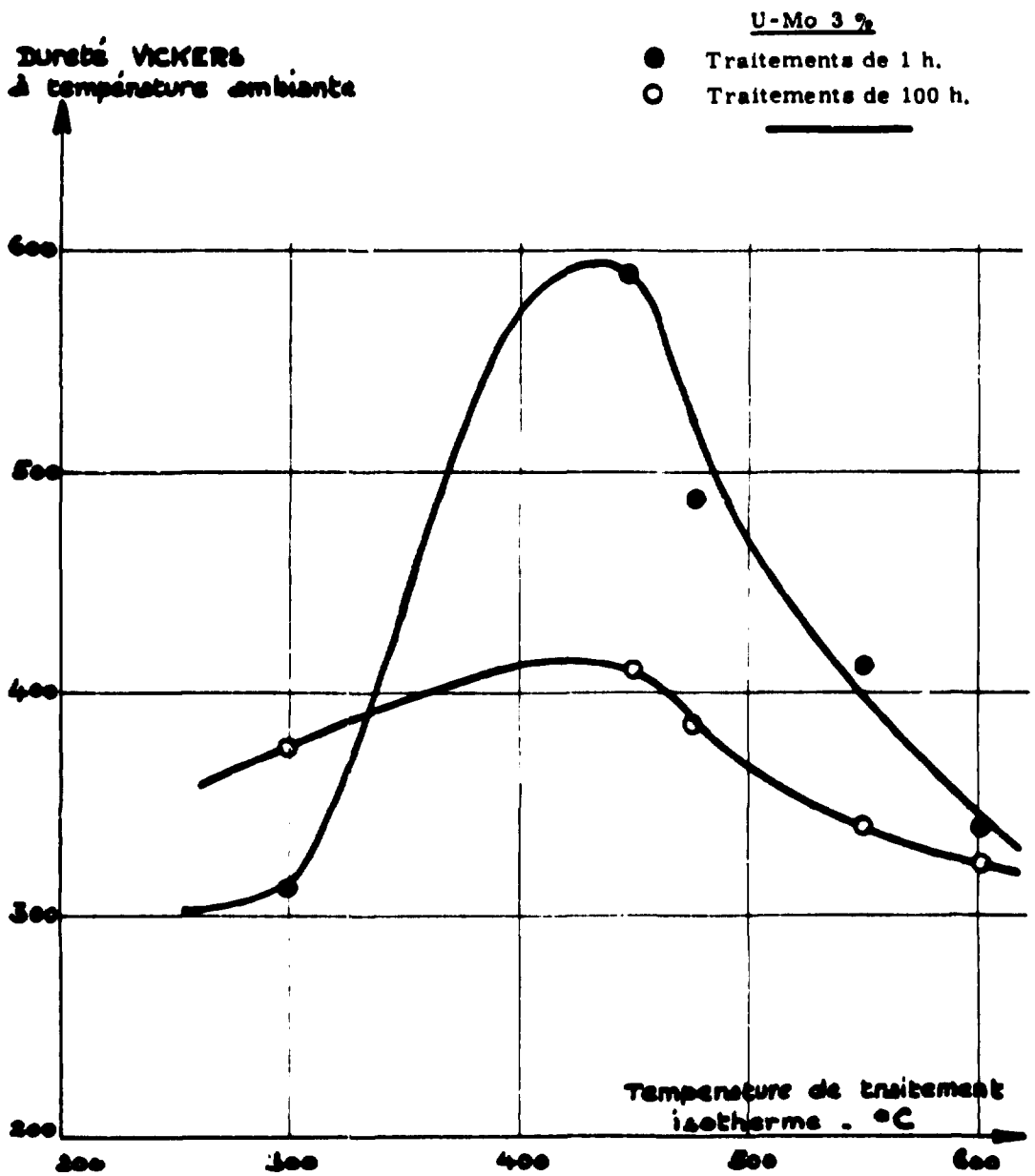

U-Mo 3 %
Traitements de 1 h.
Traitements de 100 h.
Dureté VICKERS
à température ambiante
600
500
400
300
200
Température de traitement
isotherme . °C
200
300
400
500
600

Fig. 26

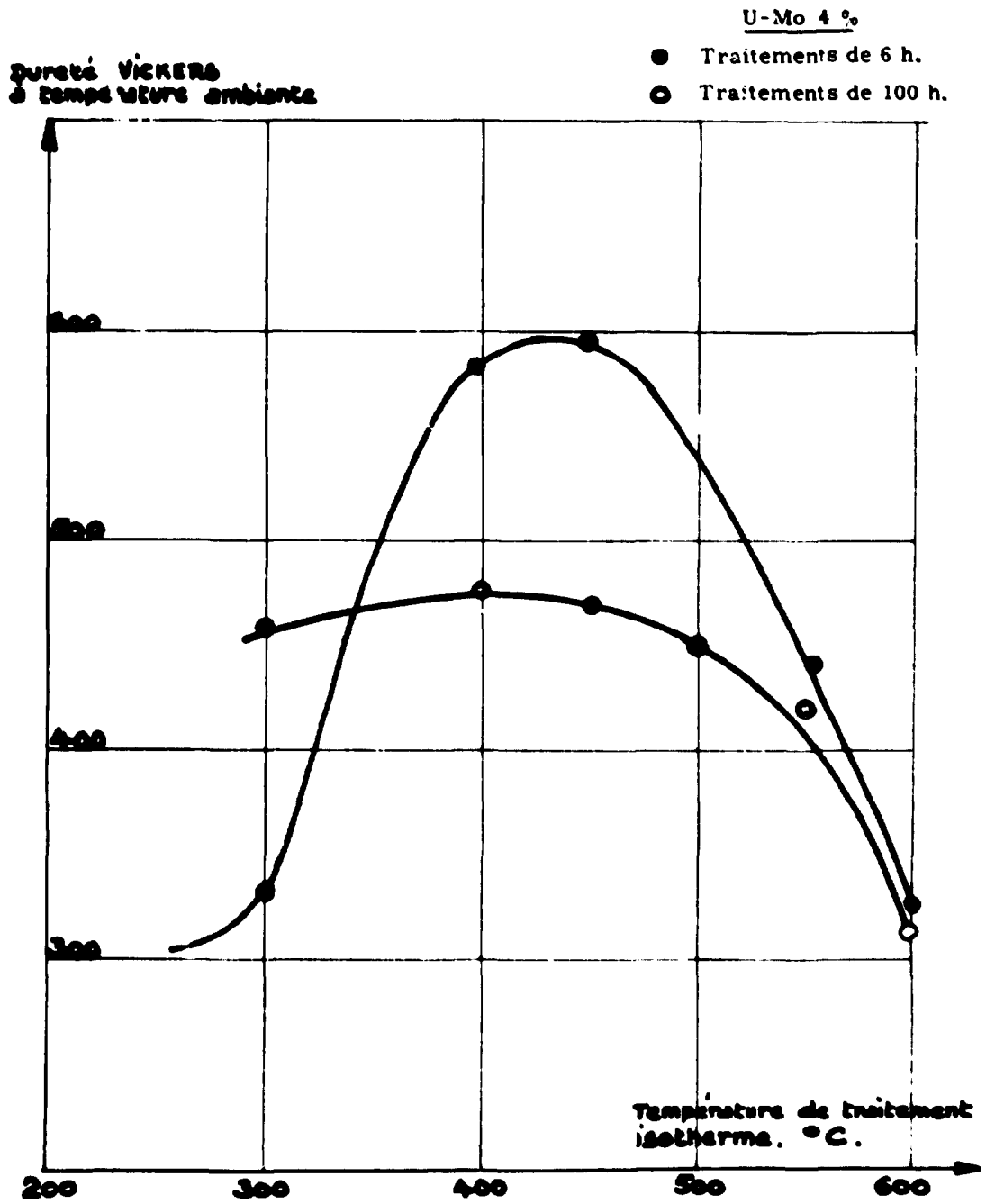

U-Mo 4 %
Traitements de 6 h.
Traitements de 100 h.
Dureté VICKERS
à température ambiante
600
500
400
300
Température de traitement
isotherme. °C.
200
300
400
500
600

Fig. 27

Le tableau V groupe les résultats et les diagrammes correspondants sont présentés figure 28.

Tableau V

Nature de la trempe isotherme après traitement à 950 °C 5 mn	Raies α Cu K_α		Raies γ ou γ' Cu K_α	
	d	hkl	d	hkl
475 °C - 1 mn	2,562 2,280	(110) (111)	1 raie très large max. à 2,473	
475 °C - 30 mn	2,562 2,520 2,479 2,285	(110) (021) (002) (111)	2,415	(110) γ
475 °C - 1 h	2,565 2,520 2,479 2,282	(110) (021) (002) (111)	2,390	(110) γ
475 °C - 3 h 30	2,565 2,520 2,479 2,280	(110) (021) (002) (111)	2,390	(110) γ
475 °C - 48 h	2,565 2,520 2,479 2,280	(110) (021) (002) (111)	2,415 2,366	(110) γ' (103) γ'
475 °C - 100 h	2,565 2,520 2,479 2,280	(110) (021) (002) (111)	2,415 2,366	(110) γ' (103) γ'

Nous constatons :

- Dès le début de la transformation isotherme : après 1 mn à 475 °C la présence de la raie (110) de la phase α, ainsi que celle d'une raie très large recouvrant les positions des raies (021) et (002) α et (110) γ.
- Après 30 mn, la raie (110) de la phase γ est bien séparée des trois raies de la phase α. Sa position indique que la solution solide γ a une teneur en molybdène de 9 à 10 %.
- Après 3 h 30 mn, la raie (110) γ a subi un déplacement indiquant une diminution de paramètre de la solution solide et ainsi un enrichissement en molybdène jusqu'à 15 %.
- Après 48 h, le dédoublement de la raie (110) γ est observable et après 100 h, il est très net et correspond aux deux raies caractéristiques de la phase γ'.

4/ Corrélation entre micrographie, rayons X et dureté

Nous constatons que la décomposition perlitique possède une dureté Vickers maximum de 475. Cette valeur n'est jamais dépassée pour les températures de traitements de 550 et 500 °C. Il en est tout autrement pour les températures situées juste au-dessus des points M_s : 450 - 400 °C pour l'alliage à 4 %, 475 - 450 °C pour l'alliage à 3 %.

Le maximum de dureté de 570 - 610, est atteint après des durées de traitements isothermes qui ne font apparaître ni la décomposition perlitique (par micrographie), ni la phase γ' (par diffraction des rayons X), ce maximum coïncide avec la présence de la phase α répartie sous forme de très fine précipitation dans la matrice γ.

La phase α est précipitée très rapidement au début de la transformation et se trouve en présence de la matrice γ qui n'est pas à l'équilibre.

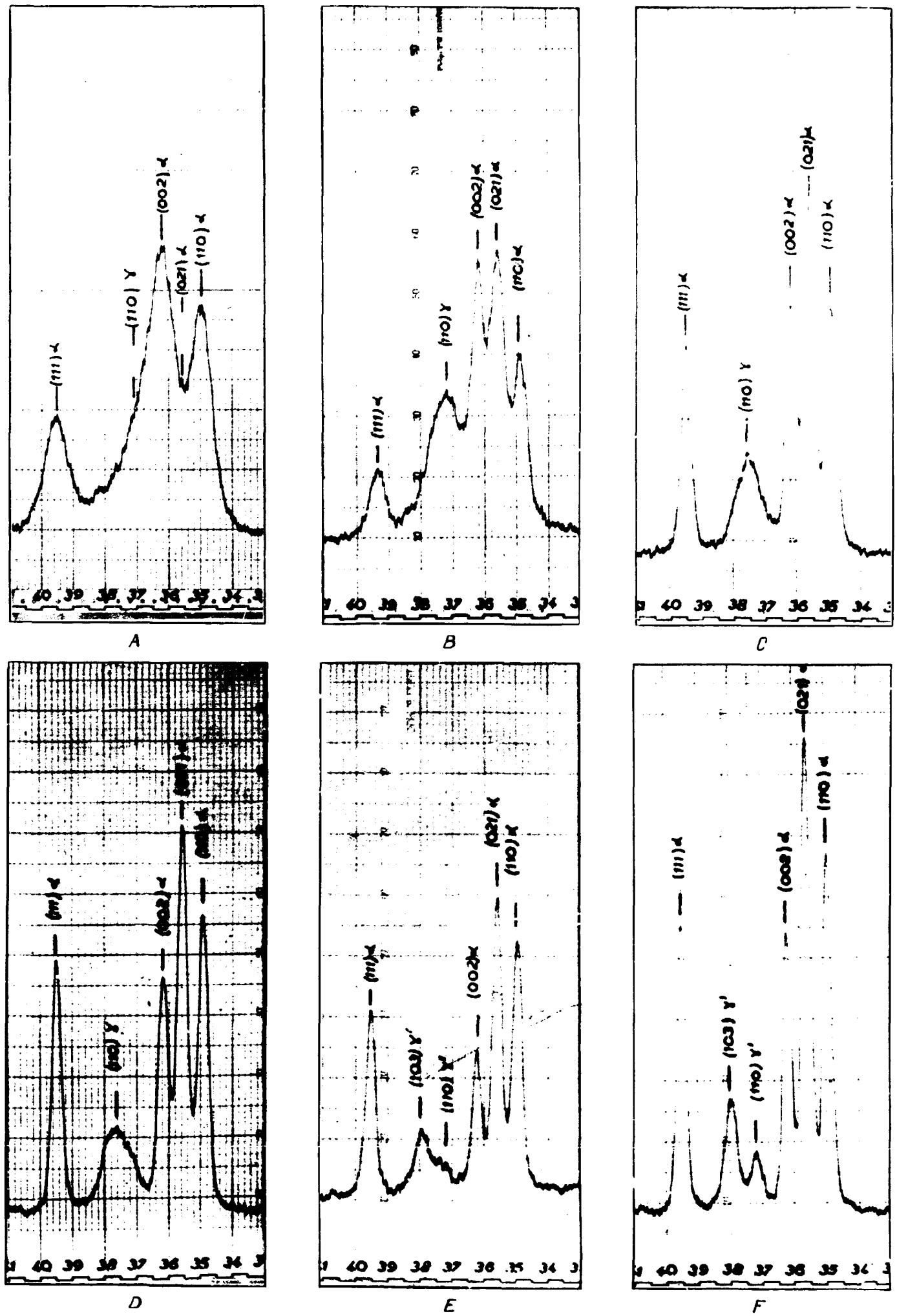


Fig. 28 - U-Mo - Trempes isothermes à partir de 950 °C (rayonnement K_α du cuivre λ = 1,5405 Å).
A - 475 °C 1 mn. B - 475 °C 30 mn. C - 475 °C 1 h.
D - 475 °C 3 h 1/2. E - 475 °C 48 h. F - 475 °C 100 h.

Lorsque la décomposition perlitique se développe, la dureté s'abaisse rapidement : par exemple, elle décroît de 570 à 480 dans le cas de l'alliage à 3 % après 1 h de traitement à 475 °C, pour cet alliage la proportion de phase perlitique est de 20 % environ.

Nous avons observé également des abaissements de dureté de 610 à 475 dans le cas de l'alliage à 4 % qui, après 100 h à 400 et 450 °C ne présente que 20 % environ de décomposition.

Les diagrammes de rayons X ont montré que la décomposition perlitique observée par micrographie est en premier lieu constituée par les phases α et γ (de 30 mn jusqu'à 48 h de traitement à 475 °C), après 48 h la solution solide γ a atteint la concentration suffisante pour donner la phase ordonnée γ' et lorsque la durée de traitement croît de 48 h jusqu'à 100 h, la réaction d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$ se poursuit lentement et n'apporte plus aucun changement à l'aspect micrographique.

Nous avons effectué les tracés des courbes TTT et nous constatons que la période d'incubation est très courte : 10 s pour les alliages à 2 %, inférieure à 1 mn pour les alliages à 3 % et environ 5 mn pour les alliages à 4 %. Les vitesses de transformation sont d'autant plus faibles que la teneur en molybdène est plus élevée.

Le nez des courbes en C est ainsi situé à 525 °C pour l'alliage à 2 % et 500 °C pour les alliages à 3 et 4 % en poids de Mo.

Les figures 29, 30 et 31 montrent les courbes TTT de ces trois alliages.

C - Transformation $\gamma \longrightarrow \alpha'_b$

a/ Phase α'_b

1/ Aspect micrographique

Dans la zone de température inférieure à celle où prend place la transformation $\gamma \longrightarrow (\alpha + \gamma')$, la phase γ donne naissance à une microstructure constituée par des bandes parallèles bien définies ou par des bandes non continues constituant un quadrillage à l'intérieur d'un même grain γ. Les figures 32, 33 et 34 montrent les aspects caractéristiques, le premier étant plus particulièrement observé sur l'alliage à 2 % et les deux suivants sur les alliages à 3 et 4 %. Chacune des bandes est formée de très fines lamelles parallèles rectilignes, présentant une même orientation. Cet aspect micrographique est comparable à celui des alliages indium-thallium.

La microstructure n'est pas mise en évidence par examen en lumière polarisée car les désorientations entre bandes parallèles sont très faibles et il est nécessaire d'effectuer une attaque oxydante.

Nous avons désigné cette structure : α'_b (ou structure en bandes). Elle est produite par un mécanisme de cisaillement, par trempe isotherme au-dessous des points M_s respectifs ainsi que par toute trempe finale sur un alliage non complètement transformé par germination et croissance dans la zone $(\alpha + \gamma)$.

Les températures M_s sont :

475/500 °C pour l'alliage à 2 % ;
425/450 °C " " " 3 % ;
375/400 °C " " " 4 %.

Pour les alliages à 2 et 3 % en poids de Mo la transformation martensitique est indépendante de la durée de traitement isotherme. Dans le seul cas de l'alliage à 4 %, la phase α'_b n'est décelée qu'après des durées de trempes étagées de 30 mn à 350 °C et 60 mn à 375 °C, la transformation martensitique est isotherme, avec une période d'incubation d'environ 30 mn.

Cette particularité de l'alliage à 4 % est liée à la présence d'une phase intermédiaire formée par trempe directe et par trempes étagées de durée inférieure au début de chacune des deux transformations. Cette phase a été observée sur les alliages à 5 % en poids de Mo également. Elle présente un aspect micrographique voisin de celui de la phase γ avec cependant une faible anisotropie. Nous l'avons nommée γ_o, par analogie avec une désignation de Harding et Waldron, concernant une phase comparable décelée dans des alliages uranium-titane (42).

2/ Mesures de dureté

La structure en bandes possède après trempe directe une dureté Vickers allant de 275 à 350. Cette dureté augmente avec la durée du traitement isotherme et atteint la valeur maximum de 480.

3/ Analyse radiocristallographique

Les essais ont été effectués avec le rayonnement K_α du chrome sur l'alliage à 3 % en poids, ayant subi des trempes directes de 950 °C, en bain d'huile ou d'eau, ou des trempes étagées à 550, 500, 475 °C pendant 10 s, c'est-à-dire pour des durées de palier inférieures à la période d'incubation à la même température.

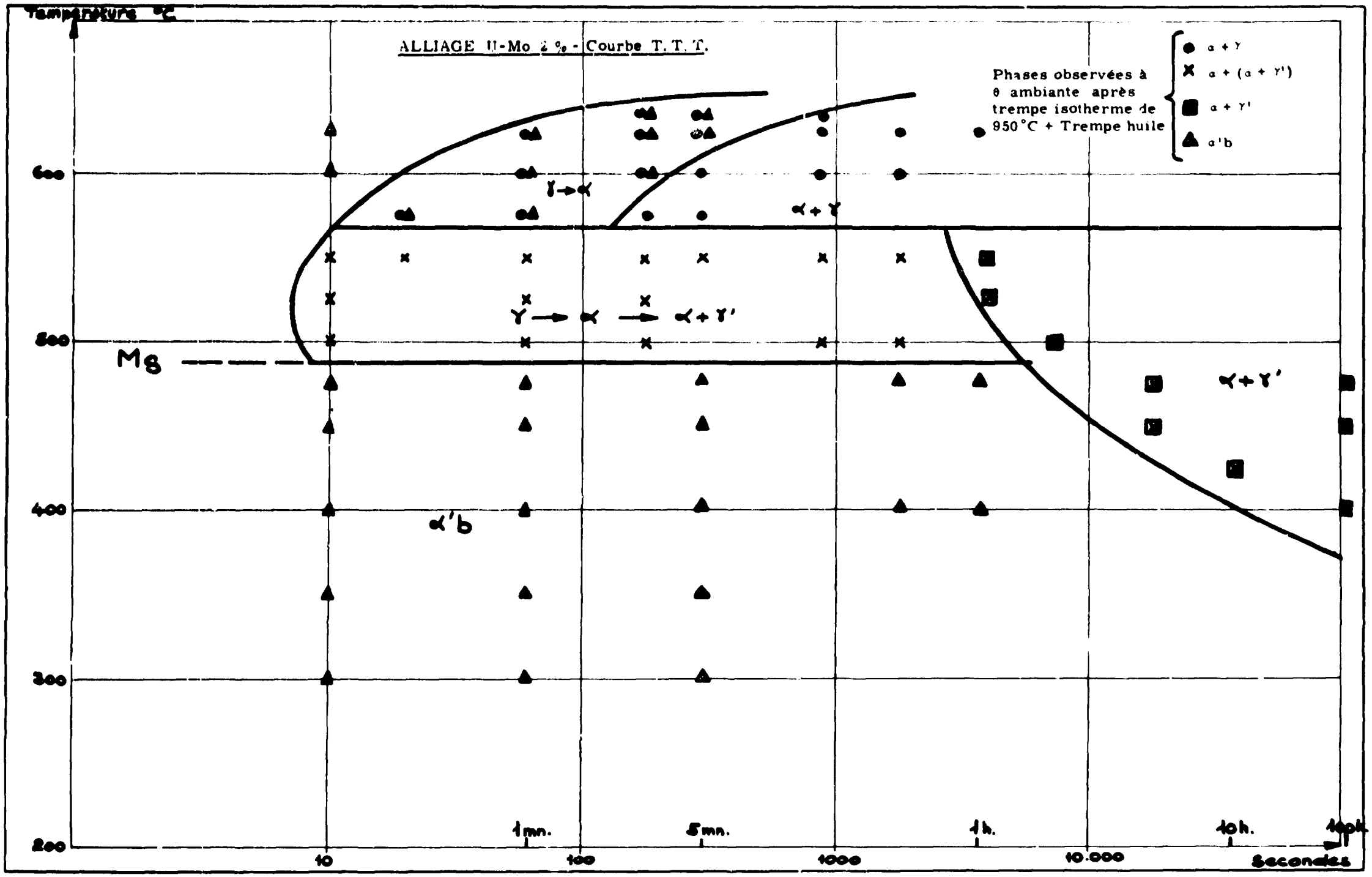

Température °C
ALLIAGE U-Mo 2 % - Courbe T.T.T.
Phases observées à θ ambiante après trempe isotherme de 950 °C + Trempe huile
α + γ
α + (α + γ')
α + γ'
α'b
γ→α
α + γ
γ → α → α + γ'
Ms
α + γ'
α'b
600
500
400
300
200
1mn.
5mn.
1h.
10h.
10
100
1000
10.000
Secondes

Fig. 29

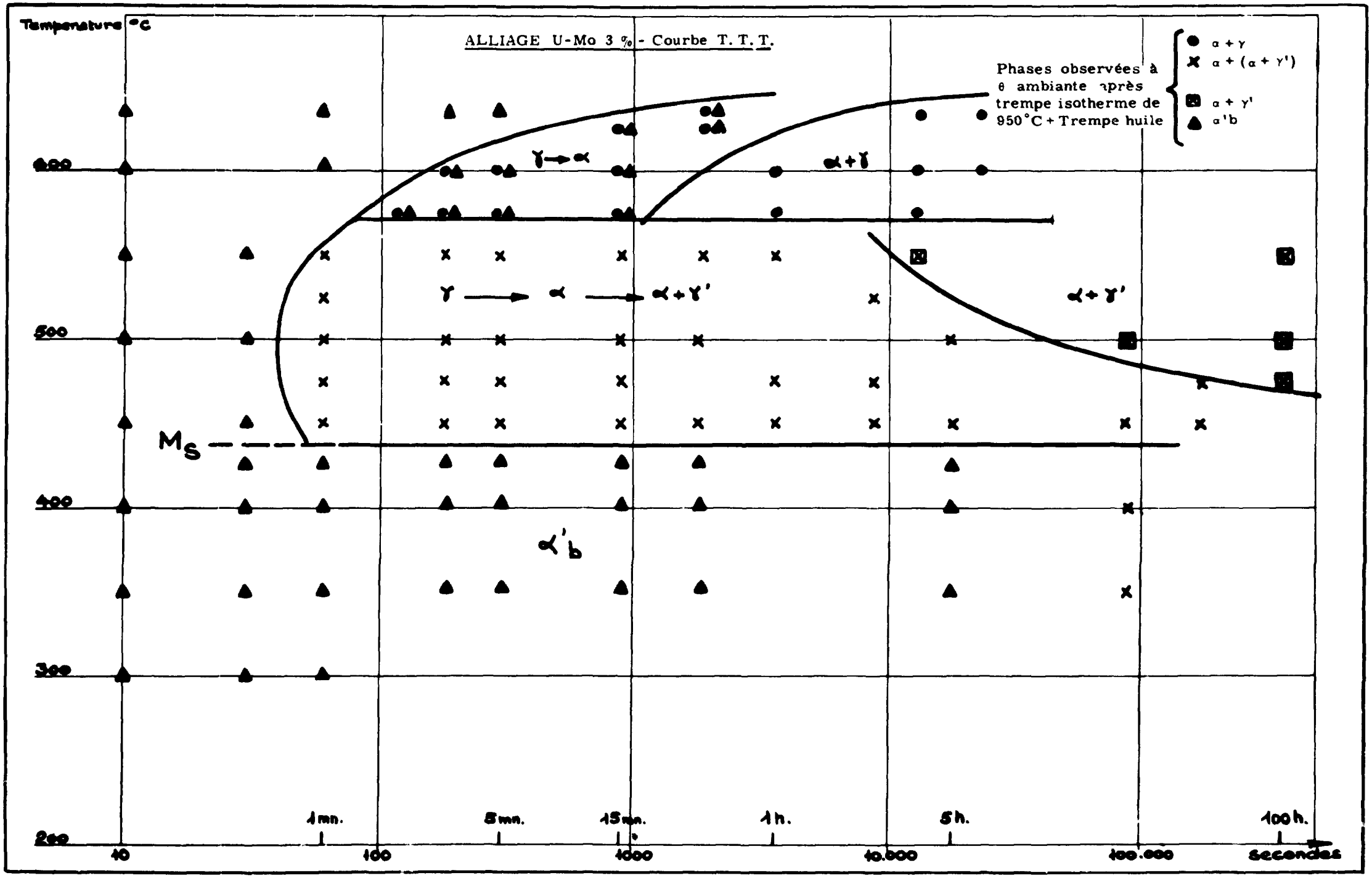

Temperature °C
ALLIAGE U-Mo 3 % - Courbe T. T. T.
Phases observées à θ ambiante après trempe isotherme de 950°C + Trempe huile
α + γ
α + (α + γ')
α + γ'
α'b
γ → α
α + γ
γ → α → α + γ'
α + γ'
Ms
α'b
400
500
400
300
200
1mn.
5mn.
15mn.
1h.
5h.
100h.
10
100
1000
10.000
100.000
secondes

Fig. 30

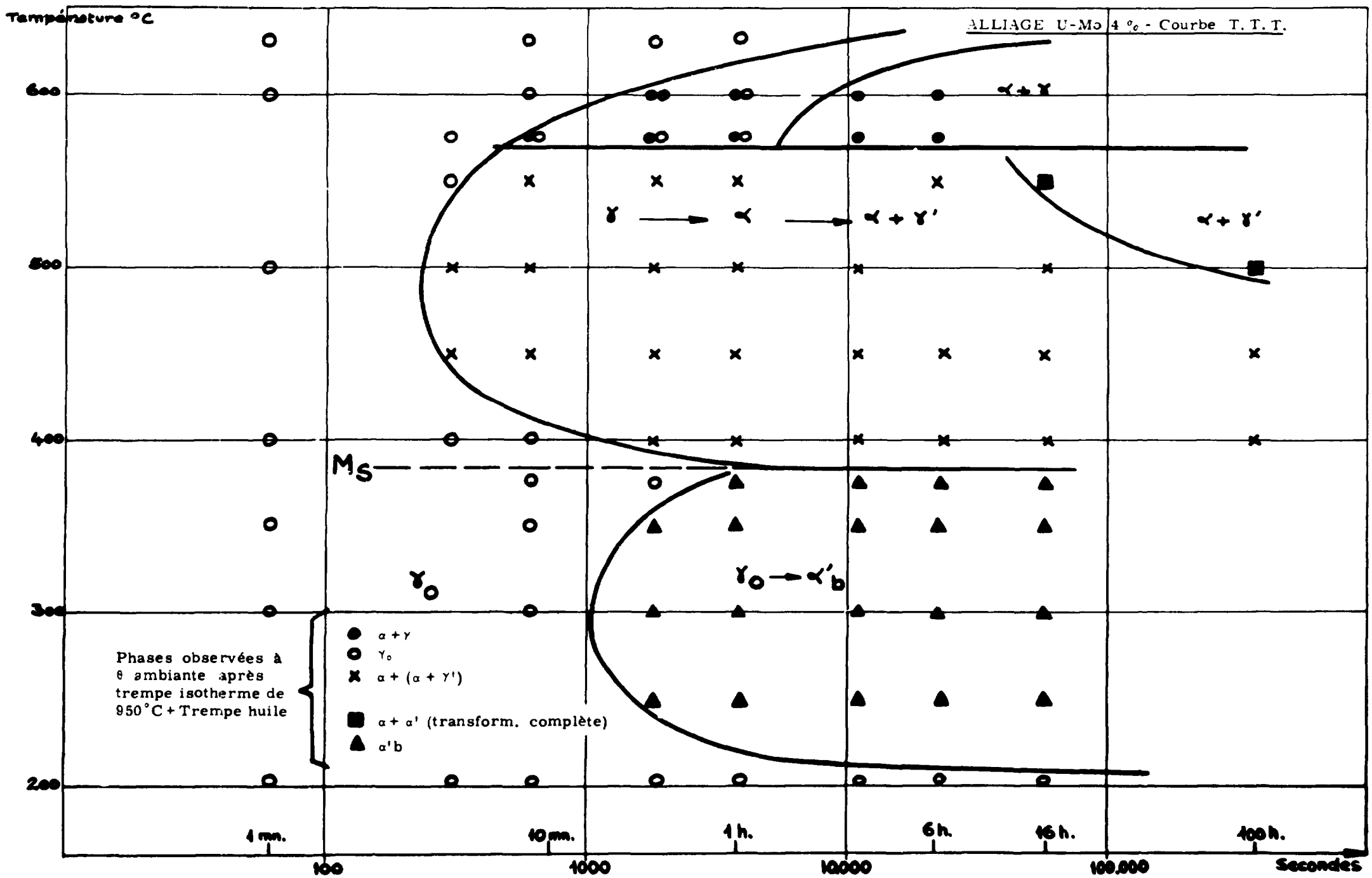

ALLIAGE U-Mo 4 % - Courbe T.T.T.
Température °C
600
500
400
300
200
α + γ
γ → α → α + γ'
α + γ'
Ms
γo
γo → α'b
Phases observées à θ ambiante après trempe isotherme de 950°C + Trempe huile
α + γ
γo
α + (α + γ')
α + α' (transform. complète)
α'b
1 mn.
10 mn.
1 h.
6 h.
16 h.
100 h.
100
1000
10000
100.000
Secondes

Fig. 31

Fig. 32 x 450
U-Mo 2 % 950 °C 5 mn. Trempe à l'eau.

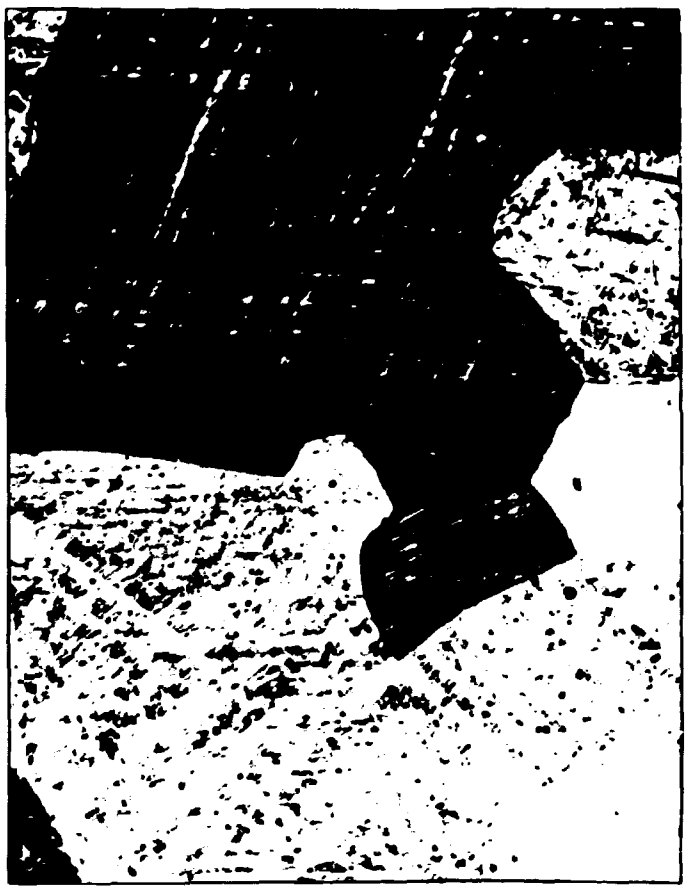


Fig. 33 x 150
U-Mo 3 % 950 °C 5 mn. Trempe à l'huile.

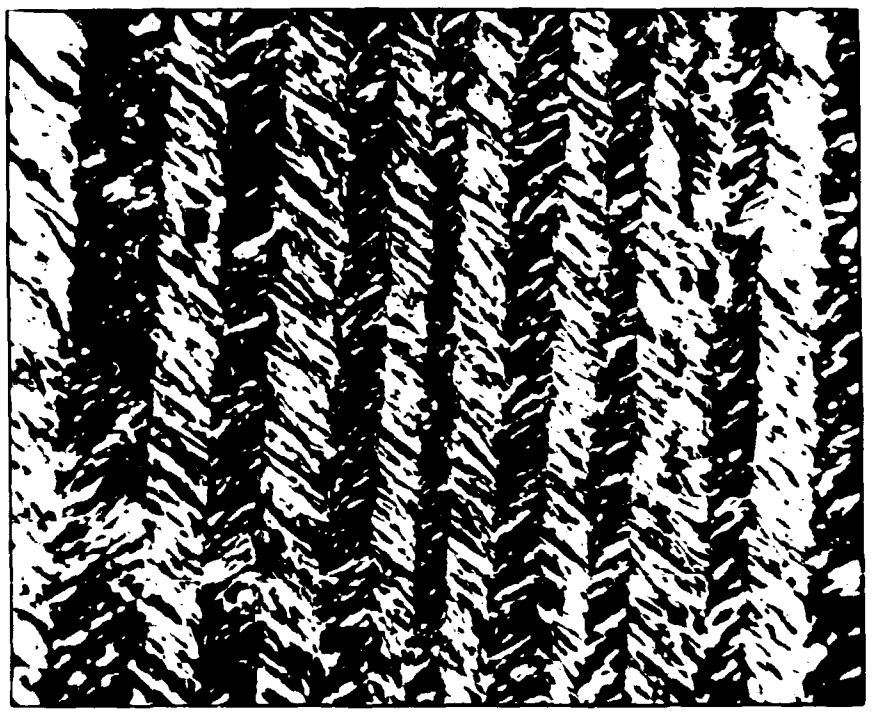


Fig. 34 x 350
U-Mo 3 % 950 °C - Trempe à l'huile.
Phase α'_b - Polissage au bain de Mott et attaque oxydante.

Les diagrammes ont été comparés au diagramme de référence de l'uranium contenant 500 ppm de carbone, et à ceux de l'alliage à 3 %, traité dans la zone ($\alpha + \gamma$), (580 °C pendant 2 000 heures). Pour les diagrammes correspondant à U_α et à ($\alpha + \gamma$) les différences de distances interréticulaires de la phase α sont très faibles. Les deux raies (220) et (311) du monocarbure sont décelées systématiquement sur tous les diagrammes, (la raie (200) étant masquée par la raie (002) de la phase α).

Lorsque les alliages présentent la structure en bandes α'_b, nous observons la présence d'une série de raies de diffraction dont certaines sont très diffuses. En leur donnant les indices des raies de la phase α nous pouvons constater :

- les déplacements très importants des positions des raies de diffraction (040) (042) et (021) qui sont des raies de moyenne ou forte intensité de U_α ;
- le dédoublement très net, des raies de diffraction (110) (111) (131) et l'élargissement de la raie (112) qui sont des raies de forte intensité de U_α .
- la disparition de la raie (041).

Les diagrammes de U_α et de α'_b sont présentés figure 35.

Nous avons établi les distances interréticulaires (tableau VI) ce qui nous a permis le calcul d'une structure monoclinique (43) dont les paramètres sont présentés ci-dessous en comparaison de ceux de la phase α orthorhombique (13).

Paramètres à la température ambiante	
Phase α'_b	Phase α
monoclinique	orthorhombique
a = 2,858 Å b = 5,778 Å c = 4,957 Å β = 91° (entre a et b)	a = 2,858 Å b = 5,877 Å c = 4,955 Å

Tableau VI

hkl	Distance interréticulaire expérimentale	Intensité relative	Distance interréticulaire calculée	Δd
020	2,896 Å	f	2,889 Å	7.10^{-3} Å
$\bar{1}10$	2,576	TF	2,576	10^{-3}
110	2,545	TF	2,545	10^{-3}
021	2,497	TTF	2,496	1.10^{-3}
002	2,477	TTF	2,479	2.10^{-3}
$\bar{1}11$	2,291	M	2,291	10^{-3}
111	2,262	M	2,262	10^{-3}
022	1,881	f	1,881	10^{-3}
$\bar{1}12$	bord diffus	f	1,788	
112	1,775	F	1,776	1.10^{-3}
$\bar{1}30$	1,611	TTF	1,611	10^{-3}
130	non décelée		1,584	
$\bar{1}31$	1,534	M	1,532	2.10^{-3}
131	1,510	M	1,509	1.10^{-3}
040	1,445	f	1,445	10^{-3}
023	1,435	F	1,434	1.10^{-3}
200	1,429	F	1,430	1.10^{-3}
$\bar{1}13$			1,388 { 1,392	
041	1,388	Tf large	1,387	10^{-3}
113			1,386	
$\bar{1}32$	1,349	TTf	1,351	2.10^{-3}
132			1,335	
042	1,248	M	1,248	10^{-3}
$\bar{2}21$			1,240 { 1,245	
004			1,239	
202	1,239	M	1,239	1.10^{-3}
221			1,237	

Alliage U-Mo 3 % - Phase α'_b

Nous constatons une contraction du paramètre b de 0,1 Å soit 1,7 % et aucune variation appréciable des paramètres a et c.

Le calcul a permis de prévoir des dédoublements qui n'ont pas été mis en évidence sur les diagrammes : raies (112) (130) (221) α.

Nous observons que la raie (112) est considérablement élargie et que son intensité maximum n'est pas située dans la partie centrale, la position calculée du dédoublement se trouve dans la partie diffuse. Les raies (130) (113) (132) sont des raies de très faibles intensités, larges et diffuses et nous n'avons pas observé leur dédoublement.

La raie (041) n'est pas décelée sur les diagrammes, le calcul montre qu'elle se trouve superposée à la raie (113).

Les diagrammes obtenus avec le diffractomètre à compteur montrent, en particulier, les différences observées entre les positions des raies de diffraction du triplet de l'uranium et celles de la phase α'_b (fig. 36).

- Dédoublement de la raie (110) et superposition des deux raies (021) et (002).

b/ Phase γ_o

1/ Examens micrographiques

Cette phase observée sur les alliages 4 et 5 % en poids de Mo présente les contours polygonaux des gros grains de la phase γ, cependant, il est possible de constater par examen en lumière polarisée une très faible anisotropie. Des déformations importantes à l'intérieur des grains sont décelées par examen micrographique après oxydation (fig. 37, et 38).

2/ Mesures de dureté

Les mesures de dureté Vickers indiquent des valeurs extrêmement faibles : 160 à 200, très voisines des valeurs obtenues sur les solutions solides γ métastables conservées par trempe pour les alliages de teneur supérieure à 5,4 % en poids de Mo (fig. 20).

3/ Diffraction des rayons X

L'examen de la structure aux rayons X montre une première raie très large recouvrant tous les emplacements des raies de diffraction (110) (021)(002) de la phase α, et de la raie (110) de la phase γ ; deux ou trois autres raies, également très larges et de faible intensité, sont décelées sur certains des diagrammes à des positions voisines de celles des raies de U_γ. Le réseau paraît très perturbé (fig. 36).

c/ Evolution des structures γ_o et α'_b

Nous avons observé que la phase γ_o présente une très grande stabilité, dans un domaine de température situé au-dessous de 225 °C. Par exemple, un traitement de 100 h à 200 °C n'apporte aucune évolution micrographique et aucun changement de dureté.

Aux températures de 250 - 300 °C, on observe au contraire des différences de structure très importantes. Indépendamment des trempes isothermes effectuées pour le tracé de la courbe TTT, montrant que la transformation martensitique est isotherme, nous avons effectué des traitements thermiques sur des échantillons d'alliages à 4 % présentant la microstructure et la dureté de la phase γ_o (obtenue après trempe à l'huile à partir de 950 °C).

Après traitements à 250 °C ou 350 °C pendant 5 h nous avons décelé par examen micrographique, la structure en bandes quadrillées et constaté une augmentation de la dureté de 180 à 450.

Ceci permet de donner l'interprétation suivant laquelle pour l'alliage à 4 % la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha'_b$ s'effectue par un passage intermédiaire par la phase γ_o : $\gamma \longrightarrow \gamma_o \longrightarrow \alpha'_b$.

Nous avons examiné par ailleurs l'évolution de la phase α'_b obtenue avec un alliage à 3 % de Mo.

Après des recuits isothermes au-dessous de la température M_s, α'_b montre une augmentation progressive de dureté.

Des diagrammes de rayons X ont été effectués sur des échantillons ayant subi des recuits de 5 h à 300 °C ; on observe une diminution de la différence des distances interréticulaires des raies de diffraction (111) et ($\bar{1}$11) ainsi que (131) et ($\bar{1}$31).

Ceci correspond à une diminution de l'angle β de la structure monoclinique et à une tendance à un retour au système orthorhombique.

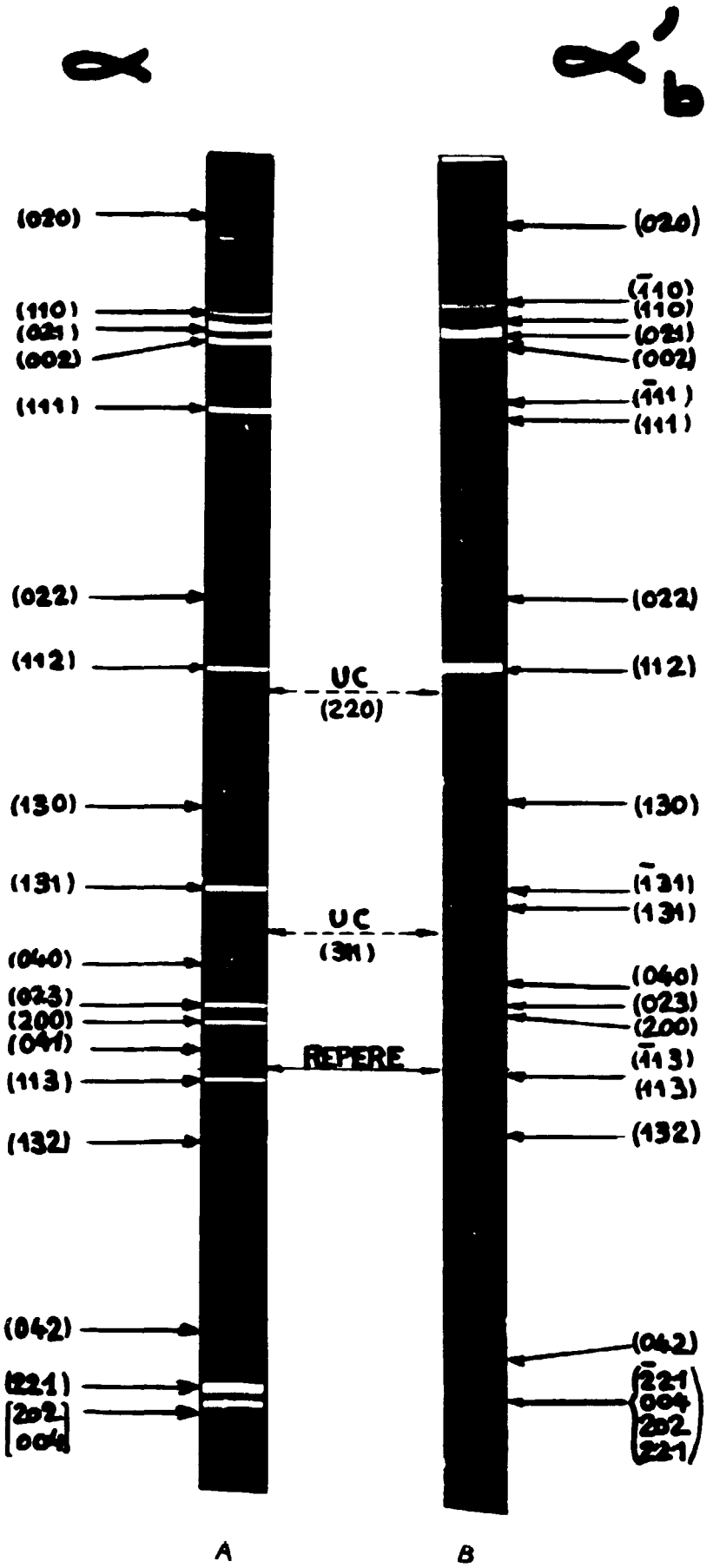


Fig. 35 - (diagrammes effectués avec le rayonnement K_α du chrome : λ = 2, 2896 Å)
A - Uranium non allié contenant UC.
B - Phase α'_b - Alliage U-Mo 3 % - 950°C, 5 mn - Trempe à l'huile.

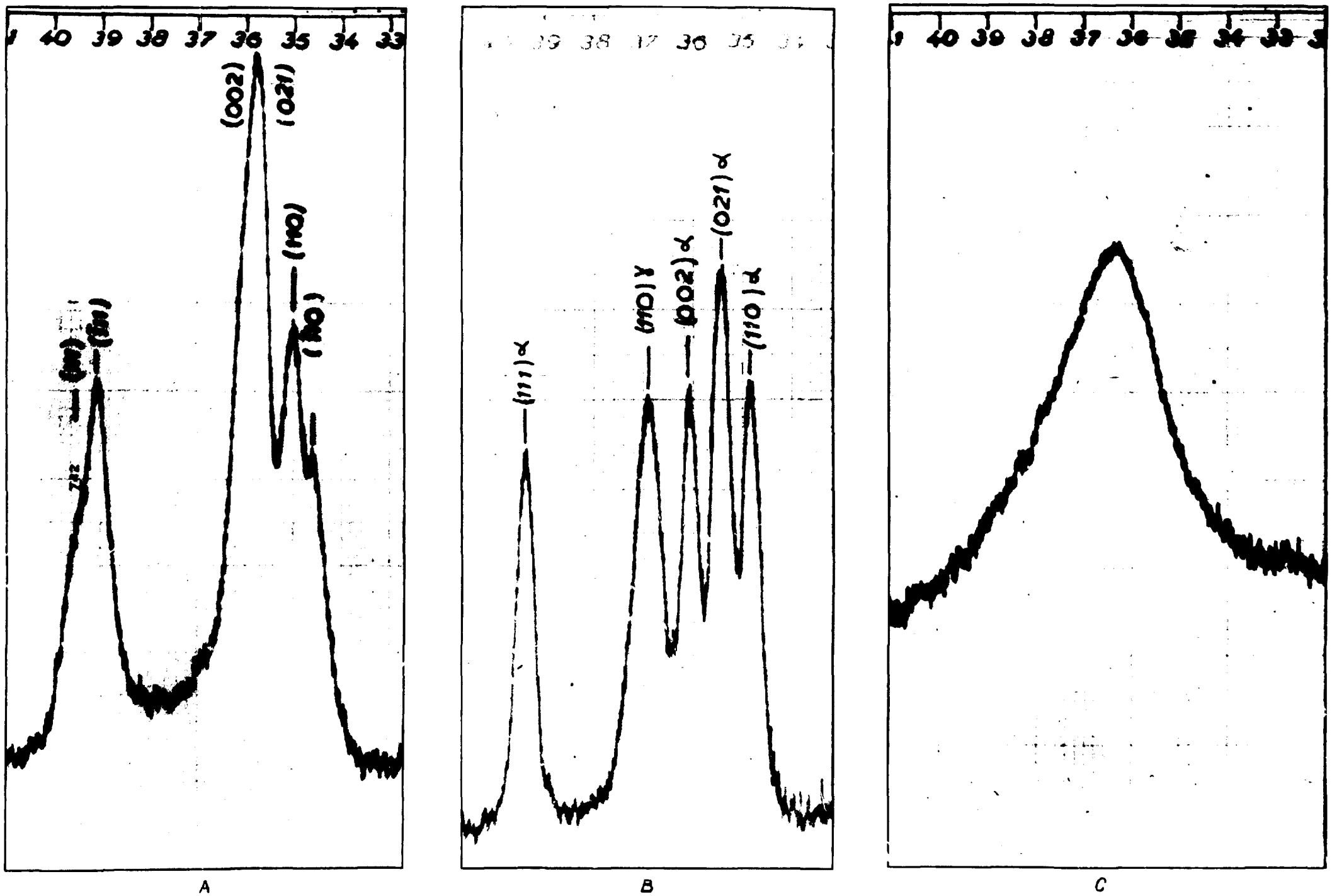


Fig. 36 - (Rayonnement K_α du cuivre λ = 1,5405 Å).
A - Phase α'_b : U-Mo 3 %-950 °C-5 mn-Trempe à l'huile.
B - Phases α et γ : U-Mo 3 %-950 °C-5 mn-Trempe à 600 °C-1 h.
C - Phase γ_0 : U-Mo 4 %-950 °C-5 mn-Trempe à l'huile.

Fig. 37 x 150

Phase γ_0. U-Mo 4 % - 950 °C - Trempe à l'huile. Attaque oxydante - Examen en lumière normale.

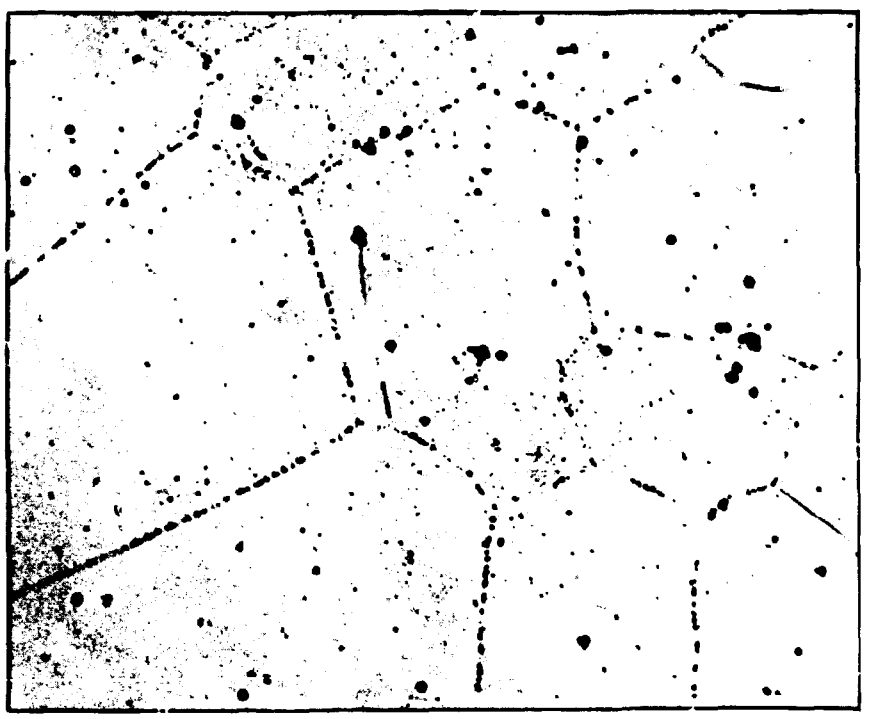


Fig. 38 x 450

Phase γ. U-Mo 10 % - 950 °C - 20 h - Trempe à l'huile - Examen en lumière normale.

Fig. 39 x 150
U-Mo 4 % - 950 °C - 5 mn - trempe à 300 °C 200 h. Trempe huile.
Polissage au bain de Mott et attaque oxydante
Examen en lumière normale.
Décomposition ($\alpha + \gamma'$).

Des recuits prolongés jusqu'à 200 heures font apparaître la décomposition de la structure en bandes quadrillées en une décomposition perlitique ($\alpha + \gamma'$) débutant au voisinage des anciens joints de grains γ et présentant un aspect particulier de rosaces autour des impuretés. Cette décomposition a le même aspect micrographique qu'au-dessus des températures M_s (fig. 39).

VI - DISCUSSION.

Nous avons réuni dans le tableau VII les différentes transformations observées.

Nous comparerons nos résultats avec ceux publiés dans la littératture relative aux alliages uranium-molybdène de plus fortes teneurs et aux autres alliages d'uranium. Cette comparaison portera plus particulièrement, sur la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$ et sur les transformations martensitiques.

1) Variation des points M_s avec la concentration en molybdène

La figure 40 montre une courbe donnant la variation de la température M_s en fonction de la concentration en molybdène.

Tableau VII

Alliage % Mo	Transformation par germination et croissance	Transformation par cisaillement	M_s
0, 5	$\beta \longrightarrow \alpha + \gamma$	$\beta \longrightarrow \alpha''$	360 °C
1	$\beta \longrightarrow \alpha + \gamma$ $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$	$\beta \longrightarrow \alpha''$ $\gamma \longrightarrow \alpha'$	350 °C 530 °C
2	$\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$ $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$	$\gamma \longrightarrow \alpha'_2$	475-500 °C
3	$\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$ $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$	$\gamma \longrightarrow \alpha'_2$	425-450 °C
4	$\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$ $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$	$\gamma \longrightarrow \alpha'_2$	375-400 °C
	Transformation non classée : $\gamma \longrightarrow \gamma_2$		

Nous constatons un abaissement des points M_s correspondant aux transformations $\gamma \longrightarrow \alpha$ et α'_2 lorsque la concentration en molybdène augmente - ce phénomène a été observé très fréquemment sur les aciers lorsque la teneur en éléments d'addition croît -. Il en est de même pour la transformation $\beta \longrightarrow \alpha''$.

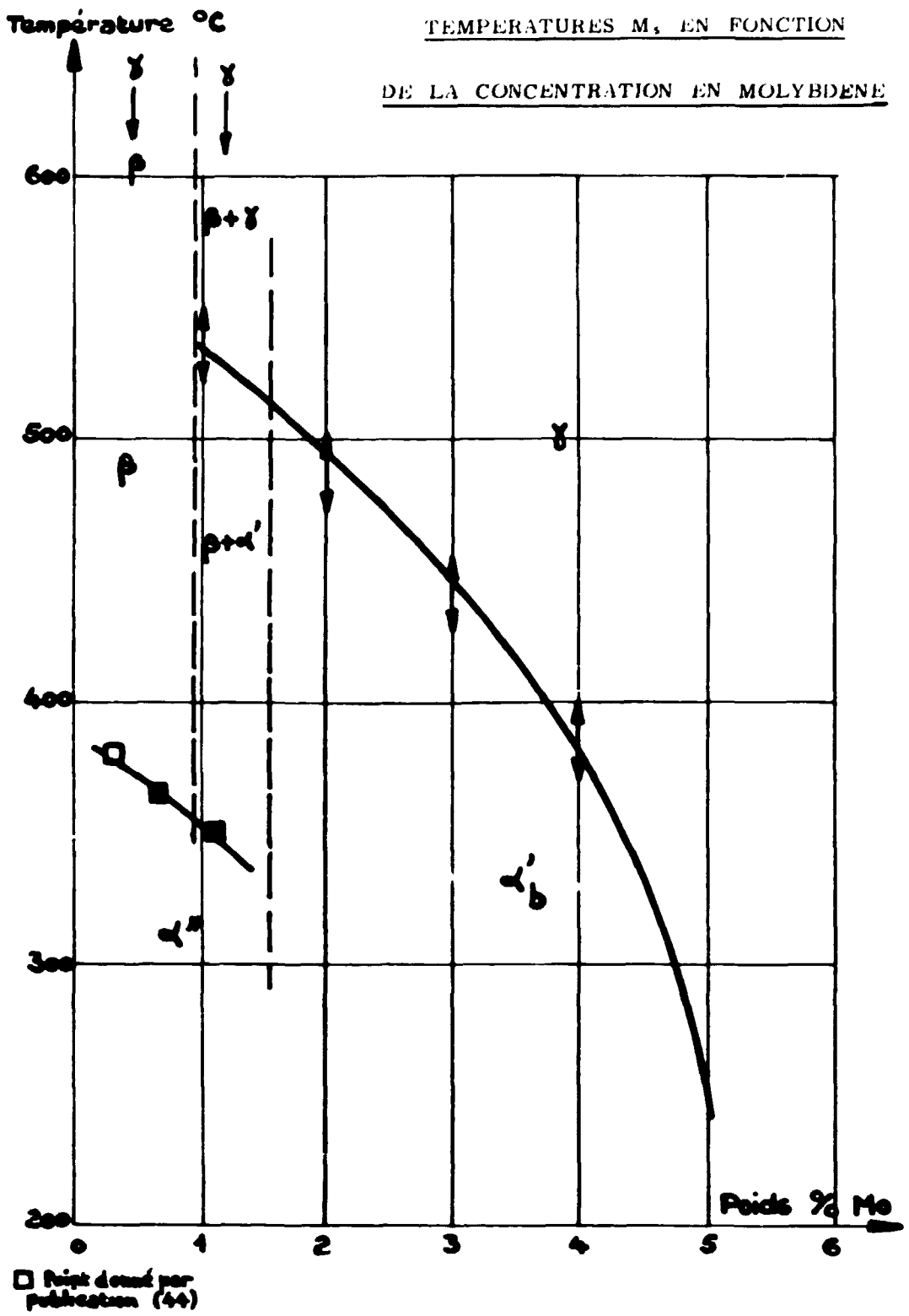


Fig. 40

Jepson (44) situe le point M_s d'un alliage à 0,25 % en poids à environ 375 °C, nous observons une corrélation entre ce résultat et ceux que nous avons obtenus pour les alliages à 0,5 et 1 % montrent ainsi que les températures M_s correspondant à la transformation martensitique $\beta \longrightarrow \alpha$ s'abaissent avec la teneur en molybdène.

Zukas (45) place respectivement à 275 et 525 °C les points M_s des deux alliages 0,5 et 1 %. Nos résultats sont en accord avec ces derniers en ce qui concerne l'alliage à 1 %.

Pour l'alliage à 0,5 %, nos résultats diffèrent de ceux de Zukas : 360 °C au lieu de 275 °C. Il est possible que ceci provienne de la définition donnée à la température M_s.

Nous avons défini le point M_s comme étant la température maximum, pour laquelle les phases martensitiques sont observées par examens micrographiques. Le point M_s se place ainsi au niveau de la partie supérieure de la courbe en C lorsque la transformation martensitique est isotherme.

2/ Transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$

Cette transformation présente les caractéristiques d'une décomposition eutectoïde de la phase γ s'effectuant en deux étapes :

- la précipitation de la phase α ;
- la réaction d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$.

Pour les alliages de forte teneur en molybdène (14 à 15 % en poids) Bostrom et Halteman ont observé que la transformation d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$ s'effectuait avec une vitesse beaucoup plus élevée que celle de la précipitation de la phase α, après des recuits de 100 jours à 550 °C, les rayons X mettaient en évidence des traces de phase α.

Par contre, pour les alliages à 7,1 % en poids, ces auteurs ont constaté l'apparition simultanée des phases α et γ' sous forme d'un eutectoïde lamellaire.

Les alliages que nous avons étudiés sont situés dans un domaine de plus faible teneur en molybdène (0,5 à 4 % en poids), nous avons observé également le processus en deux étapes, mais nous avons constaté que la vitesse de précipitation de la phase α est très grande alors que, à la même température la transformation d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$ est très lente et ne se termine qu'après une centaine d'heures.

La phase α est formée par un mécanisme de germination et croissance et les rayons X montrent qu'elle n'est pas déformée.

Il est nécessaire d'effectuer des traitements isothermes de très longue durée aux températures où la vitesse de diffusion est faible (juste au-dessus des points M_s) pour atteindre un état d'équilibre correspondant à un enrichissement de la matrice γ, jusqu'à une concentration suffisante pour donner la réaction d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$.

Différents auteurs ont étudié le mécanisme de la formation de la phase γ' dans les alliages dont la teneur permet la rétention de la phase γ par trempe, et dans un domaine de température suffisamment élevé 550-500 °C pour que la phase γ non déformée puisse être observée dans son évolution au cours des traitements (46 - 47 - 48).

Dans le cas des alliages que nous avons étudiés, la solution solide γ n'est jamais conservée par trempe à la température ambiante.

A 475-450 °C, la phase γ n'est mise en évidence, que par la raie de diffraction (110) (observée avec le rayonnement du chrome), elle est large et de faible intensité ce qui laisse supposer que la phase γ doit être très déformée par le fin précipité de phase α, dans un domaine de températures où la mobilité atomique est très faible.

Waldron, Burnett et Pugh (49) ont effectué une étude des propriétés mécaniques des alliages uranium-molybdène traités thermiquement à 400, 500 et 600 °C, après une trempe de 900 °C. Ils constatent un accroissement de dureté très important par vieillissement à 400 °C pour les alliages 2,2 et 4,6 % et attribuent cette particularité à la répartition fine des deux phases ($\alpha + \gamma'$), et non à la présence de la phase γ' seule.

Nous avons observé que, l'accroissement le plus important de la dureté s'effectue avant la transformation d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$, c'est-à-dire lorsque la phase α est dispersée finement dans la matrice γ.

3/ Transformations martensitiques

- Phase α martensitique α''

Nous avons vu au cours de cette étude que α'' est issu de la phase β, sa structure est celle de la phase α orthorhombique et l'aspect micrographique, particulièrement dans le cas de l'alliage à 0,5 %, est comparable à celui de la phase martensitique, résultant de la transformation de la solution solide β, des alliages uranium-chrome (50 - 51).

- Phase α'_b

La phase γ conduit à deux transformations martensitiques $\gamma \longrightarrow \alpha'$ et $\gamma \longrightarrow \alpha'_b$.

La phase α'_b présente l'aspect de bandes parallèles plus ou moins continues suivant l'orientation du grain de la phase-mère γ.

Des structures en bandes ont été distinguées sur un certain nombre d'autres alliages d'uranium : uranium-titane (52) (53), uranium-niobium (54), uranium-molybdène (18) (37), uranium-aluminium et uranium-étain (55).

Cette phase par son aspect micrographique est tout à fait comparable aux structures, indium-thallium, qui sont le résultat d'une transformation d'un réseau cubique faces centrées en un réseau quadratique faces centrées par un mécanisme de double cisaillement (56) (57) des structures de même apparence micrographique ont été étudiées dans les alliages or-cadmium et cuivre-manganèse (58).

Bostrom et Halteman (18) établirent les paramètres d'une phase dont la microstructure est formée de bandes quadrillées, désignée α', qui est obtenue sur un alliage à 5 % en poids de Mo.

Cette structure est orthorhombique et a pour paramètre : a = 7,00 Å, b = 6,84 Å et c = 3,42 Å.

Nous n'avons pas étudié la structure sur un alliage à 5 %, mais les valeurs des distances interréticulaires que nous avons obtenues à partir d'un alliage à 3 % ne concordent pas avec ces paramètres, mais avec ceux d'une structure monoclinique.

Harding, Waldron et Knight (42 - 59) dans une étude sur les alliages uranium-titane, ont adopté les désignations α'_s et α'_n pour deux structures cristallines identiques dont l'une est produite par un mécanisme de cisaillement, l'autre par germination et croissance.

La phase α'_s présente une grande analogie micrographique avec la phase que nous avons désignée α'_b, toutefois la structure cristalline est différente : pour un alliage uranium-titane à 10 % atomique de titane, elle est orthorhombique avec pour paramètre :

a = 2,85 Å

b = 5,72 Å

c = 4,96 Å

Les mêmes auteurs signalent une phase α''_s obtenue avec un alliage uranium-molybdène à 5 % en poids, dont les diagrammes de rayons X montrent des dédoublements des raies de diffraction (110) (111) (112).

- Phase γ_0

La phase γ_0 est obtenue à la température ambiante par trempe à partir de γ, pour une étroite zone de concentration, très peu inférieure à la teneur minimum permettant la rétention de solutions solides γ.

Cette phase peut résulter d'une déformation de la maille cubique centrée de la solution solide γ.

- Différences entre α' et α'_b

La différence de structure entre α' et α'_b provenant toutes deux, d'une transformation par cisaillement de la phase γ, peut s'expliquer par la différence de teneur en molybdène de la solution solide d'origine.

Dans une transformation martensitique, les deux phases parentes présentent la même concentration en élément d'addition et la transformation s'effectue par déplacements coopératifs d'atomes, suivis éventuellement de réajustements des paramètres du réseau de la phase obtenue.

α' est obtenu avec une solution solide γ de teneur en molybdène voisine de 1 % tandis que α'_b est obtenu à partir de solutions solides γ de teneur 2 - 3 et 4 %.

CHAPITRE III

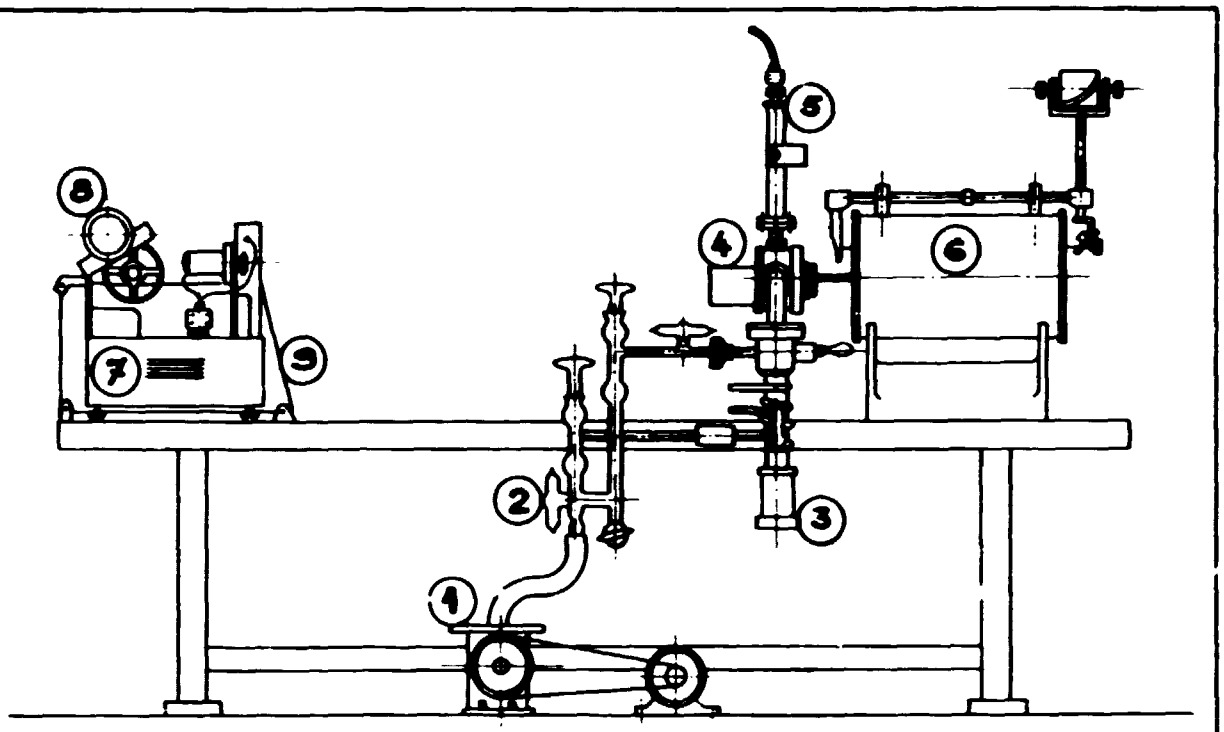
ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS ET REFROIDISSEMENT CONTINU

I - METHODES ET APPAREILLAGE.

Pour étudier les processus des transformations au cours de refroidissements continus à différentes vitesses, nous avons eu recours à une méthode dilatométrique.

Nous avons utilisé un ancien dilatomètre Chevenard auquel ont été apportées les modifications suivantes :

- mise sous vide secondaire de toute la partie mécanique : échantillon, poussoir, triangle optique ;
- remplacement du report de dilatation entre éprouvette et poussoir par un tube bifilaire en quartz, qui permet d'introduire un thermocouple Pt/Pt-Rh de diamètre 15/100, à 1 mm de l'échantillon ;
- utilisation, à la place de l'enregistrement photographique, d'un suiveur de spot, donnant une inscription graphique. Le suiveur de spot Sefram a été également modifié, afin que le déroulement du papier soit fonction de la température et non du temps (fig. 41 - 42).



DILATOMETRE SOUS VIDE

1 Pompe primaire
2 Témoin de vide
3 Pompe secondaire EDWARDS
4 Tête de dilatomètre
5 Jauge C.G.R.
6 Four 1 KW.
7 Suiveur de spot Sefram modifié
8 Moteur déroulement papier
9 Papier

Fig. 41

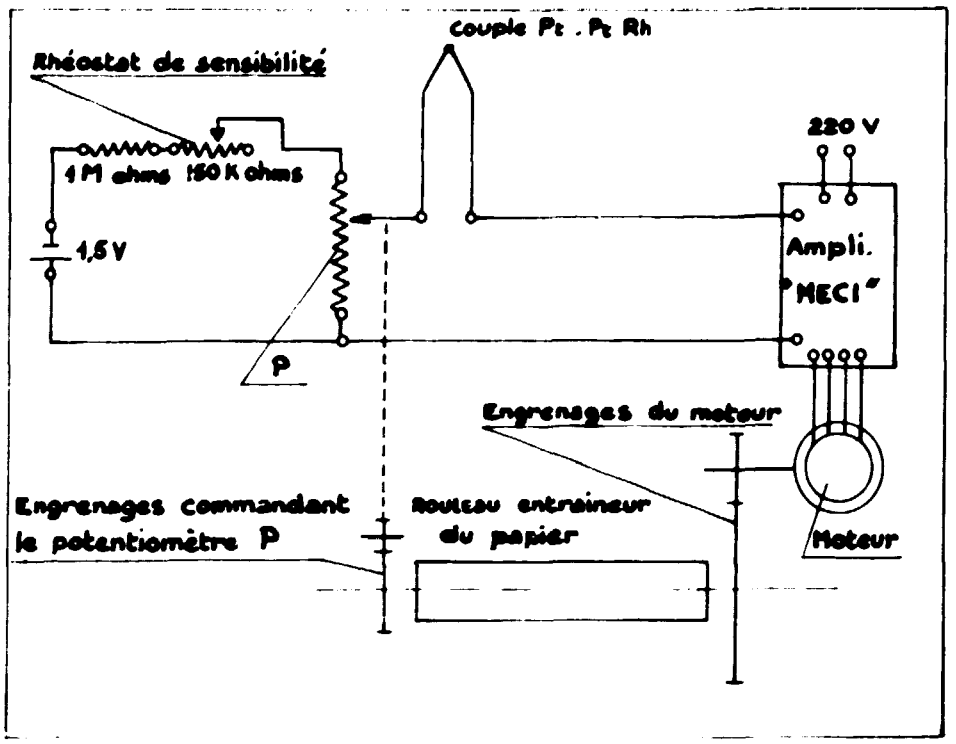


Fig. 43

SCHEMA ELECTRIQUE DU DISPOSITIF D'ENREGISTREMENT

DES COURBES $\Delta L = f(\theta)$

Le déroulement du papier est asservi à la force électromotrice variable du thermocouple. Par un montage potentiométrique, cette f. e. m. est en opposition avec une f. e. m. étalon, et leur différence amplifiée commande le moteur entraînant le déroulement du papier ; sur l'axe du moteur est placé un potentiomètre qui tend à ramener à zéro la différence des deux f. e. m. et permet ainsi l'arrêt du déroulement du papier lorsqu'un palier de température est atteint (schéma fig. 43). (60).

On enregistre ainsi les variations de longueur accompagnant les transformations, en fonction de la température, la reproductibilité des températures des débuts de transformations est de $\pm$ 3 °C.

Les enregistrements sont effectués à différentes vitesses de refroidissement de 2, 5 à 180 °C/mn. Des pointés de temps sont faits en cours d'expérience et la vitesse moyenne de refroidissement est déterminée d'après les enregistrements.

Le dispositif dilatométrique est fixe et la mise en température de l'éprouvette a lieu par déplacement du four qui vient emboîter le porte-échantillon. Au préalable, les éprouvettes (25 mm de longueur et 3, 8 mm de diamètre) ont subi un traitement d'homogénéisation à 900°C pendant 24 heures, suivi de trempe à l'huile.

Des examens micrographiques sont ensuite pratiqués sur les échantillons.

Ces conditions expérimentales permettent d'établir les courbes de transformation en refroidissement continu. Les vitesses moyennes sont déterminées entre le début du refroidissement et la fin des transformations, sans qu'il soit tenu compte des durées de ces transformations, qui sont variables suivant la vitesse pratiquée.

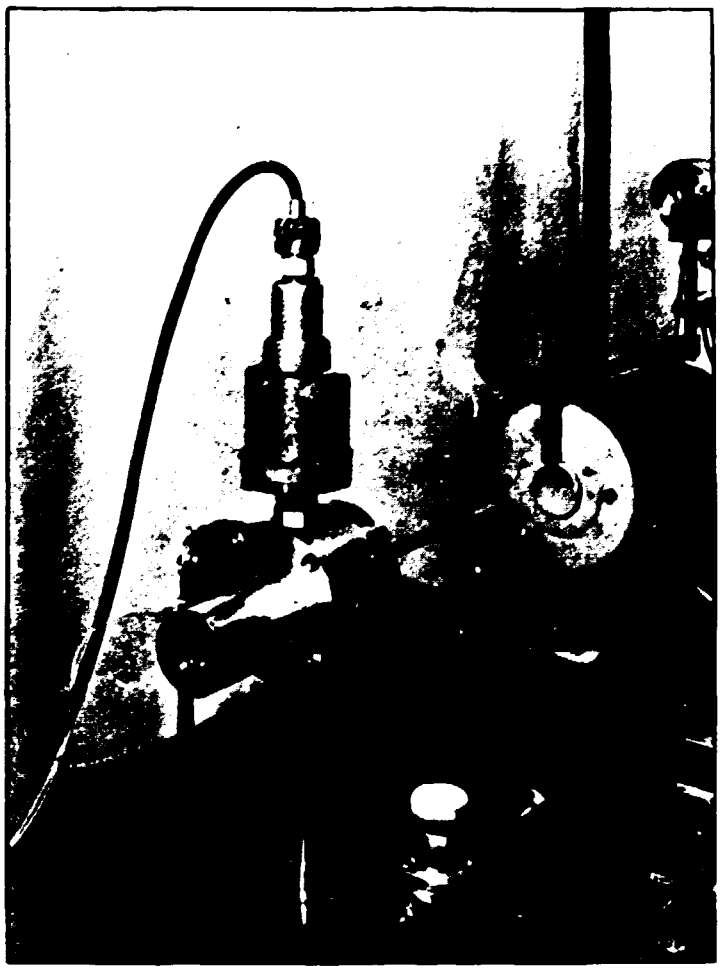
Ces courbes sont établies dans un but comparatif ; alors que les courbes TTT sont déterminées dans des conditions très particulières de trempes isothermes, et ne sont valables en toute rigueur que dans ces conditions, les courbes en refroidissement continu, présentent la possibilité d'être directement utilisables pour l'obtention des alliages à l'état coulé, avec des vitesses de refroidissement convenablement définies, grâce à la corrélation établie entre la microstructure et la vitesse de refroidissement subie par l'échantillon. (57).

II - ALLIAGES PRESENTANT LES 2 TRANSFORMATIONS $\gamma \longrightarrow \beta$ ET $\beta \longrightarrow \gamma$
(alliages à 0, 5 et 1 % en poids de Mo)

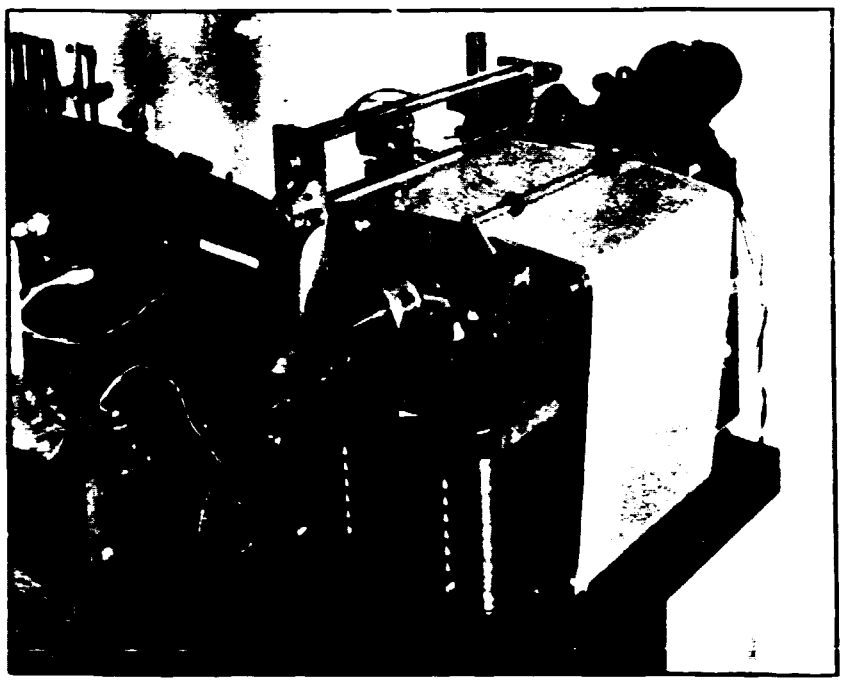
Les courbes dilatométriques $\Delta l = f(\theta)$ de ces alliages montrent deux changements de pente, correspondant à chacune des contractions accompagnant les transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \alpha$ (fig. 44).

D'après le diagramme d'équilibre, ces alliages sont en phase γ. jusqu'à 760 °C pour le 0, 5 % et jusqu'à 740 °C pour le 1 %. L'abaissement des températures de début et de fin de transformation est d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est plus grande.

Pour une même vitesse de refroidissement 2, 5 °C/mn, la température de transformation de la phase γ est abaissée, pour les deux alliages, jusqu'à 700 °C, tandis que le point de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ est à 550 °C pour l'alliage à 0, 5 % et 600 °C dans le cas de l'alliage à 1 %. Nous avons constaté le même phénomène pour toutes les vitesses de refroidissement ; la phase β est maintenue plus facilement hors de son domaine d'équilibre, lorsqu'elle est seule, que lorsqu'elle est en présence d'une autre phase.



A



B

Fig. 42 - Dilatomètre.
A - Tête d'amplification sous vide secondaire.
B - Suiveur de spot "SEFRAM" modifié.

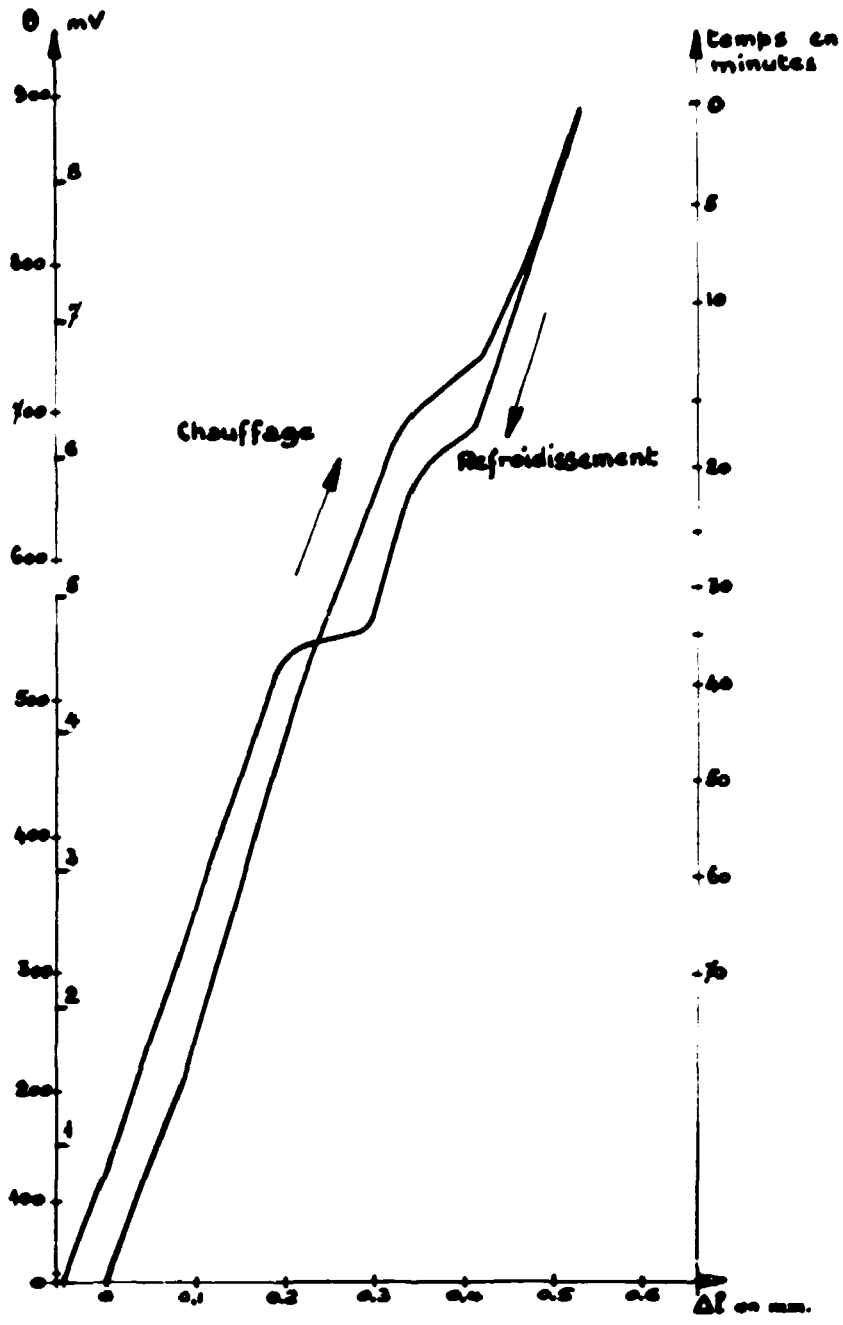


Fig. 44

COURBE DILATOMETRIQUE EN REFROIDISSEMENT CONTINU.

V = 10°C/mn. (éch : 1/2 env.).

Dans le domaine des vitesses de refroidissements plus rapides (180 °C/mn) nous avons observé pour ces deux alliages une importante différence de comportement.

1/ Alliage à 1 % en poids de Mo

Nous n'observons qu'un seul changement de pente étalé sur une plage de 180 °C, ceci correspond au chevauchement des deux transformations. La transformation $(\beta + \gamma) \longrightarrow (\alpha + \gamma)$ débutant avant que la transformation $\gamma \longrightarrow (\beta + \gamma)$ ne soit complètement terminée. Les examens micrographiques mettent en évidence la décomposition obtenue avec toutes les vitesses de refroidissement, elle est constituée par des groupes de lamelles parallèles α et γ présentant une même orientation cristallographique, leur identité est mise en évidence par action sur la lumière polarisée ; la microstructure est ainsi formée de grains anguleux très fins : 20 μ pour la vitesse la plus rapide à environ 50 μ pour les vitesses 2,5 °C et 5 °C/mn.

Pour ces dernières vitesses de refroidissement, les lamelles ont subi un début de globulisation.

Les phases identifiées par la diffraction des rayons X sont α et γ, sauf dans le cas des échantillons ayant subi un refroidissement à la vitesse de 2,5 °C/mn où est décelée en plus de la phase α, une phase dont les raies de diffraction correspondent à une phase γ enrichie, qui pourrait être une étape vers la réaction d'ordre $\gamma \longrightarrow \gamma'$.

2/ Alliage à 0,5 % en poids de Mo

Pour cet alliage une discontinuité très nette apparaît dans la courbe de transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ à partir de 160 °C/mn.

Après des refroidissements à des vitesses de 2,5 à 10 °C/mn les examens micrographiques montrent de très gros grains α, irréguliers avec une décomposition eutectoïde à lamelles très espacées $(\alpha + \gamma)$.

Après des refroidissements à des vitesses comprises entre 20 et 100 °C/mn, la taille du grain diminue d'une manière importante, et, dans ce dernier cas, la microstructure est à grains réguliers aux contours arrondis dont la taille n'excède pas 180 μ.

Après des refroidissements à des vitesses de 160 et 180 °C/mn, la structure micrographique possède des grains très déchiquetés dont la taille est très irrégulière. La différence d'aspect micrographique en corrélation avec la discontinuité dans la courbe de transformation permet de penser que, pour les vitesses inférieures à 160 °C/mn, la transformation s'opère par germination et croissance et pour les vitesses supérieures à 160 °C/mn, la transformation se fait par cisaillement.

Les hystérésis de chacune des transformations et les résultats des examens micrographiques sont groupés dans les tableaux VIII et IX.

Tableau VIII

U-Mo 0, 5 % - Transformations en refroidissement continu

Vitesse moyenne de refroidissement °C/minute	Transformation $\gamma \longrightarrow \beta$			Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$			Aspect micrographique
	Début	Fin	Retard	Début	Fin	Retard	
2, 5	689 °C	676 °C	66 °C	554 °C	544 °C	91 °C	Gros grains: 400 à 600 µ
5	683 °C	668 °C	72 °C	547 °C	534 °C	98 °C	Gros grains: 400 à 600 µ
10	674 °C	648 °C	81 °C	535 °C	524 °C	110 °C	Gros grains: 400 à 600 µ
20	635 °C	615 °C	120 °C	510 °C	475 °C	135 °C	Gros grains: 400 à 600 µ
40	610 °C	555 °C	145 °C	480 °C	450 °C	165 °C	Gros grains hétérogènes
100	585 °C	530 °C	170 °C	420 °C	380 °C	225 °C	Grains de 150 à 180 µ
160	550 °C	481 °C	205 °C	290 °C	236 °C	355 °C	Grain déchiqueté transformation martensitique
180	554 °C	413 °C	201 °C	300 °C	200 °C	345 °C	Grain déchiqueté transformation martensitique

Tableau IX

U-Mo 1 % - Transformations en refroidissement continu

Vitesse moyenne de refroidissement °C/minute à partir de 900 °C	Transformation $\gamma \longrightarrow \beta$			Transformation $\beta \longrightarrow \alpha$			Aspect micrographique
	Début	Fin	Retard	Début	Fin	Retard	
2, 5	701 °C	675 °C	39 °C	600 °C	576 °C	45 °C	Décomposition lamellaire très large
5	684 °C	648 °C	56 °C	577 °C	550 °C	68 °C	Décomposition lamellaire très large
10	675 °C	658 °C	65 °C	589 °C	548 °C	56 °C	Décomposition fine Grain de 20 à 50 µ
60	648 °C	633 °C	92 °C	568 °C	512 °C	77 °C	Décomposition fine Grain de 20 à 50 µ
100	644 °C	606 °C	96 °C	539 °C	476 °C	106 °C	Décomposition fine Grain de 20 µ
180	535 °C		205 °C		355 °C		Décomposition fine Grain de 20 µ
à partir de 760 °C							
150				442 °C	370 °C	203 °C	

Le tracé des courbes en refroidissement continu est effectué en portant les températures de début et fin de transformation en fonction du temps. L'origine des temps étant choisie au début du refroidissement à 900 °C (fig. 45 et 46).

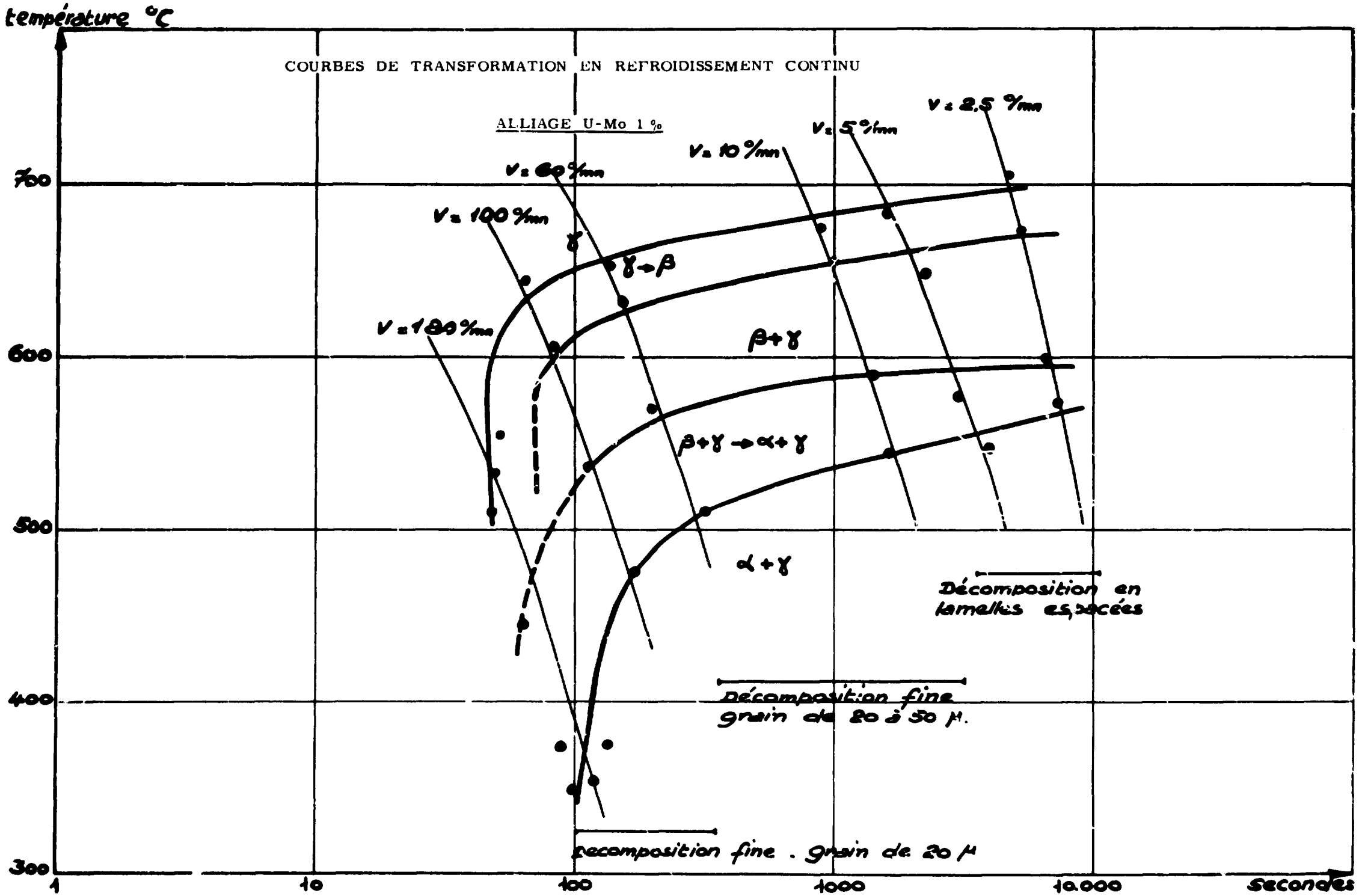

COURBES DE TRANSFORMATION EN REFROIDISSEMENT CONTINU
ALLIAGE U-Mo 1 %
température °C
700
600
500
400
300
1
10
100
1000
10.000
secondes
V = 2,5 °/mn
V = 5 °/mn
V = 10 °/mn
V = 100 °/mn
γ
γ→β
β+γ
β+γ→α+γ
α+γ
Décomposition en lamelles espacées
Décomposition fine grain de 20 à 50 μ.
Décomposition fine . grain de 20 μ

Fig. 45

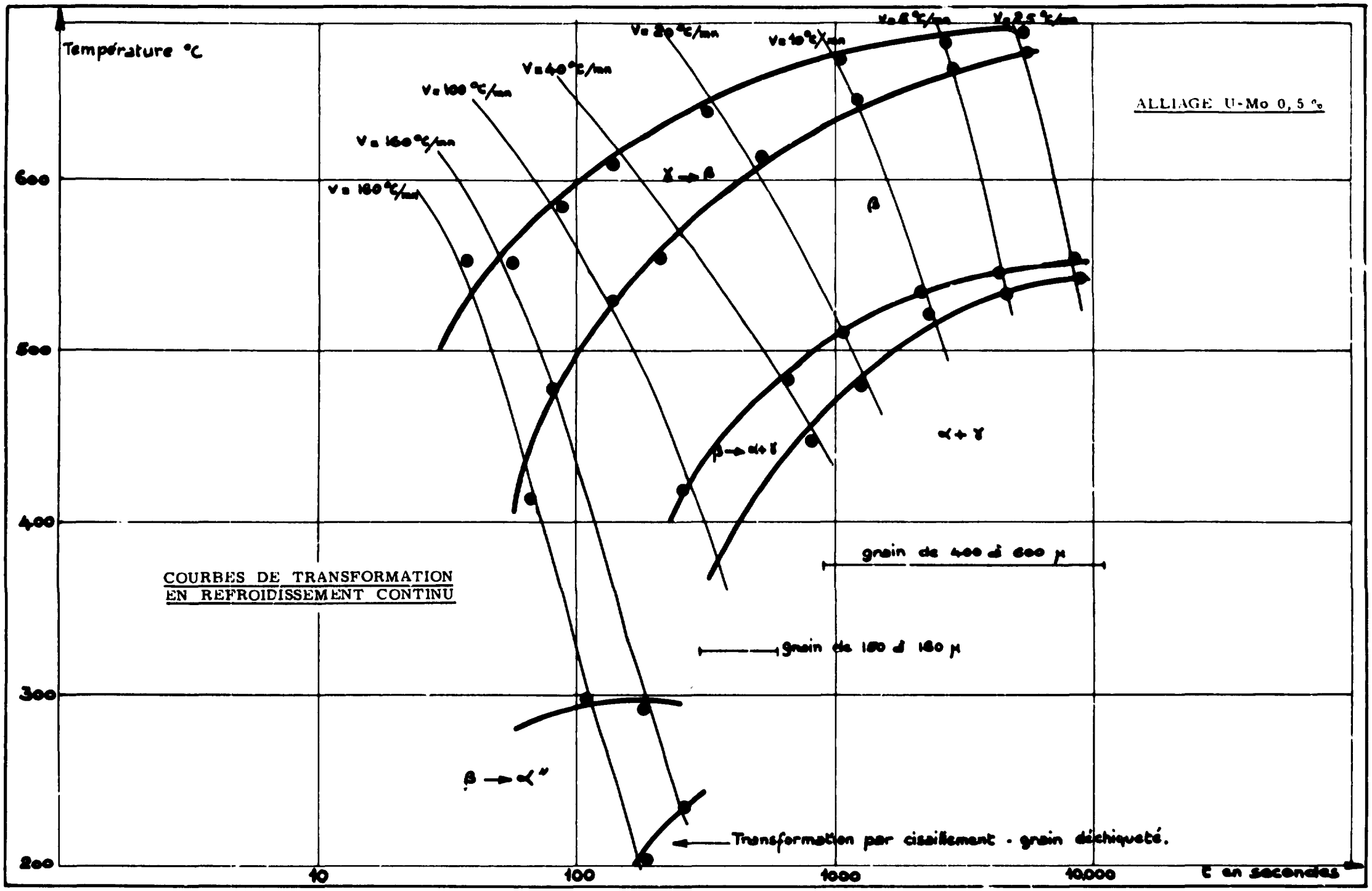

Température °C
ALLIAGE U-Mo 0,5 %
COURBES DE TRANSFORMATION
EN REFROIDISSEMENT CONTINU
V = 160 °C/mn
V = 100 °C/mn
V = 40 °C/mn
V = 20 °C/mn
V = 10 °C/mn
V = 8 °C/mn
V = 2,5 °C/mn
V = 180 °C/mn
γ → β
β
β → α + γ
α + γ
grain de 400 à 600 μ
grain de 150 à 180 μ
β → α''
Transformation par cisaillement - grain déchiqueté.
600
500
400
300
200
10
100
1000
10.000
t en secondes

Fig. 46

III - ALLIAGES NE PRESENTANT QUE LA TRANSFORMATION $\gamma \longrightarrow \alpha$

D'après le diagramme d'équilibre, les alliages de teneur 2 et 3 % en poids de Mo comportent un domaine de stabilité ($\beta + \gamma$) au-dessus de 645 °C, tandis que l'alliage à 4 % en poids de Mo ne présente pas, de transformation intermédiaire $\gamma \longrightarrow \beta$.

Pour les vitesses de refroidissement allant de 2,5 à 180 °C/mn, nous constatons que les courbes dilatométriques présentent un seul changement de pente. Il y a ainsi, pour les trois alliages, transformation directe $\gamma \longrightarrow \alpha$.

1/ Alliage à 2 % en poids de Mo

Pour la vitesse de refroidissement : 2,5 °C/mn, la température de transformation est abaissée jusqu'à 600 °C et pour la vitesse de 180 °C/mn, jusqu'à 430 °C. Sur le tableau X sont groupées les températures de transformation et les hystérésis correspondant aux différentes vitesses de refroidissement.

Tableau X

U-Mo 2 % - Transformations en refroidissement continu

Vitesse moyenne de refroidissement °C/minute	Température de début de transformation	Température de fin de transformation	Retard à la transformation (645 °C)	Aspect micrographique
2,5	597 °C	568 °C	48 °C	Décomposition ($\alpha + \gamma$) grossière Phase coalescée aux joints γ
5	579 °C	540 °C	66 °C	Décomposition assez grossière Une phase coalescée aux joints γ
10	569 °C	533 °C	76 °C	Décomposition ($\alpha + \gamma$) fine. Phase coalescée aux joints γ
30	526 °C	479 °C	119 °C	Décomposition ($\alpha + \gamma$) très fine
100	472 °C	415 °C	173 °C	Décomposition ($\alpha + \gamma$) incomplète
140	446 °C	354 °C	199 °C	Décomposition ($\alpha + \gamma$) aux joints γ. Joints γ épais. Phase α sursaturée.
180	428 °C	327 °C	217 °C	Décomposition ($\alpha + \gamma$) aux joints γ. Quelques aiguilles α et phase sursaturée.

Les examens micrographiques des éprouvettes dilatométriques montrent une structure lamellaire ($\alpha + \gamma$) de plus en plus fine lorsque la vitesse croît de 2,5 à 30 °C/mn, on observe également pour la vitesse la plus faible une coalescence aux joints des anciens grains γ.

Lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à 100 °C/mn, la décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) est décelée en bordure des joints de grains γ et l'aspect général est celui de la phase α mise en évidence au cours du tracé de la courbe TTT.

La courbe de transformation est montrée fig. 47.

2/ Alliage à 3 % en poids de Mo

L'alliage à 3 % suit un processus de transformation très voisin du précédent, la transformation présente toutefois une hystérésis sensiblement plus importante (tableau XI).

Les examens micrographiques montrent, pour les vitesses de 2,5 et 5 °C/mn, la décomposition ($\alpha + \gamma$) complète et pour les vitesses allant de 10 à 180 °C/mn la décomposition ($\alpha + \gamma$) au voisinage des joints de grains γ seulement, et la phase α. Celle-ci est tout à fait identique à la phase α mise en évidence au-dessus du point M_s lors du tracé de la courbe TTT, son action sur la lumière polarisée est très faible et les grains sont très fins.

Sur aucun des échantillons nous n'avons distingué la phase α'_b, résultat d'une transformation martensitique ; suivant la vitesse de refroidissement, la transformation s'effectue dans la zone $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$ ou dans la zone $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$ par des mécanismes de germination et croissance (courbe fig. 48).

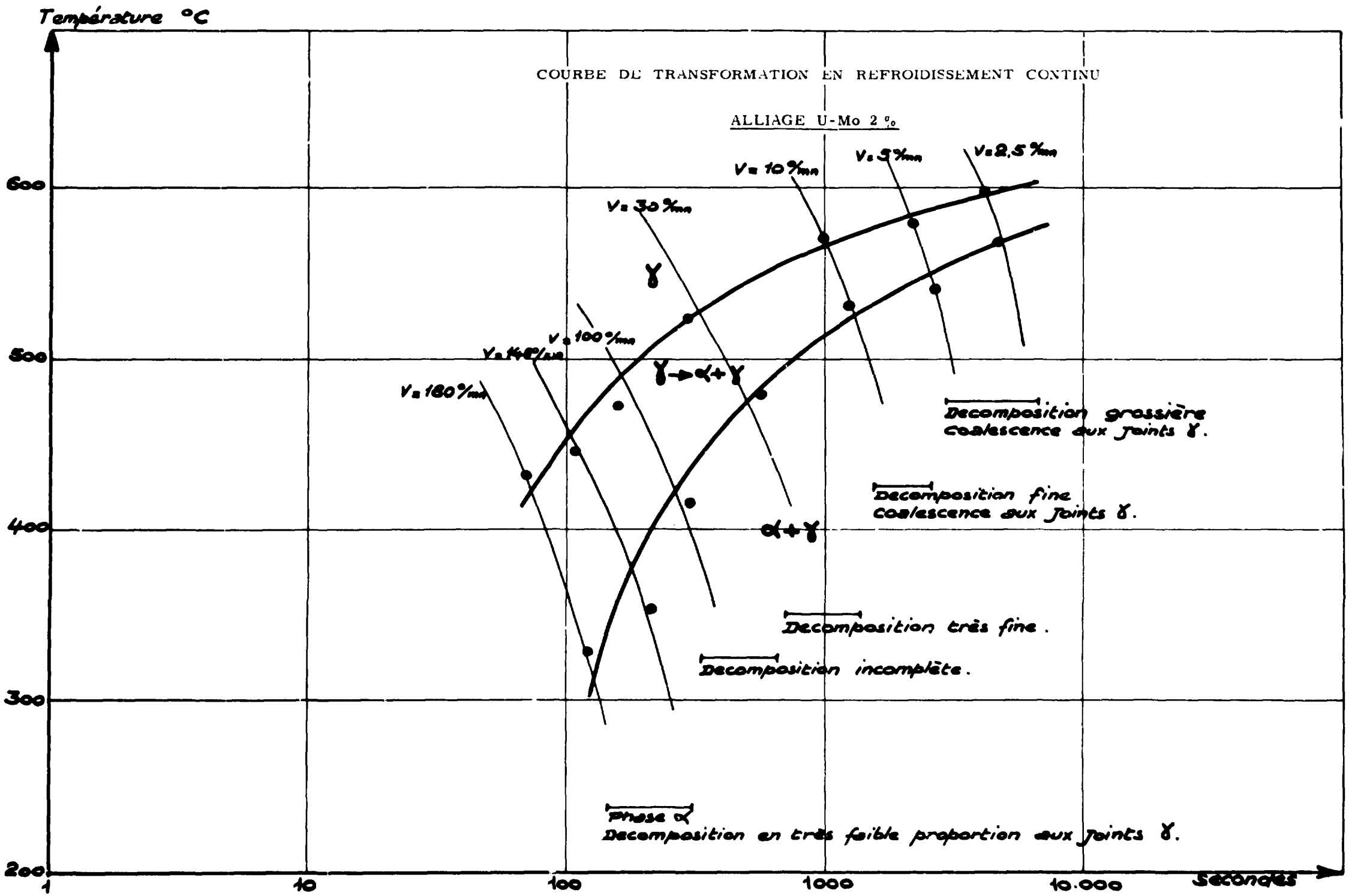

Température °C
COURBE DE TRANSFORMATION EN REFROIDISSEMENT CONTINU
ALLIAGE U-Mo 2 %
V = 10 °/mn
V = 5 °/mn
V = 2,5 °/mn
V = 30 °/mn
γ
V = 100 °/mn
V = 180 °/mn
γ → α + γ
Decomposition grossière
coalescence aux joints γ.
Decomposition fine
coalescence aux joints γ.
α + γ
Decomposition très fine.
Decomposition incomplète.
Phase α
Decomposition en très faible proportion aux joints γ.
600
500
400
300
200
1
10
100
1000
10.000
secondes

Fig. 47

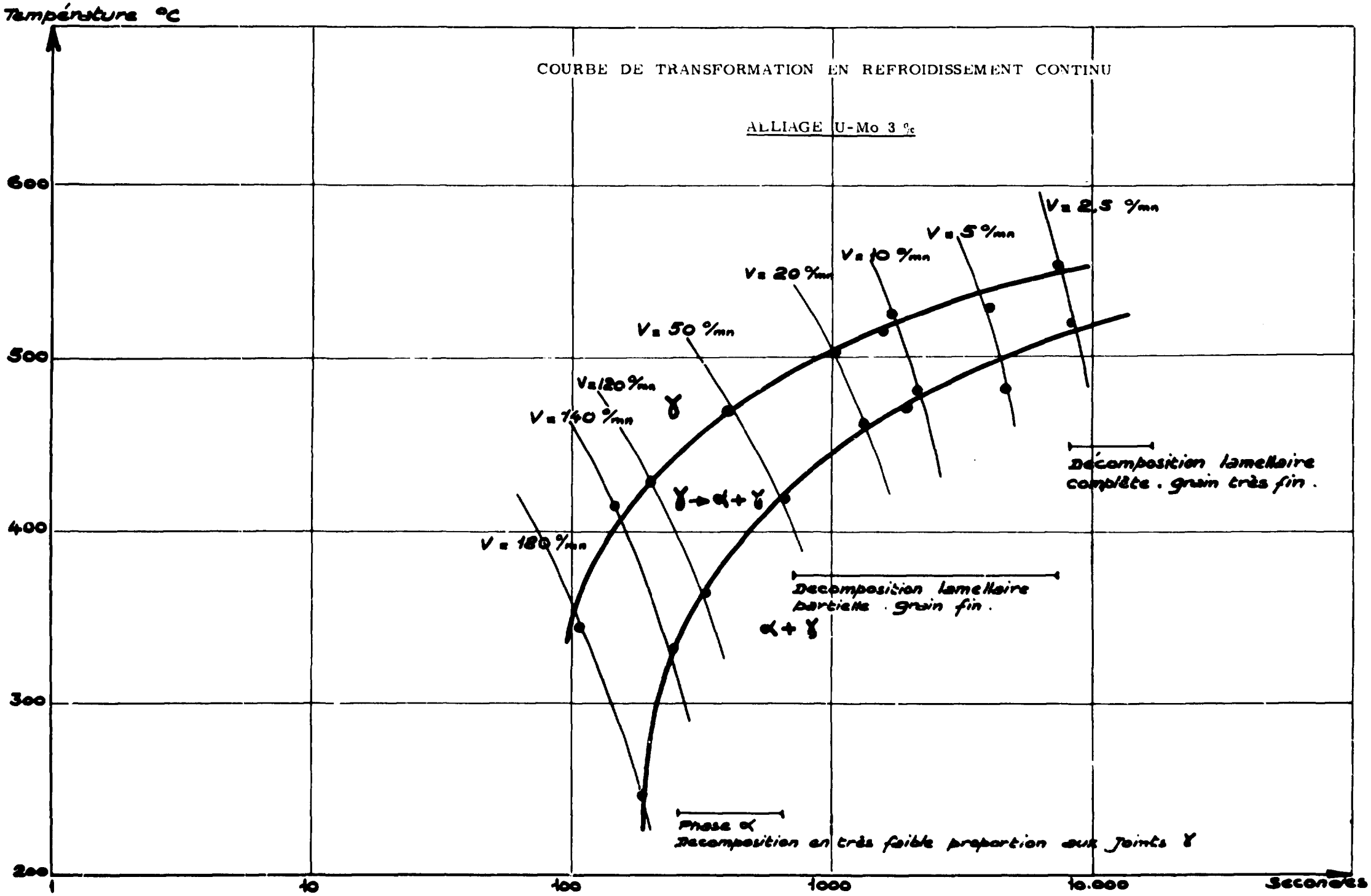

Température °C
COURBE DE TRANSFORMATION EN REFROIDISSEMENT CONTINU
ALLIAGE U-Mo 3 %
600
500
400
300
200
1
10
100
1000
10.000
Secondes
V = 2,5 °/mn
V = 5 °/mn
V = 10 °/mn
V = 20 °/mn
V = 50 °/mn
V = 120 °/mn
V = 140 °/mn
V = 180 °/mn
γ
γ → α + γ
α + γ
Décomposition lamellaire complète . grain très fin .
Décomposition lamellaire partielle . grain fin .
Phase α
Décomposition en très faible proportion aux joints γ

Fig. 48

Tableau XI

U-Mo 3 % - Transformations en refroidissement continu

Vitesse moyenne de refroidissement °C/minute	Température de début de transformation	Température de fin de transformation	Retard à la transformation (645 °C)	Aspect micrographique
2,5	553 °C	521 °C	92 °C	Décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) Grain très fin
5	529 °C	484 °C	116 °C	Décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) partielle. Grain fin
10	527 °C	483 °C	118 °C	Décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) partielle. Grain fin
12	517 °C	473 °C	128 °C	
20	505 °C	463 °C	140 °C	Décomposition lamellaire partielle. Phase α sursaturée
50	470 °C	421 °C	175 °C	
120	429 °C	366 °C	216 °C	Décomposition lamellaire partielle. Phase α sursaturée
140	416 °C	329 °C	229 °C	Décomposition lamellaire partielle. Phase α sursaturée
180	346 °C	245 °C	299 °C	Décomposition lamellaire, au voisinage des joints γ'. Phase α sursaturée

3/ Alliage à 4 % en poids de Mo

Sur les courbes dilatométriques nous observons après des refroidissements à des vitesses allant de 2,5 à 20 °C/mn, une contraction importante suivie d'une faible dilatation.

Les examens micrographiques permettent de déceler deux zones distinctes : la première bordant les joints de grains γ est ($\alpha + \gamma$) et la seconde formant une zone continue dans leur partie centrale est la phase α finement précipitée. (fig. 49 et 50).

Pour les vitesses de refroidissement allant de 100 à 180 °C/mn, les enregistrements dilatométriques ne présentent pas de changement de pente au cours de la transformation, celle-ci semble étalée dans une importante zone de température. Les aspects micrographiques, correspondent alors à ceux des phases α'_b et γ_o.

Sur la figure 51 sont présentés les diagrammes obtenus sur les alliages à 0,5, 1 et 3 % en poids de molybdène à l'état coulé, avec une vitesse moyenne de refroidissement de 30 °C/mn.

IV - PROPRIETES STRUCTURALES DES ALLIAGES.

1/ Détermination des coefficients de dilatation

Des mesures de coefficients de dilatation ont été effectuées jusqu'aux températures de 550 °C, sur des éprouvettes ayant subi un refroidissement à la vitesse de 2,5 °C/mn. L'appareil utilisé est le dilatomètre Bollenrath. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de 1,6 °C/mn.

Les résultats sont portés dans le tableau XII. Nous observons ainsi que, pour tous les alliages, le coefficient de dilatation croît avec la température. Ce comportement est identique à celui de l'uranium. De plus, le coefficient de dilatation diminue lorsque la concentration en molybdène augmente (fig. 52).

Dans la plupart des cas, il existe une dilatation résiduelle d'environ 0,2 %.

La non-réversibilité des courbes dilatométriques a été mise en évidence sur l'uranium non allié (61) et une étude de ce phénomène a montré sa corrélation avec la déformation plastique résultant de la variation de volume au cours du changement de phase (62).

Il est possible que dans les alliages d'uranium la non-réversibilité des courbes ait des causes similaires.

Fig. 49 x 150

Fig. 50 x 850

U-Mo - 4 % - 900 °C - 15 h. et refroidissement continu à la vitesse de 10 °C/mn.

Polissage au bain de Mott et attaque nitrique-acétique - Examen en lumière normale.

Décomposition dans la zone ($\alpha + \gamma$), matrice transformée en phase α finement précipitée.

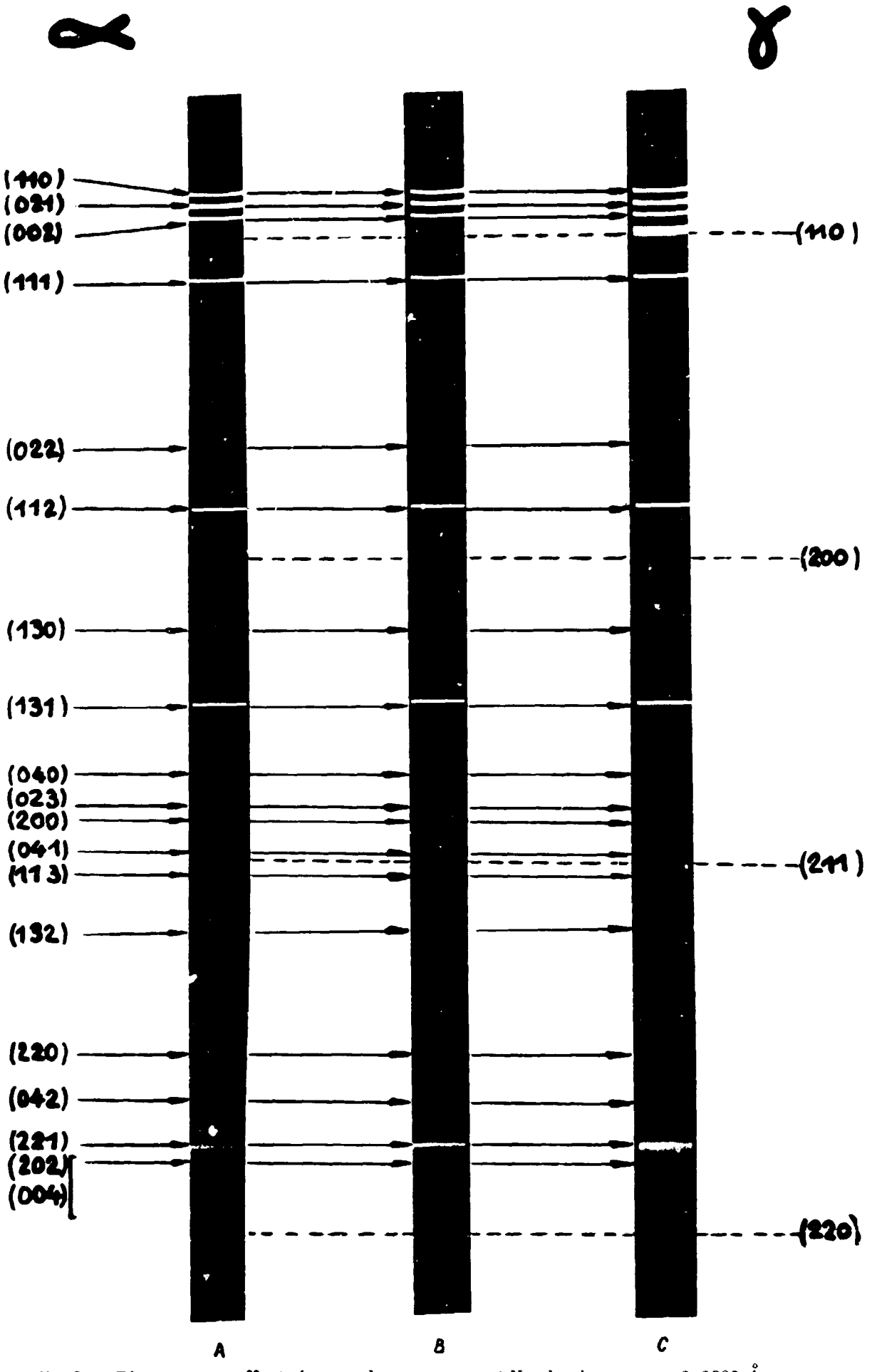


Fig. 51 - Diagrammes effectués avec le rayonnement Kα du chrome λ = 2,2896 Å.
A - U-Mo 0,5 % Refroidissement à environ 30 °C/minute à partir de 900 °C - Phases α et γ.
B - U-Mo 1 % Refroidissement à environ 30 °C/minute à partir de 900 °C - Phases α et γ.
C - U-Mo 3 % Refroidissement à environ 30 °C/minute à partir de 900 °C - Phases α et γ.

Tableau XII

Coefficients de dilatation

Désignation de l'alliage	α_m [300 °C / 25 °C]	α_m [400 °C / 25 °C]	α_m [500 °C / 25 °C]	α_m [550 °C / 25 °C]
uranium non allié (63)	$16,2.10^{-6}$	17.10^{-6}	$17,9.10^{-6}$	
U-Mo 0,5 %	$15,8.10^{-6}$	$16,3.10^{-6}$	$17,5.10^{-6}$	$18,1.10^{-6}$
U-Mo 1 %	$15,8.10^{-6}$	$16,5.10^{-6}$	$17,3.10^{-6}$	$17,6.10^{-6}$
U-Mo 2 %	$15,2.10^{-6}$	$15,8.10^{-6}$	$16,4.10^{-6}$	$16,9.10^{-6}$
U-Mo 3 %	$14,3.10^{-6}$	$15,2.10^{-6}$	$15,9.10^{-6}$	$15,9.10^{-6}$
U-Mo 4 %	$14,5.10^{-6}$	$15,1.10^{-6}$	$15,7.10^{-6}$	$16,3.10^{-6}$

2/ Corrélation entre le processus de la transformation et la taille du grain

Les résultats obtenus nous ont permis de situer dans quelles zones de température les décompositions se produisent pour des vitesses moyennes de refroidissement définies et de comparer les microstructures correspondantes.

Ceci nous donne la possibilité de connaître le processus des transformations, lorsque les alliages ont été obtenus à l'état coulé et d'expliquer les raisons pour lesquelles ils présentent un grain fin lorsque la concentration en molybdène atteint 1 % alors que le grain reste grossier lorsque la teneur est inférieure à 0,9 %.

Une microstructure à grains fins peut être obtenue dans les alliages d'uranium en effectuant des refroidissements rapides à la température ambiante. Les éléments d'addition favorables sont ceux qui produisent un abaissement du point de transformation. La transformation se produit alors dans une zone de température où la vitesse de diffusion est faible et la vitesse de germination élevée. (64 - 66 - 65).

Nous avons observé dans le cas de l'alliage à 0,5 % en poids de Mo, une réduction de la taille du grain de 500 μ jusqu'à 150 μ lorsque la vitesse de refroidissement passe de 2,5 à 100 °C/mn. Cette diminution de la taille du grain est bien due à l'abaissement de la température de transformation, mais toutefois elle reste faible.

Dans le cas des alliages à 1, 2 et 3 % en poids de Mo, pour toutes les vitesses de refroidissement, la microstructure est à grains fins. Les courbes montrant la variation de la taille du grain en fonction de la teneur en molybdène (fig. 53) font apparaître un très net changement de pente pour une teneur légèrement inférieure à 1 %.

Le refroidissement dans les moules de coulée à des vitesses allant de 20 à 60 °C/mn produit ainsi toujours un grain affiné.

Cet affinage du grain est dû au processus de la germination de la phase α.

Nous avons observé que l'aspect micrographique après refroidissement à des vitesses de 2,5 à 100 °C/mn correspond toujours à une décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) identique à celle observée après transformation isotherme dans la zone de température comprise entre 645 °C et 570 °C.

La précipitation de la phase α lamellaire se fait dans une matrice γ pour les teneurs 2, 3, 4 % ou ($\gamma + \beta$) pour la teneur 1 %. Le grain individuel est constitué par chacune des lamelles α ou γ et l'apparence micrographique des grains anguleux de 20 à 50 μ ne correspond en réalité qu'à des groupes de lamelles présentant une même orientation cristallographique et qui de ce fait, ont une même action sur la lumière polarisée.

La vitesse de précipitation des lamelles est supérieure à leur vitesse de croissance ; cette forme de précipitation est classique (67), l'aspect micrographique correspond généralement à des précipités dont deux dimensions sont à peu près équivalentes, et la troisième beaucoup plus faible, il existe une taille optimum, et dans le cas des alliages uranium-molybdène les lamelles ne dépassent jamais 60 μ de longueur, et 2μ de largeur.

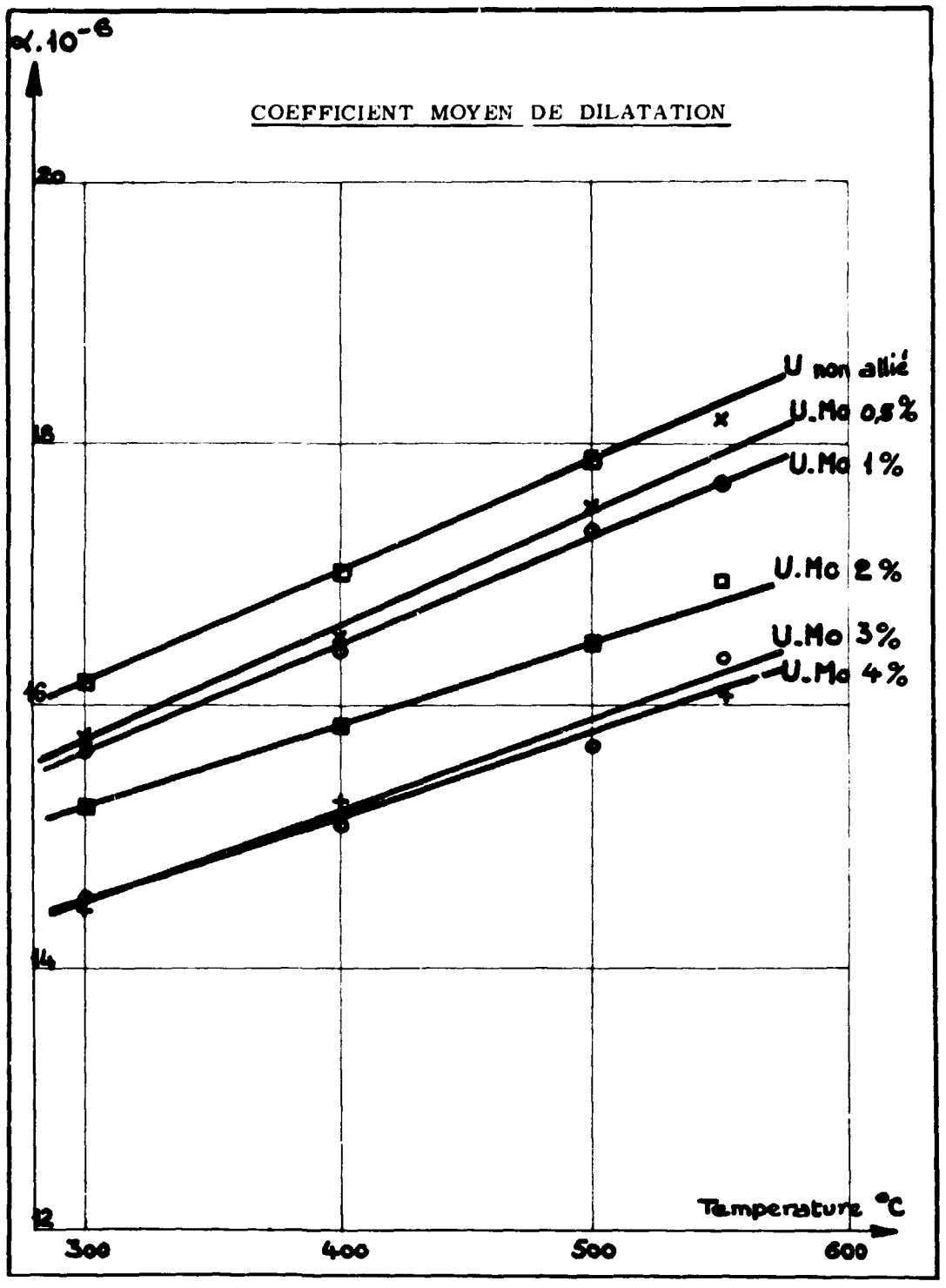


Fig. 52

V - DISCUSSION DES RESULTATS.

Les courbes de transformations en refroidissement continu se situent toujours par rapport aux courbes TTT correspondantes, dans un domaine de températures moins élevées, elles sont également déplacées dans un domaine de temps plus longs. Des résultats comparables ont été indiqués par Doldon (68).

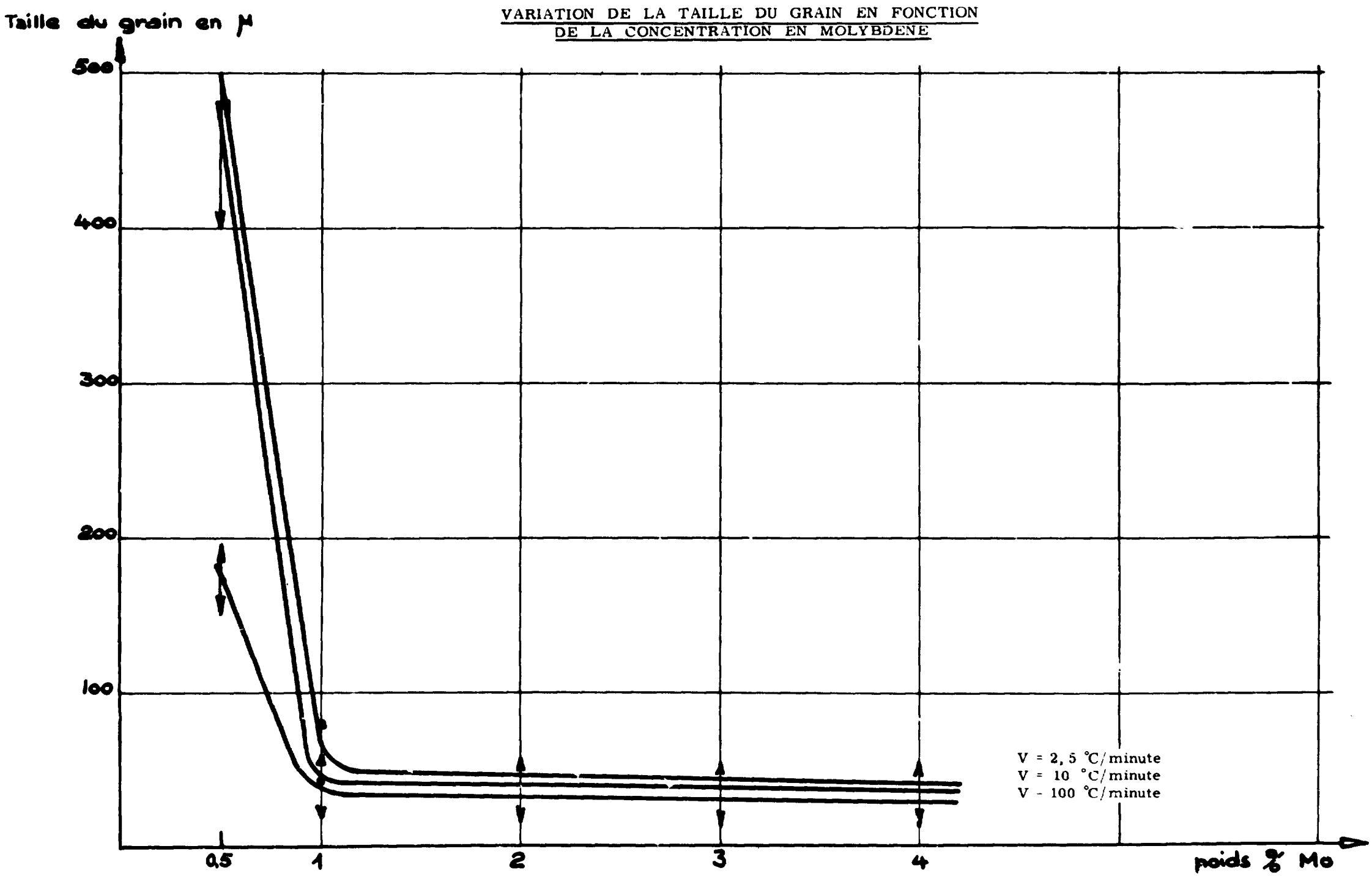

VARIATION DE LA TAILLE DU GRAIN EN FONCTION
DE LA CONCENTRATION EN MOLYBDENE
Taille du grain en μ
500
400
300
200
100
0,5
1
2
3
4
poids % Mo
V = 2, 5 °C/minute
V = 10 °C/minute
V - 100 °C/minute

Fig. 53

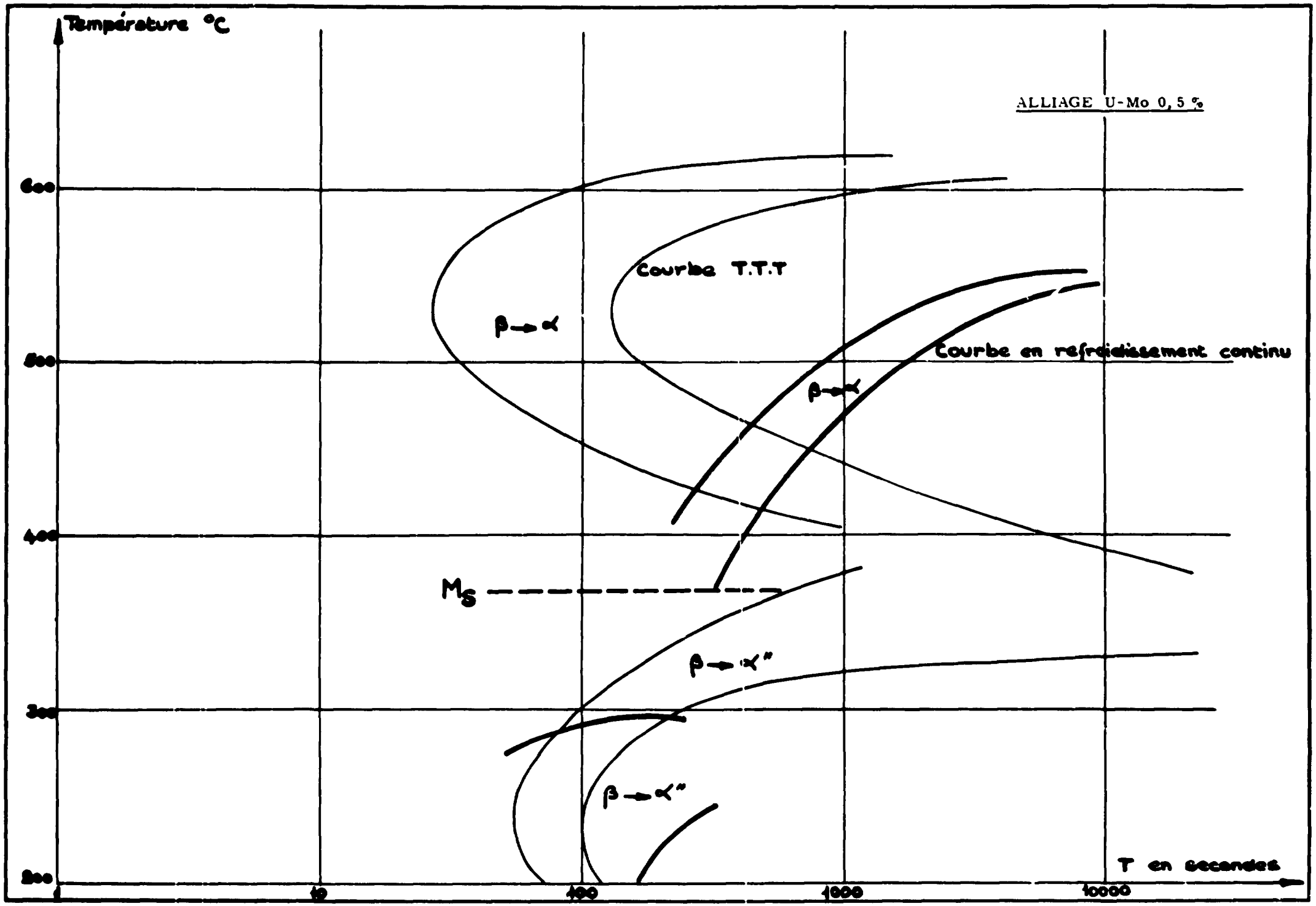

Température °C
ALLIAGE U-Mo 0,5 %
600
500
400
300
200
Courbe T.T.T
β → α
Courbe en refroidissement continu
β → α
Ms
β → α''
β → α''
1
10
100
1000
10000
T en secondes

Fig. 54

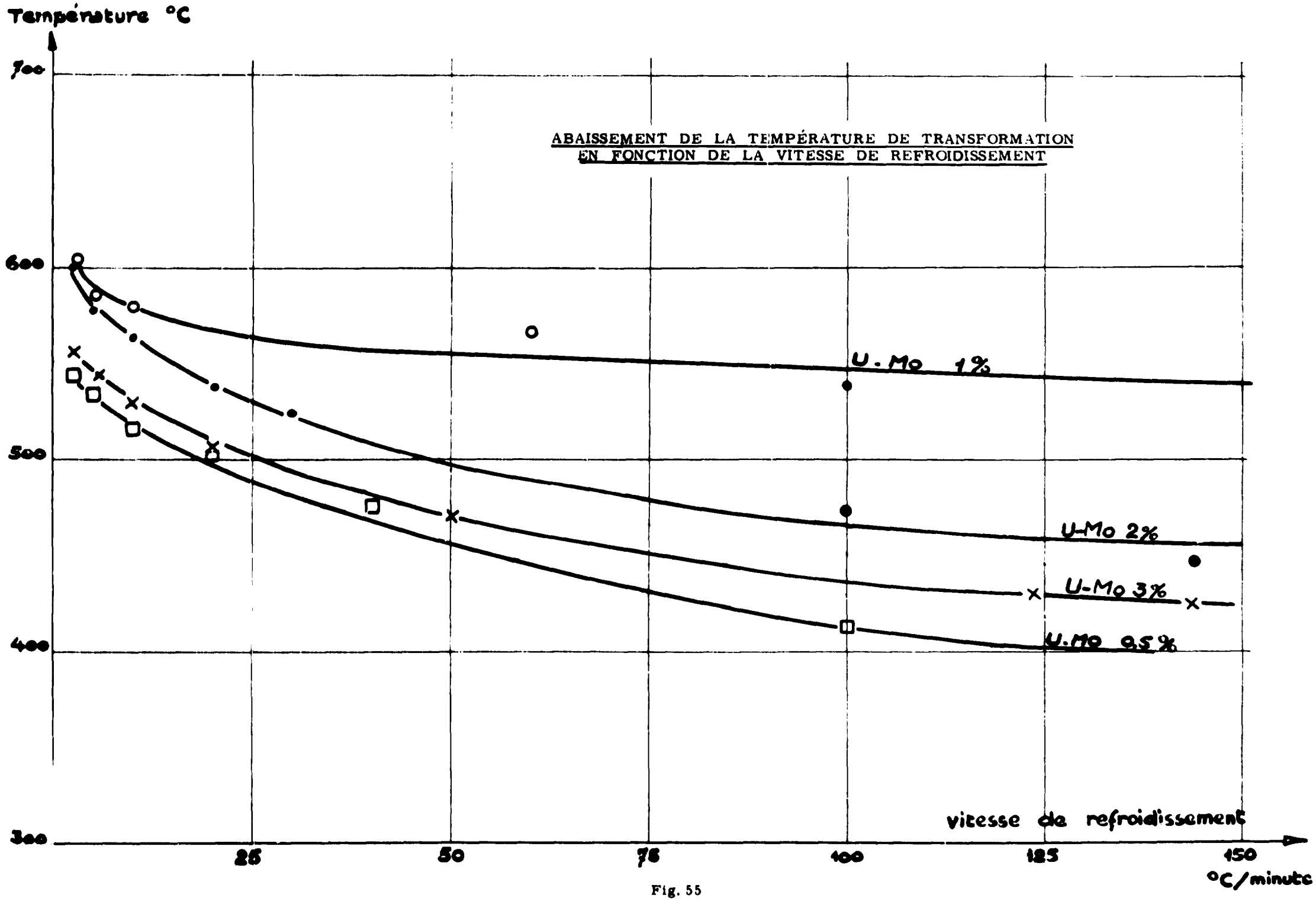

ABAISSEMENT DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION
EN FONCTION DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT
Température °C
700
600
500
400
300
U-Mo 1%
U-Mo 2%
U-Mo 3%
U-Mo 0,5%
vitesse de refroidissement
25
50
75
100
125
150
°C/minute

Fig. 55

La figure 54 reproduit la courbe TTT et la courbe en refroidissement continu de l'alliage à 0, 5 %. Nous observons que le nez de la courbe en C (germination et croissance) est situé à 550 °C et 30 s, tandis que celui de la courbe en refroidissement continu est situé à 425 °C et 4 mn. Nous observons, cependant, une particularité : aucune transformation martensitique n'est décelée après refroidissement continu sur les alliages à 1, 2, 3 % bien que les débuts de transformation soient situés au-dessous des températures M_s, exemples :

500 °C pour l'alliage à 1 % dont le point M est à 530 °C
430 °C " " " 2 % " " " " " " 475-500 °C
350 °C " " " 3 % " " " " " " 425-450 °C

Les courbes (fig. 55) montrent l'abaissement des températures de transformation (645 °C à l'équilibre). Nous voyons que, pour les alliages à 1, 2, 3 % l'hystérésis croît en fonction de la vitesse de refroidissement et en fonction de la teneur en molybdène.

Dans le cas de l'alliage à 0, 5 %, l'hystérésis est toujours plus importante ; le molybdène est, à cette teneur, un stabilisant de la phase β et abaisse ainsi d'une façon importante la température de transformation. L'affinage du grain qui en résulte reste faible : 150 μ.

Lorsque la vitesse de refroidissement est beaucoup plus importante (trempe), la phase β est conservée à la température ambiante. Il n'y a ainsi pas de possibilité d'obtenir un affinage du grain important après refroidissement continu, même rapide à la température ambiante, dans les alliages dont la teneur en molybdène est inférieure à la solubilité solide maximum en phase β : 0, 9 % environ.

CONCLUSION

I - CARACTERISTIQUES DES TRANSFORMATIONS ISOTHERMES ET DES TRANSFORMATIONS AU COURS DE TREMPES.

Chacun des alliages uranium-molybdène de teneur 0,5 à 4 % en poids de Mo, se transforme selon l'un ou l'autre des deux mécanismes : germination et croissance ou cisaillement.

A - Transformation par germination et croissance

Nous avons mis en évidence les processus des transformations de solutions solides β et de solutions solides γ.

Dans le premier cas la transformation est une décomposition eutectoïde et dans le second cas la transformation de solutions solides γ, conduit selon la température aux phases $(\alpha + \gamma)$ ou $(\alpha + \gamma')$. Nous avons établi une distinction très nette entre les processus des deux transformations : $\gamma \longrightarrow (\alpha + \gamma)$ et $\gamma \longrightarrow (\alpha + \gamma')$, et tracé les courbes TTT correspondant à chacune d'entre elles.

La première transformation est de type classique. C'est une précipitation de phase α lamellaire dans une matrice γ, dans la zone de température comprise entre 645 et 570 °C.

La seconde qui a lieu entre 570 °C et la température M_s présente des caractéristiques très particulières, elle débute par une précipitation très fine de phase α dans une matrice γ déformée. La vitesse de réaction est très grande et la phase α apporte le durcissement structural à l'alliage.

L'étape suivante, très lente, correspond à l'enrichissement de la matrice γ jusqu'à la teneur correspondant à la phase ordonnée γ'.

Ces différences de vitesses considérables, sont spécifiques des alliages de faible teneur en molybdène pour lesquels la trempe ne stabilise pas de solution solide γ à la température ambiante.

B - Transformation martensitiques

Nous avons montré les aspects particuliers α' et α'' de la phase α orthorhombique, obtenus par transformations martensitiques.

Nous avons mis en évidence une nouvelle phase dans les alliages uranium-molybdène : la phase α'_b de structure monoclinique, les paramètres de cette phase ont été déterminés dans le cas de l'alliage à 3 % de molybdène.

α'' est formé à partir de la phase β. La rétention de solutions solides β à la température ambiante, par trempe à partir de la phase γ, n'est possible que pour les alliages dont la teneur en molybdène est inférieure au maximum de solubilité en phase β : 0,9 % environ, α'' est alors obtenu par transformation isotherme au-dessous de 360 °C (alliage à 0,5 %).

Pour les alliages de teneur supérieure à 0,9 % la trempe à partir de la phase γ produit la transformation martensitique de celle-ci sans passage intermédiaire décelable par la phase β. On obtient alors, suivant la concentration en molybdène de la solution solide γ : α' de structure orthorhombique ou α'_b de structure monoclinique.

La transformation par cisaillement de la solution solide γ, cubique centrée en une structure orthorhombique ne se produit que pour des teneurs en molybdène comprises entre le maximum de solubilité solide en phase β (0,9 %) et environ 1,5 %. La transformation de la solution solide γ en une structure monoclinique, nécessite une teneur en molybdène supérieure à 1,5 %. Dans le cas où cette teneur atteint 4 % la transformation par cisaillement du réseau cubique centré en un réseau monoclinique nécessite le passage intermédiaire par la phase anisotrope γ_o.

II - II - CARACTERISTIQUES DES TRANSFORMATIONS EN REFROIDISSEMENT CONTINU.

L'étude des transformations au cours de refroidissements continus, nous a permis de connaître les propriétés structurales des alliages suivant le refroidissement subi, et de définir dans quelle zone de température s'est effectuée la transformation.

Nous avons constaté que, pour les vitesses de refroidissement correspondant à celles des alliages coulés, la décomposition s'effectue avec une hystérésis très importante, en particulier pour l'alliage à 0,5 %, pour lequel la phase β est maintenue jusqu'à 450-500 °C.

Ceci est un inconvénient notable pour l'élaboration d'un matériau combustible, si la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ prend place à une température très basse, les différences de volume qui l'accompagnent peuvent produire des fissurations.

Dans le cas des alliages à 1 - 2 et 3 %, un tel inconvénient n'existe pas et une isotropie statistique est conférée à la microstructure par la décomposition lamellaire fine.

Nous avons également montré que la taille du grain dépend de la nature de la phase-mère et par là du processus de la transformation, différenciant ainsi les alliages de teneur inférieure à la limite maximum de solubilité solide en phase β (0,9 %) de ceux présentant une teneur allant de 0,9 % jusqu'à la concentration limite permettant la rétention de solution solides γ à la température ambiante.

Au cours de refroidissements continus la précipitation fine de la phase α est obtenue avec les alliages de teneur 2 - 3 et 4 % pour des vitesses de refroidissement dépassant respectivement 100, 10 et 2,5 °C/mn et des structures martensitiques sont observées dans le cas des alliages 0,5 et 4 %.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. ENGLANDER - Thèse ingénieur-docteur (1957). Rapport C. E. A. n° 776.

(2) D. AHMAN, A. I. SNOW, A. S. WILSON : C. T. 2496, M. I., (1945).

(3) P. C. L. PFEIL. J. Inst. Metals, 77, 553, (1950).

(4) H. A. SALLER, F. A. ROUGH, D. A. VAUGHAN : BMI 72 (1951).

(5) H. A. SALLER, F. A. ROUGH, D. G. BENNETT : BMI 730 (1952).

(6) A. S. WILSON, R. E. RUNDLE : Acta Crystallographica, 2, 126, (1949).

(7) S. T. KONOBEEVSKY : A/Conf. 15/P/2230 (1958).

(8) A. E. DWIGHT : ANL 5717 (1958).

(9) P. C. L. PFEIL, J. D. BROWN, G. K. WILLIAMSON : AERE M/R/ 2498 (1958).

(10) C. W. TUCKER : Acta Crystallographica, 4, 425, (1951).

(11) C. W. TUCKER : Acta Crystallographica, 6, 753, (1953).

(12) C. W. JACOB, B. E. WARREN, J. Am. Chem. Soc. 59, 2588, (1957).

(13) J. THEWLIS, Nature, 198, (1951).

(14) J. J. KATZ, E. RABINOVITCH, The Chemistry of Uranium New-York (1951).

(15) P. C. L. PFEIL, J. D. BROWN, AERE M/R/ 1333 (1954).

(16) C. W. TUCKER, J. Inst. Metals, 78, 760 (1950-51).

(17) M. W. BURKHART, B. LUSTMAN, (1955) rapporté sur BMI 1000.

(18) W. A. BOSTROM, E. K. HALTEMAN, Proc. 2nd, Nuclear Engineering in Science Congress, Part 2, 184 (1957).

(19) R. F. BOYLE, E. K. HALTEMAN, rapporté sur Proc. 2nd, Nuclear Engineering in Science Congress, Part 2, 184 (1957).

(20) E. K. HALTEMAN, Acta Crystallographica, 10, 166 (1957).

(21) A. E. DWIGHT, ANL 5797 (1958-59).

(22) J. A. STOHR, Note C. E. A. n° 212.

(23) A. VIROT, Note C. E. A. à paraître.

(24) R. SMOLUCHOWSKI, Phase transformations in solids p. 149 (London 1951).

(25) A. H. COTTRELL, Métallurgie structurale théorique p. 297 (Paris 1955).

(26) R. BECKER, Annalen der Physik, Leipzig, 32 (1938) et Proc. Phys. Soc. 52-71 (1940).

(27) A. R. TROIANO, A. B. GRENIGER, Metal Progress, 50, 303 (1946).

(28) M. COHEN, Phase transformations in solids p. 588 (London 1951).

(29) L. KAUFMAN, M. COHEN, Thermodynamics and Kinetics of martensitic transformations. Progress in metals physics 7 London 1958.

(30) J. LANIESSE, M. BOULEAU, Note C. E. A. n° 269 (1959).

(31) M. ENGLANDER, J. LANIESSE, J. A. STOHR, Rapport C. E. A. int. n° 1 (1950).

(32) G. NOMARSKI, Revue de Métallurgie, 52, 121 (1955).

(33) B. W. MOTT, H. R. HAINES, Metallurgia, 215 (1951).

(34) P. A. JACQUET, Metallurgical Review, 1, 157 (1956),
G. KNUTH, Winterfeldt Mikroskopie, 5, 184 (1950).

(35) P. A. JACQUET, Note technique ONERA n° 40 (1957).

(36) F. SEBILLEAU, Rech. Aéronautique 59 (1957).

(37) J. LEHMANN, Communication aux journées métallurgiques d'automne (1958) à paraître dans Revue de Métallurgie

(38) N. AZAM, Comptes rendus d'essais, service de Technologie n° K 40 et K 54 (1957).

(39) A. WINOGRADSKI, G. DURET, Comptes rendus d'essais Service Technologie n° VII - 93-123 et 124 (1958).

(40) A. WINOGRADSKI, M. BARON, G. DURET, M. BAPTISTE, comptes rendus d'essais, service Technologie, n° VII 112 et 114 (1958).

(41) A. WINOGRADSKI, M. GAUTIER, L. LE NAOUR, J. LE NAOUR, comptes rendus d'essais, service Technologie n° VII - 118.

(42) A. G. HARDING, M. B. WALDRON, AERE M/R - 2673 part I 1958.

(43) J. LEHMANN, C. R. Acad. Sci. Fr. t. 248 p. 2098-2100 1959.

(44) M. D. JEPSON, R. S. KEHOE, R. W. NICHOLS, G. F. SLATTERY A/Conf 15/P/27 (1958).

(45) E. G. ZUKAS, Proc. 2nd, Nuclear Engineering in Science Congress, 16 (1957).

(46) R. J. VAN THYNE, D. J. McPHERSON, Trans. ASM, Vol 49 p. 576 (1957).

(47) J. BELLOT, P. DOSIERE, J. M. HENRY, Rapport DMCA/559 (1958).

(48) G. DONZE, G. CABANE, Rapport DMCA/685 (1959).

(49) M. B. WALDRON, R. C. BURNETT, S. F. PUGH, AERE M/R 2554 (1958).

(50) HOLDEN, Acta metallurgica, 1 - 6 P. 617 (1958).

(51) D. W. WHITE, J. of Metals 7 - 1221 (1955).

(52) R. W. BUZZARD, R. B. LISS, D. P. FICKLE, AECD-3418 (1953).

(53) A. G. KNAPTON, J. Inst. Metals, 83 - 497 (1954-55).

(54) R. K. Mc GEARY, W. A. BOSTROM, M. W. BURKART, E. K. HALTEMAN, R. D. LEGETT, T. R. PADDEN, Part I, WAPD 127 (1955).

(55) J, LEHMANN, H. AUBERT, Symposium sur la recristallisation C. E. A. (1957).

(56) L. GUTTMAN, Trans. AIME, vol 188, 1472 (1950).

(57) J. S. BOWLES, C. S. BARRETT, L. GUTTMAN, Trans. AIME vol 188, 1478 (1950).

(58) L. C. CHANG, T. A. READ, Trans. AIME, vol 189, 47 (1951).

(59) A. G. HARDING, M. B. WALDRON, C. KNIGHT, AERE M/R 2673 A Part II.

(60) H. UBERSCHLAG, Département d'Electronique du C. E. N.

(61) M. PRUNA, P. LEHR, G. CHAUDRON, Revue de Métallurgie n° 9, 589 (1954).

(62) P. LEHR, Thèse Doctorat d'Etat (1957), Rapport C. E. A. n° 800.

(63) J. BERNARD, B. BOUDOURESQUES, Note C. E. A. n° 157 (1956).

(64) M. ENGLANDER, Revue de Métallurgie, n° 12 - 1177 (1958).

(65) J. LEHMANN, H. AUBERT, Revue de Métallurgie n° 12 - 1188 (1958).

(66) H. AUBERT, J. GERLAND, Revue de Métallurgie à paraître.

(67) H. K. HARDY, N. J. HEAL, Report en precipitation Progress in Metals Physics 5, p. 143 (London 1954).

(68) R. DOLDON, IGR TN/C 370 (1956).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I - DIAGRAMME D'EQUILIBRE 5
I - Description des diagrammes d'équilibre publiés 5
1) Solutions solides γ 6
2) Phase ordonnée γ' 6
3) Solutions solides β et α 6

II - Tracé du diagramme d'équilibre 8
1) Matériaux utilisés et mode opératoire 8
2) Résultats expérimentaux 9
3) Discussion 9

CHAPITRE II - NATURE ET CARACTERISTIQUES DES TRANSFORMATIONS AU COURS DE TREMPE 11
I - Méthodes et appareillage 11
1) Traitements thermiques 11
2) Détermination des points M_s 14
3) Examens micrographiques 15
4) Diffraction des rayons X 16
a) Chambre de diffraction Seeman-Bohlin 16
b) Diffractomètre à compteur 16
5) Mesures de dureté 16

II - Classification des alliages 16

III - Transformations de la phase β 16
1) Examens micrographiques 16
2) Mesures de dureté 17
3) Diffraction des rayons X 17

IV - Transformations simultanées de la phase β et de la phase γ 17
1) Examens micrographiques 17
a) Décomposition lamellaire ($\alpha + \gamma$) 17
b) Microstructure α' 20
c) Microstructure α'' 21
2) Mesures de dureté 22
3) Diffraction des rayons X 22

V - Transformations de la phase γ 22
A) Transformations $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$ 22
1) Examens micrographiques 22
2) Mesures de dureté 23
3) Diffraction des rayons X 23
B) Transformations $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$ 23
1) Examens micrographiques 23
2) Mesure de dureté 23
3) Analyse radiocristallographique 26
a) Chambre Seeman-Bohlin 26
b) Diffractomètre à compteur 26

Pages

4) Corrélation entre micrographie, dureté et diffraction de rayons X 28
C) Transformations $\gamma \longrightarrow \alpha'_b$ 29
a) Phase α'_b 29
1°) Examens micrographiques 29
2°) Mesures de dureté 29
3°) Analyse radiocristallographique 29
b) Phase γ_o 34
1°) Examens micrographiques 34
2°) Mesures de dureté 34
3°) Diffraction des rayons X 34
c) Evolution des structures γ_o et α'_b 34

VI - Discussion 35
1°) Variation des points M_s avec la concentration en molybdène 35
2°) Transformation $\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$ 37
3°) Transformations martensitiques 37
- Microstructure α'' 37
- Microstructure α'_b 37
- Phase γ_o 38
- Différences entre α' et α'_b 38

CHAPITRE III - ETUDE DES TRANSFORMATIONS EN REFROIDISSEMENT CONTINU 39
I - Méthodes et appareillage 39
II - Alliages présentant les 2 transformations $\gamma \longrightarrow \beta$ et $\beta \longrightarrow \gamma$ 40
1°) Alliage à 1% en poids de Mo 41
2°) Alliage à 0, 5% en poids de Mo 41

III - Alliages ne présentant que la transformation $\gamma \longrightarrow \alpha$ 45
1°) Alliage à 2% en poids de Mo 45
2°) Alliage à 3% en poids de Mo 45
3°) Alliage à 4% en poids de Mo 48

IV - Propriétés structurales des alliages 48
1°) Détermination des coefficients de dilatation 48
2°) Corrélation entre le processus de la transformation et la taille du grain 49

V - Discussion des résultats 50

CONCLUSIONS
I - Caractéristiques des transformations isothermes et des transformations au cours de trempes 55
A) Transformations par germination et croissance 55
B) Transformations martensitiques 55

II - Caractéristiques des transformations en refroidissement continu 56

BIBLIOGRAPHIE 57

IMP. LOUIS-JEAN - GAP

Dépôt légal n° 202 - 1959

FIN