

1964
MAY 2 1964 MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ENERGIE ATOMIQUE

MASTER

**ETUDE DES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES
URANIUM-NIOBIUM A FAIBLE TENEUR EN NIOBIUM
TREMPÉS DEPUIS LES DOMAINES GAMMA
BÊTA + GAMMA, PUIS REVENUS A DIFFÉRENTES
TEMPÉRATURES. COMPARAISON AVEC LES ALLIAGES
URANIUM-MOLYBDÈNE**

par

Claude COLLOT

Rapport C.E.A. n° 2341

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

1963

DISCLAIMER

This report was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States Government. Neither the United States Government nor any agency Thereof, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof.

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Claude COLLOT

PREMIÈRE THÈSE

Etude des transformations des alliages uranium-niobium à faible teneur en niobium trempés depuis les domaines gamma et bêta+gamma, puis revenus à différentes températures. Comparaison avec les alliages uranium-molybdène

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Etude cinétique de la transformation bainitique

Soutenues le 28 Septembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. R. FAIVRE

Président

J. AUBRY

Examinateurs

A. HEROLD

Invité

G. CABANE

A Mes Parents

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A Mon Maître

Monsieur le Professeur René FAIVRE
Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique,
Directeur Scientifique de l'Ecole
Nationale Supérieure
de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines.

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Malgré la rareté du niobium, les difficultés de sa métallurgie et de celle des alliages uranium-niobium, ces derniers ont suscité un certain intérêt de recherche fondamentale. Les principaux travaux sur ce système ont été effectués par Rough et Bauer (1), Rogers (2), Dwight et Mueller (3), Pfeil et al. (4), Spedding et al. (5) et enfin Ivanov et Badajeva (6). Le diagramme d'équilibre (figure 1) groupe les résultats de ces auteurs. Il présente une zone de solubilité en phase γ très large : cette miscibilité s'étend à toutes températures jusqu'à 70 pour 100 atomique d'uranium. En phase β la solubilité maximale est de 1,7 at. % de niobium à 720°C. A la température du péritectoïde la solubilité en phase β est de 0,5 at. % de niobium et dans l'uranium α 1,5 %. Cette solubilité en phase α décroît rapidement lorsque la température s'abaisse.

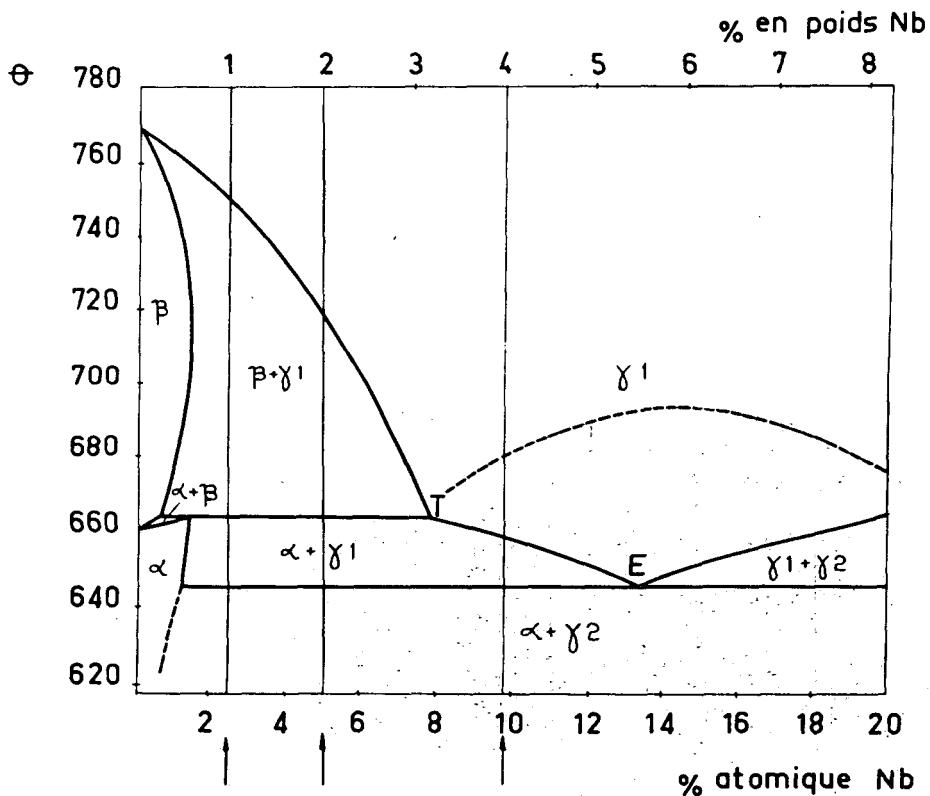


Figure 1 - Système uranium-niobium. Alliages riches en uranium. Le diagramme rassemble les résultats des auteurs cités de (1) à (8) et notamment ceux de Pfeil (4). Les flèches indiquent les compositions des alliages étudiés dans notre travail. On voit que, selon la température de début de trempe, ces alliages peuvent être initialement soit en phase γ soit sous forme du mélange $\beta + \gamma$.

La solution solide γ riche en uranium se décompose par réaction eutectoïde à 650° C environ. Roof (7), puis Mueller (8) et Dwight (3) ont indiqué une structure tétragonale centrée dont la limite est figurée en pointillés sur le diagramme. D'après Rogers, Pfeil et Dwight, la réaction $\beta \longrightarrow \alpha$ est du type péritectoïde à $666 - 2^\circ C$; comme cette température est supérieure à celle de l'eutectoïde, on observe l'existence d'un domaine ($\alpha + \gamma_1$) et la réaction eutectoïde s'écrit : $\gamma_1 \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2$, γ_2 désignant la solution cubique centrée dérivée du niobium.

La structure stable à la température ambiante est l'eutectoïde ($\alpha + \gamma_2$); en pratique, on observe des structures métastables intermédiaires, car la réaction qui la produit devient très lente au-dessous de 450° C.

Dans le présent travail, nous avons étudié les transformations des alliages uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium, soit 1 % en poids et à 5 atomes %, soit 2 % en poids, au cours de leur trempe depuis les domaines γ et $\beta + \gamma_1$ et au cours de leur revenu ultérieur à diverses températures.

Nous avons saisi les conditions de conservation de la phase β à la température ambiante. Nous avons suivi sa décomposition par diffraction des rayons X et par dilatométrie isotherme. Cette dernière méthode nous a permis de tracer les courbes de début et de fin de transformation pour l'alliage à 2,5 at. % de niobium. Nous avons ensuite effectué une étude cinétique complète qui nous a conduit à la détermination de l'énergie d'activation. Nous avons comparé l'ensemble de ces résultats à ceux que nous avons nous-même obtenus pour un alliage uranium-molybdène contenant 2,8 at. % de molybdène.

Au cours de l'étude de la trempe depuis le domaine γ , nous avons mis en évidence une structure martensitique qu'il faut rapprocher de celle que de nombreux auteurs (9) (10) (11) ont observée dans les alliages uranium-molybdène. Madame Lehmann a montré que cette structure provient de la décomposition de la phase β à basse température. Nous avons analysé cette structure martensitique par micrographie et radiocristallographie.

Nous diviserons notre exposé en quatre parties :

- Premier chapitre : Méthodes expérimentales,
- Deuxième chapitre : Etude des transformations de la phase γ ,
- Troisième chapitre : Etude cinétique des transformations à partir du domaine $\beta + \gamma_1$,
- Quatrième chapitre : Comparaison des transformations des alliages uranium-niobium à celles des alliages uranium-molybdène.

Nous exprimons notre respectueuse reconnaissance à Monsieur René FAIVRE, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique, Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, qui a dirigé nos recherches, pour les conseils qu'il nous a prodigués et la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Messieurs les Professeurs J. AUBRY et A. HEROLD qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Nous exprimons aussi nos sentiments de très profonde gratitude à Monsieur SALESSE, Chef du Département de Métallurgie et à Monsieur CABANE, Chef du Service de Recherches de Métallurgie Physique et Chimique, du Commissariat à l'Energie atomique pour l'intérêt constant qu'ils nous ont témoigné.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire; les discussions que nous avons eues nous ont été très utiles. Nos remerciements vont également à tous les techniciens du laboratoire de Physique de l'Etat Métallique.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I - FABRICATION DES ALLIAGES

Les alliages uranium-niobium à 2,5 et 5 atomes % de niobium et l'alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène ont été préparés au Département de Métallurgie du Commissariat à l'Energie atomique, sous la direction de Monsieur CABANE que nous tenons à remercier très sincèrement ici.

Ils ont été élaborés dans un four à induction sous vide.

II - USINAGE DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont usinés au tour sous un arrosage abondant d'un mélange d'eau et d'huile soluble, afin d'éviter l'inflammation des tournures d'uranium. Ils sont taillés dans le métal brut de coulée et peuvent prendre différentes formes, selon l'usage pour lequel ils sont prévus.

1/ Eprouvettes dilatométriques

Ce sont des cylindres de 3 millimètres de diamètre et de 30 millimètres de hauteur ; ils sont percés à l'une des extrémités d'un trou coaxial de 1,5 millimètre de diamètre, 15 millimètres de profondeur et taraudé sur 5 millimètres, qui permet le passage d'un couple thermoélectrique destiné à enregistrer la loi de refroidissement.

Pour l'examen structural nous avons effectué, sur la tranche de ces éprouvettes, des clichés de Debye-Scherrer par réflexion à l'aide d'une chambre de Guinier-Seeman-Bohlin spéciale.

2/ Echantillons destinés à l'analyse par diffraction des rayons X à l'aide du goniomètre à compteur de Geiger.

Cette technique exige une surface d'exposition égale ou supérieure à 1 centimètre carré, de manière à ce que toute la largeur du faisceau de rayons X soit utilisée. Nous prenons des plaquettes de 15 millimètres de diamètre et de 1,5 millimètre d'épaisseur. Ces disques permettent de réaliser des conditions de trempe assez voisines de celles auxquelles sont soumises les éprouvettes dilatométriques.

Nous employons les deux types d'échantillons en micrographie, avec une préférence toutefois pour les seconds : l'obtention des surfaces planes est beaucoup plus facile.

III - POLISSAGE DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES MICROGRAPHIQUES

Les éprouvettes subissent d'abord un polissage mécanique sur des papiers paraffinés immersés dans l'eau afin d'éviter tout échauffement du métal.

On procède ensuite au polissage électrolytique :

- soit au Disa-Electropol, sous une tension de 25 volts, pendant 3 secondes, avec le bain A, propre à l'uranium. Cette méthode ne peut s'appliquer qu'après un polissage mécanique très soigné que l'on termine aux alumines 12 heures et 24 heures.
- soit avec le bain acétochromique, sous une tension de 12 volts, pendant des temps compris entre 5 et 10 minutes. Voici la composition de ce bain :

| | |
|------------------------------|-----------------------|
| anhydride chromique | : 65 grammes |
| acide acétique cristallisble | : 500 cm ³ |
| eau | : 65 cm ³ |

La cellule d'électrolyse est refroidie par une circulation d'eau. Après polissage, l'échantillon est lavé à l'eau chaude, à l'alcool puis séché.

Les micrographies des figures (2) (3) et (4) illustrent l'emploi de ces deux électrolytes : la première représente la structure α d'un alliage à 0,5 at. % de niobium, peu différente de celle de l'uranium non allié ; le polissage a été effectué avec le bain A, et l'observation en lumière polarisée. Les deux autres montrent les alliages bruts de coulée à 2,5 et 5 at. % de niobium ; après polissage avec le bain acétochromique, l'examen en lumière naturelle révèle une structure à grains anguleux avec une décomposition eutectoïde à lamelles très fines et très serrées.

Nous avons utilisé, en outre, le microscope électronique : nous avons préparé une réplique directe en volatilisant du carbone par évaporation thermique dans une cloche à vide ; cette pellicule est ensuite détachée du métal sous-jacent par dissolution électrolytique. Nous avons fait l'examen par transmission.

IV - DETERMINATION DES PHASES EN PRESENCE

Pour l'identification des phases, la diffraction des rayons X constitue une méthode très sûre. Nous avons eu recours à la fois au procédé photographique et au procédé graphique direct.

1/ Méthode photographique

Nous employons une chambre de Seeman-Bohlin associée à un monochromateur à lame de quartz courbe. Nous utilisons la radiation $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) et nous opérons par réflexion, avec une incidence de 37 degrés, de manière à observer le cliché de Debye-Scherrer entre des angles de Bragg de 30 et 75 degrés. L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe. La durée de la pose est de l'ordre de 20 heures, ce qui est beaucoup trop dans le cas où nous conservons de la phase β par trempe. Comme nous le verrons dans le troisième chapitre cette phase se transforme en quelques heures dans le cas du niobium. Nous faisons alors appel au second procédé.

2/ Méthode graphique à l'aide du goniomètre à compteur de Geiger dont le principe est décrit sur le schéma de la figure 5. L'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante ω , tandis que le compteur qui reçoit successivement les faisceaux de réflexion sélective tourne à la vitesse double 2ω . Le cliché s'enregistre directement sous nos yeux : un millivoltmètre donne la courbe de l'intensité du faisceau diffracté en fonction du temps c'est-à-dire, finalement, de l'angle de rotation qui est égal à l'angle de Bragg θ . Le court-circuitage, tous les dixièmes de degré, de la différence de potentiel envoyée sur l'appareil permet l'étalonnage de l'axe des temps. Lorsque l'échantillon tourne à la vitesse de 1 degré par minute, la durée totale d'exploration du domaine angulaire 15-75 degrés est de l'ordre d'une heure.

V - FOUR DE TREMPE

Nous plaçons l'échantillon dans le four de chauffage sous vide de R. Bigot. Lors du traitement thermique, la pression dans le four reste inférieure à 10^{-4} mm de mercure. Le maintien à haute température dure environ 12 heures. Immédiatement avant trempe, la pression dans le four est ramenée à la pression atmosphérique en introduisant de l'argon Nertal. La trempe est effectuée jusqu'à la température ordinaire dans l'un des milieux suivants : argon gazeux, huile de vaseline, eau, solution diluée de chlorure de potassium. Les éprouvettes dilatométriques sont maintenues à l'intérieur du tube de sillimanite grâce au dispositif classique et les vitesses de refroidissement sont mesurées par le procédé déjà décrit (12) (13) (14). Quant aux plaquettes, elles sont simplement attachées à l'aide d'un fil de moybdène.

VI - DILATOMETRE A CAPTEUR DE DEPLACEMENT

Nous avons utilisé un dilatomètre électronique décrit antérieurement (15) (11) (16), comprenant un capteur de déplacement Philips GM 5537 associé au pont de mesure Philips PR 9300. L'en-

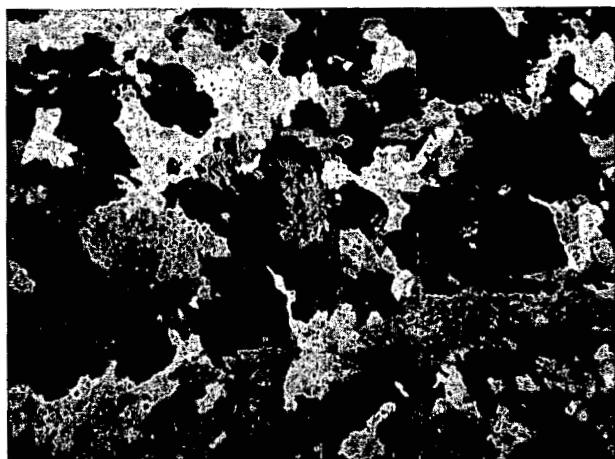


Figure 2 - Micrographie optique d'un alliage uranium-niobium à 0,5 at. % de niobium brut de coulée. Polissage au Disa-Electropol. Examen en lumière polarisée. G = $\times 200$. La structure de cet alliage est identique à celle de l'uranium pur brut de coulée.

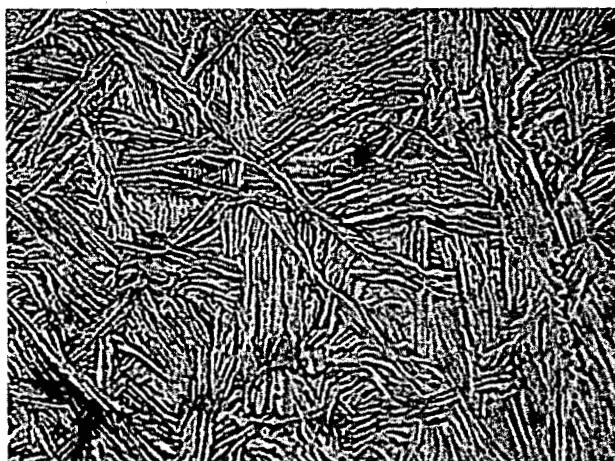


Figure 3 - Micrographie optique d'un alliage uranium-niobium à 2,5 at. % de niobium brut de coulée. Ponçage au bain acétochromique. Examen en lumière naturelle. G = $\times 750$. On observe une structure lamellaire rappelant la perlite.

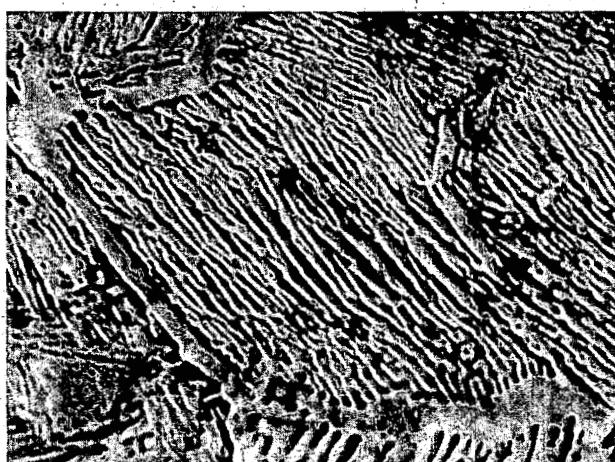


Figure 4 - Micrographie optique d'un alliage uranium-niobium à 5 at. % de niobium brut de coulée. Mêmes conditions de ponçage et d'examen que pour l'alliage à 2,5 at. % de niobium. Même type de structure.

registreur est soit un galvanomètre à suiveur de spot Sefram dans le cas des phénomènes relativement rapides, soit un millivoltmètre du type Speedomax Meci dans le cas des phénomènes plus lents. Nous employons ce dilatomètre aussi bien pour l'étude du revenu après trempe que pour la trempe étagée.

1/ Emploi en revenu

Le dispositif se compose d'un ensemble mobile verticalement et d'un ensemble fixe solidaire du bâti. La partie fixe (figure 6) supporte l'échantillon qui est maintenu sur la base d'une tige de silice ayant la forme d'un U. Cette tige est elle-même soudée à l'araldite sur une pièce métallique traversée par une circulation d'eau. Une tige également en silice et de même diamètre prend appui sur l'extrémité supérieure de l'éprouvette et transmet les variations de longueur au capteur de déplacement solidaire de la pièce métallique refroidie.

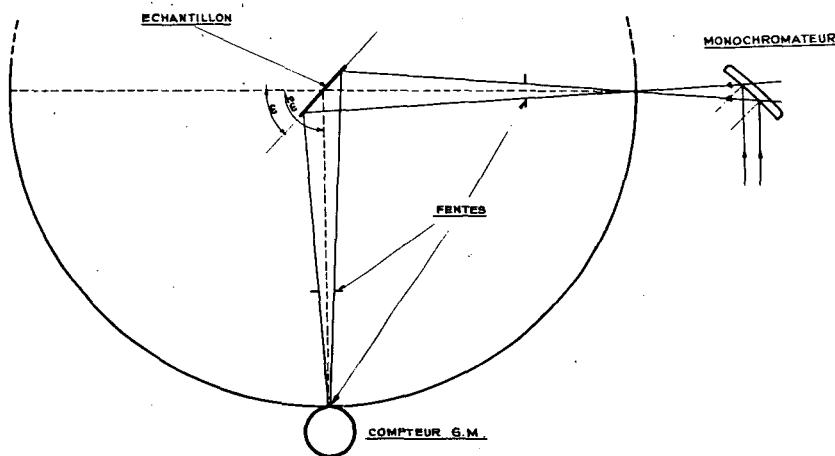


Figure 5 - Schéma de principe du goniomètre de Berthold à compteur de Geiger associé à un monochromateur à lame de quartz courbe.

La partie mobile (figure 7) se compose d'un four électrique vertical entourant un tube de sillimanite, à l'intérieur duquel nous avons placé un creuset en acier inoxydable. Ce creuset renferme le bain métallique qui est constitué soit par de l'étain soit par l'alliage de Wood.

Lors de la manipulation, le four guidé par deux rails verticaux et équilibré par deux contrepoids se déplace de bas en haut, de manière à ce que l'échantillon soit totalement immergé dans le bain métallique. Les variations de longueur sont converties en variations de tension que l'on mesure à l'aide du millivoltmètre Sefram à déroulement de papier et dont les vitesses s'échelonnent entre 12 et 300 millimètres par minute. Dans le cas du revenu à la température ambiante, les transformations sont lentes et nous remplaçons l'enregistreur Sefram par le millivoltmètre enregistreur Meci.

2/ Emploi en trempe étagée

L'échantillon est disposé de la même façon que précédemment et les mesures sont effectuées selon le même principe. Toutefois, l'ensemble mobile est constitué de deux fours électriques à creusets identiques reposant sur une plaque circulaire. L'un de ces creusets renferme un mélange de sels de composition :

| | |
|---|---------------------------------------|
| { | carbonate de potassium : 34,6 grammes |
| | chlorure de potassium : 33,7 grammes |
| | carbonate de sodium : 30,7 grammes |
| | carbonate de magnésium : 1 gramme |

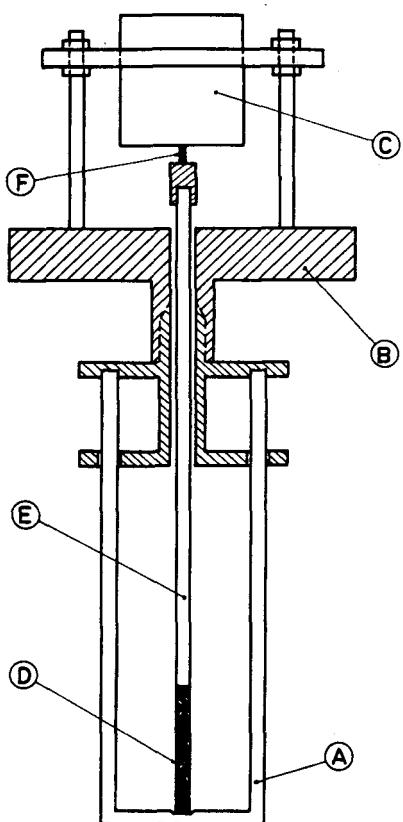


Figure 6 - Schéma de principe du dilatomètre de revenu à capteur électromagnétique de déplacement : ensemble fixe (se reporter au références (15) (11) et (16)).
 A - tige de silice en forme de U. B - pièce métallique refroidie par circulation d'eau. C - capteur de déplacement. D - éprouvette dilatométrique. E - tige de silice transmettant les variations de longueur de l'échantillon (D) au palpeur (F) du capteur de déplacement (C). F - palpeur du capteur de déplacement.

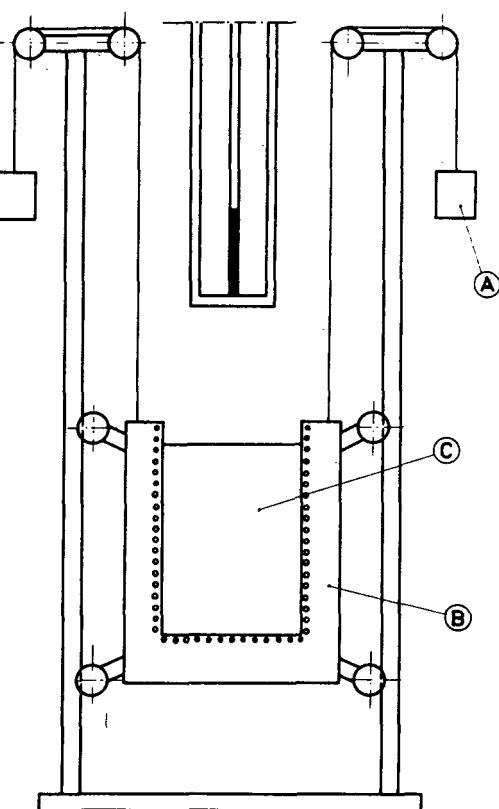


Figure 7 - Partie mobile du dilatomètre de revenu. A - contrepoids. B - four électrique. C - bain métallique.

Ce mélange fond à 450°C et il est très stable à 700°C. Il corrode peu l'uranium et l'acier utilisé pour les creusets. L'autre four contient un bain d'étain.

La manipulation débute par le maintien de l'échantillon, environ 10 minutes, à l'intérieur du bain de sels. Un mouvement de translation vertical suivi immédiatement d'un mouvement de rotation horizontal permet de substituer rapidement (en 2 secondes) le bain d'étain au bain de sels. À la sortie du premier bain, l'échantillon se recouvre d'une mince pellicule de sels qui empêche son oxydation. Un stabilisateur électronique de tension alimente le second four sous une tension suffisamment constante pour que sa température soit stabilisée à $\pm 1^\circ\text{C}$. La température de chaque bain est réglée à l'aide d'un alternostat. Les variations de tension produites par les variations de longueur de l'échantillon sont appliquées au millivoltmètre Sefram.

VII - ANALYSE THERMIQUE SIMPLE

La plupart des éprouvettes que nous avons utilisées en analyse thermique possèdent la même longueur que les éprouvettes dilatométriques, mais elles ont un diamètre de 4 millimètres. Cependant, comme la sensibilité croît lorsque le rapport surface/volume décroît, nous avons fait quelques expériences sur des échantillons de 10 millimètres de hauteur et de 8 ou 10 millimètres de diamètre.

Afin d'éviter les apports de chaleur par la tige de suspension de l'échantillon, nous avons remplacé cette tige par un fil d'alliage nickel-chrome, ou parfois un fil de molybdène, qui vient s'enrouler sur une gorge spécialement usinée à la partie supérieure de l'éprouvette. Ce montage ne permet pas l'immersion de l'échantillon dans un liquide ; il convient très bien à l'analyse thermique pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 1500°C par minute.

Les vitesses de refroidissement s'échelonnant entre 1 et 16°C/minute sont obtenues par refroidissement normal du four. Nous réalisons des vitesses de 20 à 200°C/minute en refroidissant le tube de sillimanite par un courant d'argon. Nous mesurons les vitesses de refroidissement supérieures après trempe directe de l'échantillon dans l'argon gazeux.

Les courbes d'enregistrement présentent soit un palier soit un faible changement de pente qui caractérisent les transformations (figures 8 a et 8b).

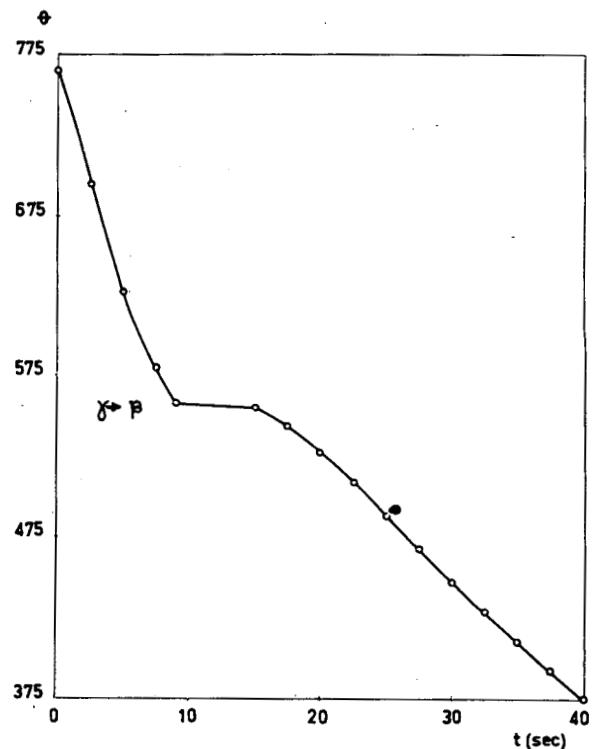
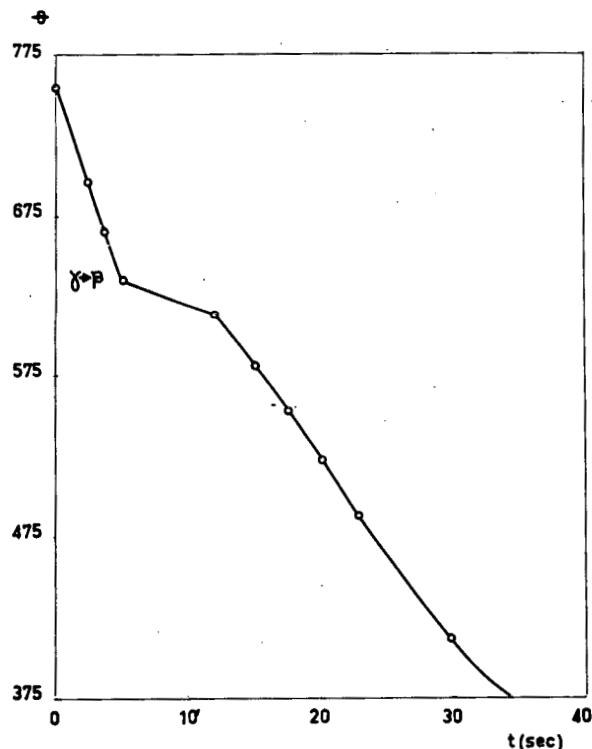


Figure 8 - Analyse thermique simple : enregistrements obtenus au moyen du galvanomètre à suiveur de spot au cours de la trempe des alliages uranium-niobium dans l'argon gazeux.
a) - Teneur en niobium : 2,5 at. %; b) - Teneur en niobium : 5 at. %

CHAPITRE II

ÉTUDE DE TRANSFORMATIONS QUI SE PRODUISENT AU COURS DU REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE γ

Les alliages uranium-niobium de teneurs 2,5 et 5 atomes % de niobium ont été trempés depuis le domaine γ , c'est-à-dire depuis des températures voisines de 800°C, jusqu'à la température ambiante dans différents milieux : argon gazeux, huile, eau, solution diluée de chlorure de potassium (10%). Nous avons réalisé quelques essais sur un alliage à 9,7 at. % de niobium, mais dans l'eau seulement.

Nous avons vérifié que pour ces teneurs inférieures à la limite de trempabilité généralement admise pour la phase γ , aucun de ces procédés de trempe ne permet de retenir cette phase qui se transforme entièrement en phase β puis en phase α au cours du refroidissement.

I - INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT SUR LA TEMPERATURE DE DEBUT DE LA TRANSFORMATION $U_\gamma \longrightarrow U_\beta$

Nous avons déterminé par analyse thermique simple la température commençante de la transformation $U_\gamma \longrightarrow U_\beta$ dans les alliages à 2,5 et 5 at. % de niobium pour des vitesses de refroidissement comprise entre 1 et 1800°C par minute, mesurées à la température d'équilibre $\beta \rightleftharpoons \gamma$, c'est-à-dire environ 750°C pour le premier alliage et environ 718°C pour le second. Nous n'observons sur les courbes enregistrées que la transformation $U_\gamma \longrightarrow U_\beta$. Cependant, pour des vitesses de refroidissement très faibles, de l'ordre de 5°C/minute, un léger changement de pente traduit la transformation $U_\beta \longrightarrow U_\alpha$ dans l'alliage à 2,5 at. % de niobium. Il n'en est pas de même dans l'autre alliage : cette transformation débute sans doute avant la fin de la première.

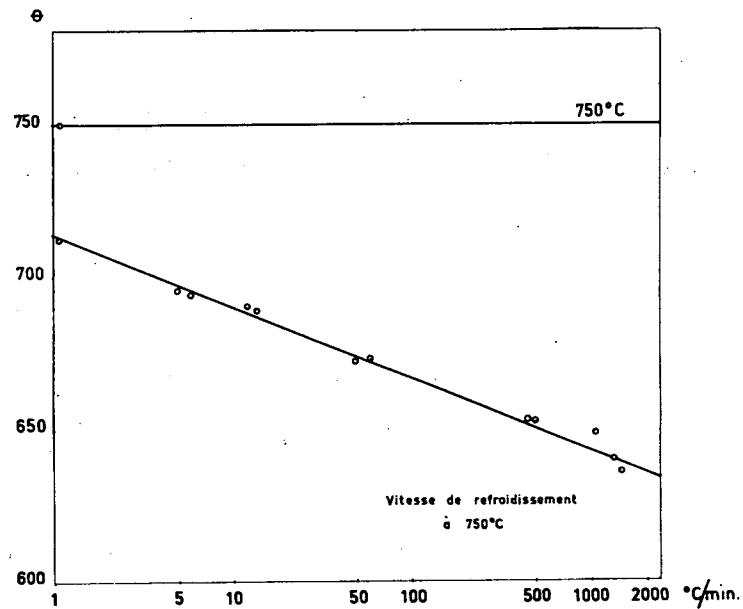
Les figures (9a) et (9b) montrent que la température de début de la transformation décroît lentement lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Dans le cas de l'alliage à 2,5 at. % de niobium, l'abaissement est de 35°C pour une vitesse de refroidissement de 1,1°C/minute et de 110°C pour une vitesse de 135°C/minute à 750°C. Pour l'alliage à 5 at. % de niobium l'abaissement est plus rapide : il est de 148°C environ pour une vitesse de 1100°C/minute à 718°C.

Nous voyons que le niobium, comme le molybdène, abaisse considérablement la température de la transformation $U_\gamma \longrightarrow U_\beta$. Rappelons que J. Delaplace (11) avait montré que ni le chrome ni le fer n'ont une influence appréciable.

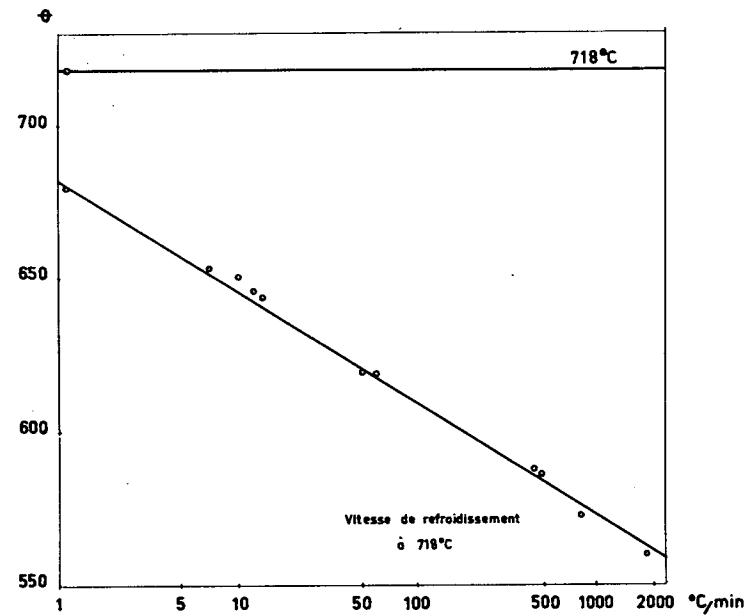
Ces expériences correspondent à des vitesses de refroidissement relativement faibles, parce que le montage d'analyse thermique que nous avons utilisé ne permet pas l'immersion de l'échantillon dans un liquide. Toutefois, nous avons pu effectuer sur des éprouvettes de 10 millimètres de diamètre des trempes à l'huile au moyen de la suspension habituelle et nous avons toujours observé la transformation $U_\gamma \longrightarrow U_\beta$; ces observations sont valables jusqu'à des vitesses de refroidissement de l'ordre de 3000°C/minute (50°C/seconde). J. Delaplace, qui avait atteint avec l'alliage à 2,8 at. % de molybdène des vitesses nettement supérieures dans des essais de dilatométrie de trempe, avait déjà indiqué qu'il n'était pas possible d'éviter la formation intermédiaire de phase β .

II - CLASSIFICATION DES STRUCTURES DE TREMPE SUIVANT LES VITESSES DE REFROIDISSEMENT.

L'étude des structures de trempe nous conduit à distinguer trois domaines de vitesses de refroidissement : le premier est constitué par les vitesses inférieures à 20°C/seconde, le deuxième par les vitesses comprises entre 20 et 80°C/seconde à 750°C et le troisième par les vitesses supérieures à 80°C/seconde et inférieures à la limite de 600°C/seconde à 750°C, que nous n'avons pas dépassée.



a) - Teneur en niobium : 2,5 at. %;



b) - Teneur en niobium : 5 at. %

Figure 9 - Relation entre la vitesse de refroidissement et la température commençante de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ dans les alliages uranium-niobium.

1/ Vitesses inférieures à 20° C/seconde.

Lorsque les alliages uranium-niobium sont refroidis à l'intérieur du four après un maintien d'une heure environ, nous obtenons toujours le mélange de phases ($\alpha + \gamma_1$) qui résulte de la transformation périctectoïde de 666° C (figure 1). La transformation eutectoïde $\alpha + \gamma_1 \longrightarrow \alpha + \gamma_2$ est en effet très lente et ne peut être observée qu'après des revenus très prolongés effectués à 600° C.

Ce mélange présente une structure lamellaire sensiblement analogue à celle que l'on observe dans l'alliage brut de coulée (figures 3 et 4).

Les clichés de Debye-Scherrer (figure 10a, 11a) permettent d'identifier très facilement et très sûrement l'uranium α . Par contre, il est très difficile de déceler les raies de la phase γ qui sont beaucoup plus rares que les raies α et sont toujours très proches d'une raie α intense ; seule la raie (200)_a se détacherait nettement des raies (112)_a et (130)_a qui l'entourent, mais nous ne l'avons jamais observée aussi bien à l'aide du goniomètre de Berthold à compteur qu'à l'aide de la chambre photographique de Guinier-Seeman-Bohlin. Dans ce dernier cas elle se trouverait d'ailleurs, pour $\theta = 31^\circ$, à la limite du domaine d'angles de Bragg utilisable (30 - 75°).

2/ Vitesses comprises entre 20° C/seconde et 80° C/seconde à 750° C.

La microscopie électronique révèle, aussi bien pour l'alliage à 2,5 at. % que pour l'alliage à 5 at. % de Niobium, une structure formée de très fines aiguilles enchevêtrées, dont les plus longues atteignent 10 microns et semblent disposées suivant des directions perpendiculaires (figure 13).

L'analyse cristallographique montre la phase α sans aucune modification des positions des raies (figure 10b).

Cette structure est observée après trempe directe dans l'argon. Nous pouvons rattacher vraisemblablement ces aiguilles à la phase α -prime que Madame Lehmann (10) a obtenue après avoir trempé l'alliage uranium-molybdène à 2,5 at. % de molybdène depuis 950° C jusqu'à une température comprise entre 640 et 400° C.

3/ Vitesses supérieures à 80° C/seconde à 750° C.

Ces vitesses sont réalisées par des trempes à l'huile, à l'eau et aussi dans une solution diluée de chlorure de potassium.

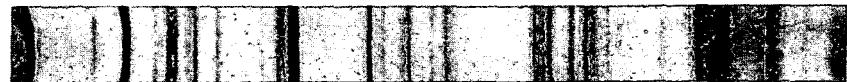
Les clichés de Debye-Scherrer effectués sur les échantillons trempés mettent en évidence les raies caractéristiques de la phase α (figure 10c, 11b et 11c). Mais celles qui présentent un indice de Miller k élevé, comme (040), (132), (042), (133) et (150), sont déplacées de façon notable, tandis que celles ayant un indice k faible n'ont subi pratiquement aucune altération. Cette phase α possède donc un paramètre b inférieur à la valeur normale qu'il a dans l'alliage refroidi lentement. Par contre, les paramètres a et c n'ont pour ainsi dire pas changé.

Nous avons effectué nos mesures en utilisant le chlorure de sodium comme étalon et nous avons réuni les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous :

| Structure α normale at. % de niobium : 2,5 et 5 | Structure α martensitique at Nb % : 2,5 | Structure α martensitique at Nb % : 5 |
|---|---|---|
| $a = 2,856 \text{ \AA}$ | $a = 2,856 \text{ \AA}$ | $a = 2,856 \text{ \AA}$ |
| $b = 5,862 \text{ \AA}$ | $b = 5,844 \text{ \AA}$ | $b = 5,806 \text{ \AA}$ |
| $c = 4,956 \text{ \AA}$ | $c = 4,956 \text{ \AA}$ | $c = 4,956 \text{ \AA}$ |

Nous avons déterminé ces valeurs avec une précision qui ne dépasse pas 0,003 Å. Elles montrent cependant que le paramètre b est d'autant plus abaissé que les teneurs en niobium sont plus fortes ; ainsi l'alliage contenant 2,5 at. % de niobium voit son paramètre b diminué de 2/100 d'angstroem et celui à 5 at. % de 6/100 d'Angstroem environ. Pour ces deux alliages les examens micrographiques mettent en évidence des aiguilles martensitiques. Dans l'alliage à 2,5 at. % de niobium ces aiguilles apparaissent très denses et très serrées, aussi bien après une trempe à l'huile qu'après une trempe à l'eau (figures 14 et 15). Elles sont nettement emprisonnées dans des zones limitées par les anciens joints γ et les plus longues d'entre elles s'orientent à l'intérieur d'une même zone. Nous retrouvons une structure semblable en opérant par trempe étagée au-des-

sous de 350°C; toutefois les joints γ ne ressortent pas aussi distinctement sur les micrographies. Les aiguilles caractérisant l'alliage à 5 at. % de niobium se présentent un peu différemment (figure 16): elles sont moins serrées que les précédentes ; elles se détachent sur un fond vraisemblablement constitué par les zones de décomposition ($\alpha + \gamma_1$). Elles ont encore des dimensions très variables. Les plus longues sont orientées suivant trois directions privilégiées.



a) - Refroidissement dans le four après interruption du courant de chauffage (vitesse de refroidissement de l'ordre de 10°C/mn).



b) - Trempe dans l'argon gazeux (vitesse de refroidissement : 23°C/sec. à 750°C).



c) - Trempe dans l'eau (vitesse de refroidissement : 600°C/Sec. à 750°C).



d) - Trempe dans l'eau suivie d'un revenu de 50 heures à 550°C.

Figure 10 - Clichés de Debye-Scherrer effectués par réflexion, à l'aide de la chambre Guinier Seeman-Bohlin, sur la phase α obtenue par différents processus thermiques dans un alliage uranium-niobium à 2,5 at. % de niobium.

La structure de trempe de l'alliage à 9,7 atomes % de niobium est très différente. Nous distinguons assez clairement des régions à l'intérieur desquelles sont disposées des stries ayant même direction; quelques rares aiguilles, beaucoup plus petites, apparaissent sur certaines plages (figure 17). Les clichés de Debye-Scherrer ressemblent beaucoup à ceux qui se rapportent aux deux premiers alliages : malgré la largeur des raies α , la déformation de la maille suivant l'axe b apparaît nettement et elle serait encore plus accentuée, de l'ordre de 7/100 d'Angstroem (figure 12).



a) - Refroidissement dans le four après interruption du courant de chauffage (vitesse de refroidissement de l'ordre de 10° C/minute).



b) - Trempe dans l'huile (vitesse de refroidissement : 80° C/sec. à 750° C).



c) - Trempe dans l'eau (vitesse de refroidissement : 600° C/sec. à 750° C).



d) - Trempe dans l'eau suivie d'un revenu de 50 heures à 550° C.

Figure 11 - Clichés de Debye-Scherrer effectués par réflexion à l'aide de la chambre de Guinier-Seeman-Bohlin, sur la phase α obtenue par différents processus thermiques dans un alliage uranium-niobium à 5 atomes % de niobium.

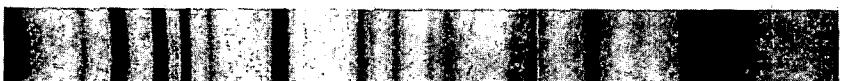


Figure 12 - Cliché de Debye-Scherrer par réflexion de la phase α formée dans un alliage uranium-niobium à 9,7 at. % de niobium qui a été trempé dans l'eau depuis le domaine γ (vitesse de refroidissement : 600° C/sec. à 750° C).

Nous pouvons rapprocher cette structure de celle que A. G. Harding et M. B. Waldron (17) ont obtenue par trempe d'un alliage de teneur en niobium voisine et qu'ils ont désignée sous le nom de "structure de bandes parallèles".

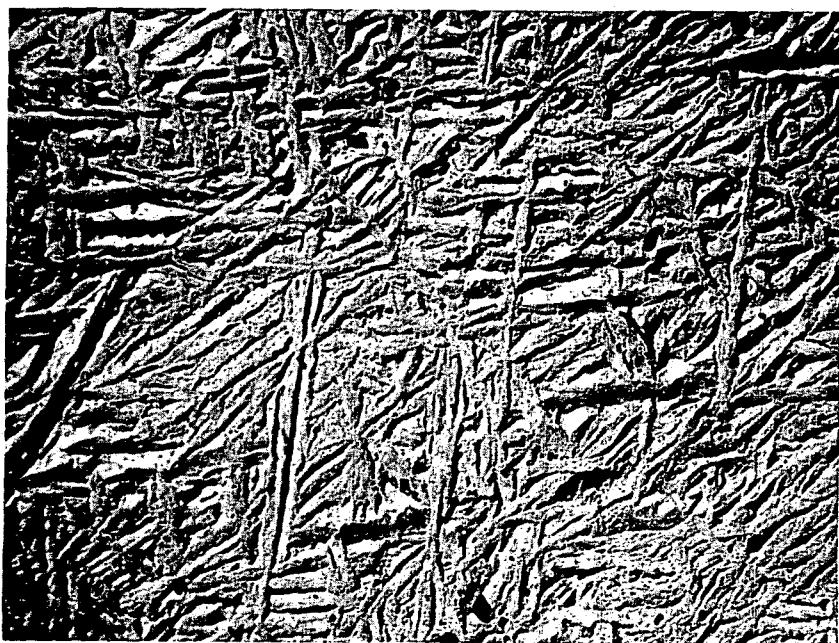


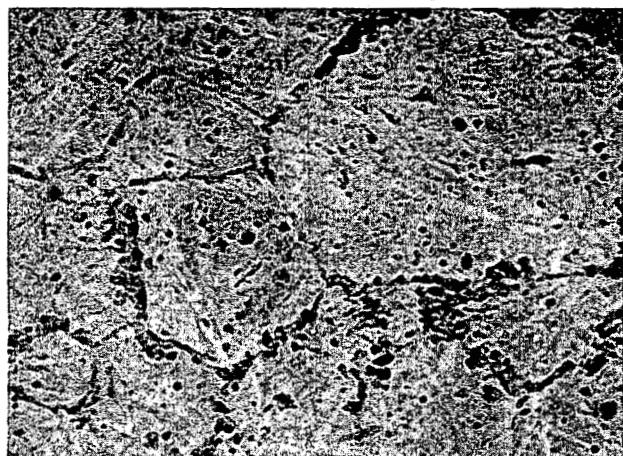
Figure 13 - Micrographie électronique obtenue sur un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium trempé dans l'argon gazeux depuis le domaine γ (vitesse de refroidissement : 23°C/sec. à 750°C). Polissage électrolytique au bain acétochromique. Réplique au carbone. $G = \times 6.000$. On observe des aiguilles de phase α enchevêtrées : les plus longues atteignent 10 microns.

La structure α martensitique des alliages à 2,5 et 5 at. % de niobium est très stable à la température ambiante. Ainsi, huit mois après trempe, les clichés de rayons X ne révèlent aucune variation des paramètres et l'examen au microscope montre le même aspect.

Nous avons effectué un revenu d'une heure à 400°C sur ces deux alliages. Nous n'avons observé aucun changement. Ce c'est qu'après un revenu de 50 heures à 550°C que le paramètre b reprend sa valeur normale (figures 10d, 11d). Les micrographies en lumière polarisée mettent en évidence la disparition des aiguilles. La structure finale est constituée par des grains α équiaxes et très fins qui semblent contenir à l'état très dispersé un précipité de la phase γ_2 . Toutefois, la présence d'inclusions dans le métal gêne considérablement cette identification (figure 18).

Ces différentes observations conduisent au résultat suivant : la trempe des alliages uranium-niobium à 2,5 et 5 at. % de niobium, depuis le domaine γ , produit une phase α martensitique (le point Ms serait situé vers 350°C). Cette phase se caractérise par une importante contraction de la maille dans la direction [010]. Nous pensons que cette déformation est liée à la nature métallique de la liaison dans cette direction.

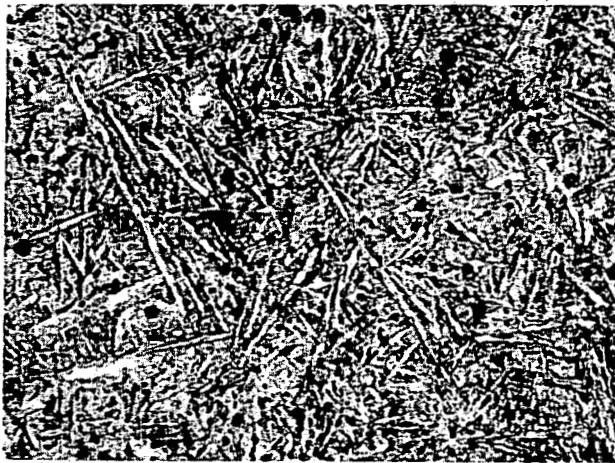
Au cours de tous les traitements thermiques que nous avons effectués, nous n'avons jamais retenu la phase β à la température ambiante. Comme dans le cas des alliages uranium-molybdène [11], la phase β formée pendant la trempe depuis le domaine γ est beaucoup moins stable que celle qui provient d'un long maintien dans un domaine de stabilité vraie, ici le domaine $\beta + \gamma_1$. L'étude du revenu de la phase β retenue par trempe depuis ce domaine de mélange fait l'objet du chapitre suivant.



a



b



c

Figure 14 - Micrographies optiques obtenues sur un alliage à 2,5 atomes % de niobium trempé depuis le domaine γ dans différentes conditions. Polissage électrolytique au bain acétochromique. Examen en lumière naturelle. G = $\times 200$

a) - Trempe dans l'huile (vitesse de refroidissement : $80^{\circ}\text{C/sec. à }750^{\circ}\text{C}.$) b) - Trempe dans l'eau (vitesse de refroidissement : $600^{\circ}\text{C/sec. à }750^{\circ}\text{C}.$) c) - Trempe dans l'étain fondu à $300^{\circ}\text{C}.$
On observe des aiguilles martensitiques de phase α . La structure du grain γ est très nette sur les alliages trempés à l'huile et à l'eau.

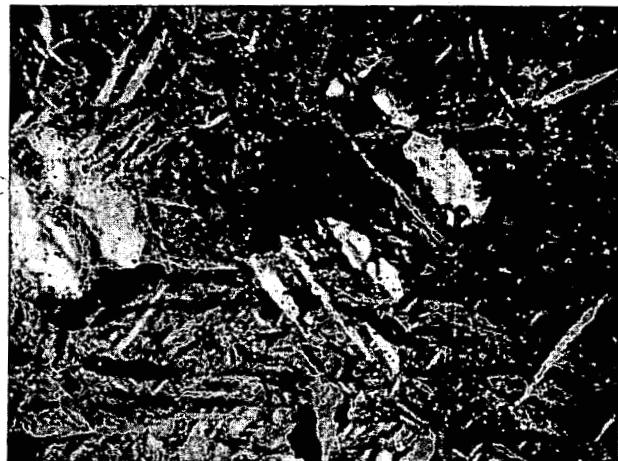


Figure 15 - Micrographie optique d'un alliage à 2,5 atomes % de niobium trempé dans l'eau depuis le domaine γ (vitesse de refroidissement : 600°C/sec. à 750°C). Polissage électrolytique au bain acétochromique. Examen en lumière polarisée. G = $\times 200$. Les aiguilles martensitiques de phase α apparaissent nettement : certaines d'entre elles sont très larges.



a



b

Figure 16 - Micrographies optiques obtenues sur un alliage à 5 atomes % de niobium trempé depuis le domaine γ dans différentes conditions. Polissage électrolytique au bain acétochromique. Examen en lumière polarisée. G = $\times 200$

a) - Trempe dans l'huile (vitesse de refroidissement : 80°C/sec. à 750°C). b) - Trempe dans l'eau (vitesse de refroidissement : 600°C/sec. 750°C).

Les aiguilles martensitiques de phase α ont des dimensions très variables : les plus longues sont orientées suivant trois directions.

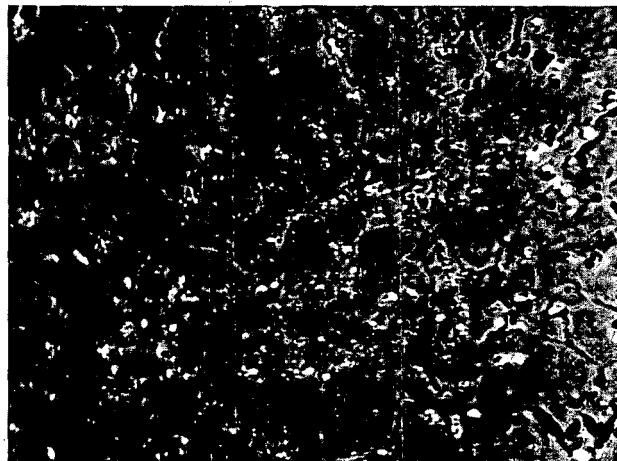


Figure 17 - Micrographie optique obtenue sur un alliage à 9,7 atomes % de niobium trempé dans l'eau depuis le domaine γ (vitesse de refroidissement : 600°C/sec. à 750°C). Polissage électrolytique au bain acétochromique. Examen en lumière polarisée. $G = \times 500$. On peut rapprocher cette structure α de celle que A. G. Harding et M. B. Waldron (17) ont obtenue par trempe d'un alliage de teneur en niobium voisine et qu'ils ont désignée sous le nom de "structure de bandes parallèles".

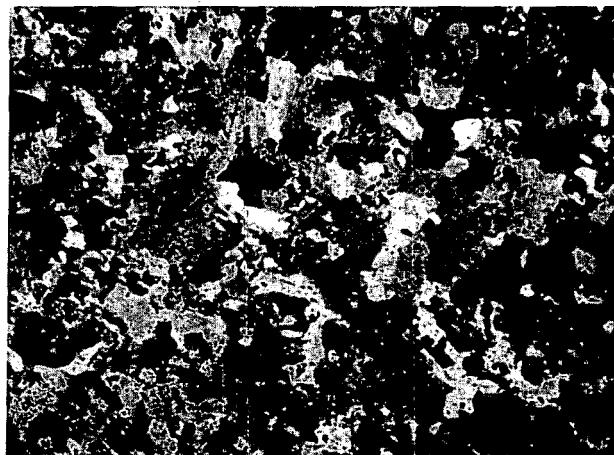


Figure 18 - Micrographie optique obtenue sur un alliage à 2,5 atomes % de niobium trempé dans l'eau depuis le domaine γ , puis revenu 50 heures à 550°C . Polissage électrolytique au bain acétochromique. Examen en lumière polarisée. $G = \times 200$. On observe des grains α équiaxes très fins.

CHAPITRE III

ETUDE CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS A PARTIR DU DOMAINE $\beta + \gamma_1$

I - CONDITIONS DE CONSERVATION DE LA PHASE β .

La phase β peut être retenue à la température ambiante par trempe des alliages uranium-niobium à 2,5 et 5 at. % de niobium depuis le domaine $\beta + \gamma_1$. Ce but n'est atteint que dans des conditions bien définies. D'une part un long maintien préalable, de l'ordre de 12 heures, en phase β est nécessaire, d'autre part la vitesse de trempe doit être suffisamment élevée. L'eau ne se révele pas un liquide de trempe assez efficace. Nous avons utilisé une solution diluée de chlorure de potassium (10 %). Nous avons déterminé la valeur de la vitesse critique de trempe qui est de 700° C/s. à 668° C.

Nos deux alliages se caractérisent par la différence de stabilité de la phase β . L'alliage à 2,5 at. % de niobium est le plus stable. L'alliage à 5 at. % semble s'être décomposé partiellement pendant la trempe, bien qu'il ait été traité de façon identique. Les clichés de rayons X confirment ce point : l'intensité des raies de la phase β est déjà très réduite après un revenu d'une demi-heure à la température ambiante, tandis que les raies α apparaissent très développées. De plus, nous avons effectué un revenu à 127° C sur chacun de ces alliages : la durée de la transformation pour l'alliage à 5 at. % de niobium est la même que pour l'alliage à 2,5 at. %; mais l'ampleur de la contraction relative est environ deux fois et demie plus faible.

II - TRACE DES COURBES TTT PAR TREMPE ET REVENU.

Nous nous limiterons donc à l'étude de l'alliage à 2,5 at. % de niobium. La phase β est stabilisée par trempe dans des conditions sensiblement analogues et la transformation de cette phase en phase α est suivie par dilatométrie isotherme. Les différents revenus sont réalisés à des température comprises entre 23° C et 155° C.

Nous prenons comme origine des temps l'instant où l'équilibre thermique est atteint, ce qui nécessite deux ou trois secondes (figure 19). La longueur de l'échantillon reste constante depuis le temps $t = 0$ jusqu'au temps $t = t_0$, début de la transformation. Il apparaît ensuite une contraction liée à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ depuis l'instant t_0 jusqu'au temps t_f , à partir duquel la longueur de l'échantillon ne varie plus.

Pour le tracé des courbes TTT nous nous sommes contenté d'utiliser les points t_0 de début et t_f de fin de transformation :

| Température de revenu en °C | Temps pour le début de la transformation (sec.) | Temps pour la fin de la transformation (sec.) |
|-----------------------------|---|---|
| 50 | 130 | 2.700 |
| 82 | 14 | 344 |
| 98 | 7 | 147 |
| 127 | 1,5 | 39 |
| 155 | 10,7 | 20,7 |

Lors du revenu à la température ambiante, nous constatons que la contraction se poursuit pendant 5 heures 1/2 environ. Son amplitude est de 150 microns (d'une façon générale elle est d'autant plus grande que la température de revenu est plus basse; à 155°C elle atteint seulement 50 microns). Il est difficile de déceler le début de la transformation à cause de sa lenteur. Cependant, la contraction semble amorcée au bout d'une demi-heure. L'allure générale de la courbe est tout à fait analogue à celle des courbes obtenues à des températures plus élevées.

Nous remarquons que la méthode de trempe et revenu ne permet d'atteindre que la partie inférieure des courbes TTT (figure 20). Notre étude a été limitée à 155°C. Au delà de cette température, la décomposition de la phase β est tellement rapide qu'elle se produit pendant la mise en température.

III - ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION

Appelons δl la contraction de l'échantillon au temps t de maintien isotherme (δl nul pour $t \leq t_d$) et soit Δl la contraction maximum du même échantillon lorsque la transformation est terminée.

Le taux d'avancement est caractérisé par le rapport $\frac{\delta l}{\Delta l}$, que nous désignons par x : c'est le taux de la phase α formée au temps t .

$(1 - x)$ caractérise le taux de la phase β non transformée au même instant.

Nous avons porté sur un graphique les variations de $(1 - x)$ en fonction du logarithme du temps. Les courbes de la figure 21 sont les transformées semi-logarithmiques (abscisses) des courbes dilatométriques expérimentales.

Les figure 22 indique les variations de la vitesse apparente de réaction x' à 82°C en fonction du temps. Les courbes de vitesse relatives aux diverses températures de revenu présentent le même aspect : x' croît jusqu'à une valeur maximum qui correspond à un degré d'avancement de 50 % environ, puis décroît.

Mishima, Hasiguti et Kimura (18) définissent la vitesse apparente de transformation par l'expression suivante :

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \times \frac{p-1}{p} (1-x)^{\frac{p+1}{p}}$$

L'intégration de cette dernière conduit à l'équation utilisée par Austin et Rickett (19) :

$$x = K_2 (1-x)^p \text{ avec la relation } K_2 = \left(\frac{K_1}{p}\right)^{\frac{1}{p}}$$

Toutefois plusieurs auteurs (20) (21) ont préféré écrire la vitesse vraie de transformation :

$$\frac{1}{1-x} \cdot \frac{dx}{dt} = K_3 t^m$$

l'expression $\frac{1}{1-x} \cdot \frac{dx}{dt}$ tenant compte de la disparition progressive de la phase en transformation.

L'intégration de cette formule donne :

$$- \text{Log} (1-x) = \frac{K_3}{m+1} t^{m+1}$$

ou

$$1-x = \text{exp.} (-kt)^n \quad (A)$$

avec $n = m+1$ et

$$k = \left(\frac{K_3}{m+1}\right)^{\frac{1}{m+1}}$$

Lors de l'étude sur la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans les alliages uranium-chrome, White (22) puis Degois (16) ont obtenu des résultats satisfaisants à l'aide de cette représentation. De même Racdcliffe et Rollason (25) l'ont utilisée dans leur travail sur la transformation de l'austénite en bainite dans les alliages fer-carbone.

Nous avons également employé l'équation (A) en l'écrivant sous la forme :

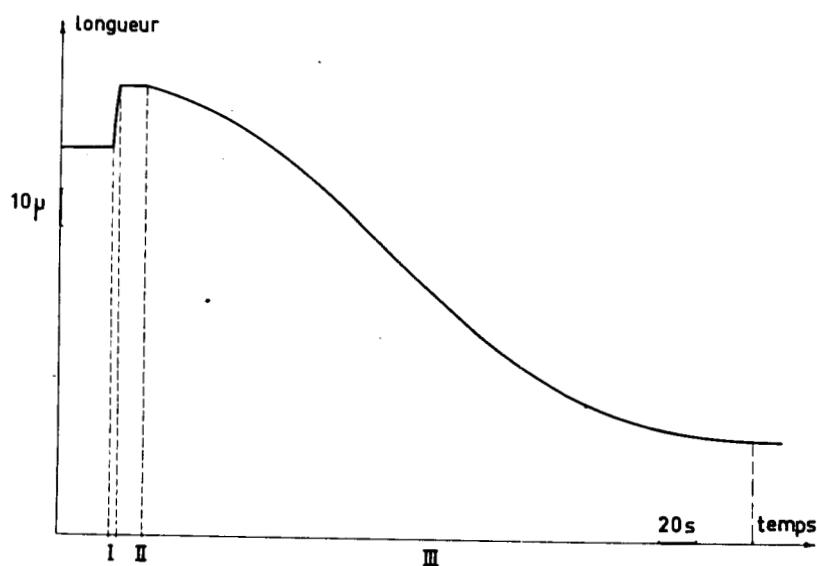


Figure 19 - Enregistrement dilatométrique complet obtenu au cours du revenu d'un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium trempé depuis le domaine $\beta + \gamma_1$.
 I - mise en température (durée : 2 sec.). II - période d'incubation. III - transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

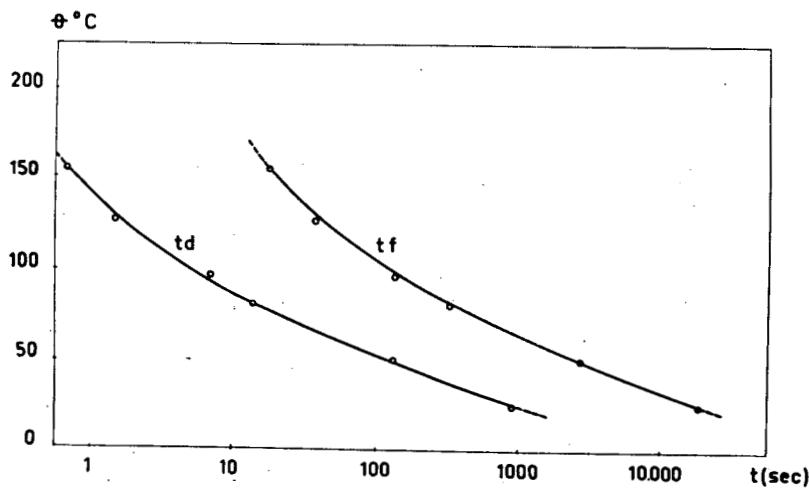


Figure 20 - Courbes TTT obtenues par trempe et revenu sur l'alliage uranium-niobium à 2,5 at. % de niobium.
 - en abscisses : logarithme du temps. - en ordonnées : température.

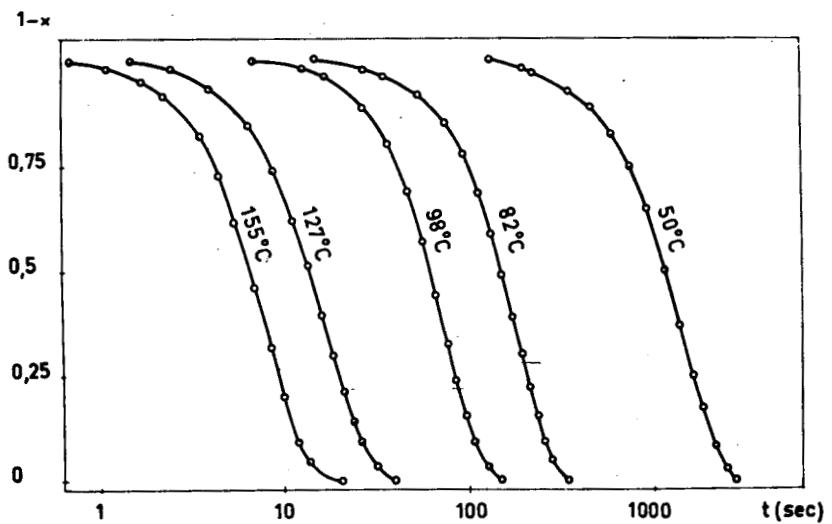


Figure 21 - Transformées semi-logarithmiques des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu d'un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium, trempé depuis le domaine $\beta + \gamma_1$.
- en abscisses : logarithme du temps. - en ordonnées : $1 - x$, x désignant le taux d'avancement de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

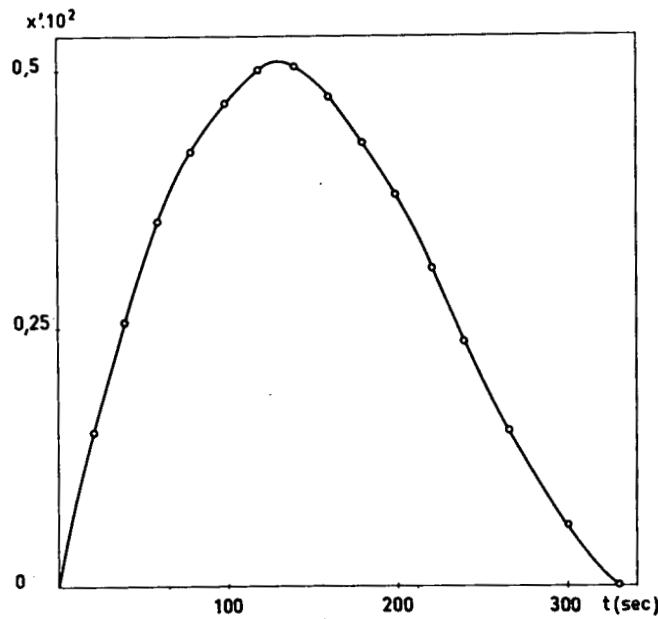


Figure 22 - Courbe donnant les variations de la vitesse apparente de transformation x' en fonction du temps, au cours du revenu d'un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium effectué à la température de 82°C.

$$\log \left(\log \frac{1}{1-x} \right) = n \log t + n \log k \quad (A')$$

Les courbes de la figure 23 représentent les variations de $\log \left(\log \frac{1}{1-x} \right)$ en fonction du logarithme du temps. Nous voyons que pour les valeurs de x comprises entre 0,02 et 0,98 nous obtenons des droites de pentes très voisines. Voici les valeurs de ces pentes :

| Température du revenu en °C | Coefficient n |
|--------------------------------|------------------|
| 50 | 2,02 |
| 82 | 2,10 |
| 98 | 2,165 |
| 127 | 1,912 |
| 155 | 2,0 |

La courbe de la figure 24 montre que dans le cas du revenu à la température ambiante le coefficient n est égal à 2. Par conséquent, le facteur n ne dépend pas de la température du revenu. Il est caractéristique de l'alliage étudié.

En déterminant les valeur de k nous remarquons que ce coefficient croît avec la température:

| Température de revenu en °C | Coefficient k |
|--------------------------------|----------------------|
| 50 | $7,14 \cdot 10^{-4}$ |
| 82 | $5,57 \cdot 10^{-3}$ |
| 98 | $1,38 \cdot 10^{-2}$ |
| 127 | $5,87 \cdot 10^{-2}$ |
| 155 | $1,25 \cdot 10^{-1}$ |

Nous avons essayé de porter sur un graphique le logarithme népérien de k , $\log k$, en fonction de $1/T$, T température absolue du revenu exprimée en °K. La figure 25 indique que les points obtenus s'alignent de façon très satisfaisante (à l'exception, peut être, de celui qui correspond à 155°C), ce qui nous conduit à écrire la loi suivante :

$$\log k = -\frac{a}{T} + b \text{ ou } k = \exp. -\frac{a}{T} + b \quad (B)$$

a et b étant des constantes positives.

Pour déterminer a , il suffit de mesurer la pente de la droite qui représente l'équation (B) :

$$a = -\frac{d(\log k)}{d(1/T)}$$

On trouve : $a = 7335$ et $b = 15,5$

$$\text{L'équation } k = \exp. -\frac{a}{T} + b$$

est très voisine de la formule d'Arrhénius. Elle nous mènera au calcul de l'énergie d'activation.

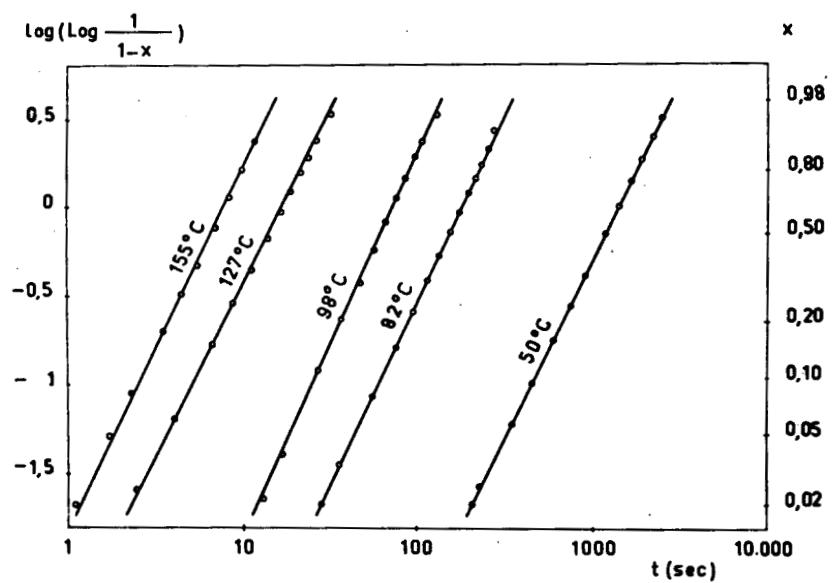


Figure 23 - Transformées logarithmiques des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu d'un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium trempé depuis le domaine $\beta + \gamma_1$.
- en abscisses : logarithme du temps; - en ordonnées : logarithme décimal du logarithme népérien de $\frac{1}{1-x}$.

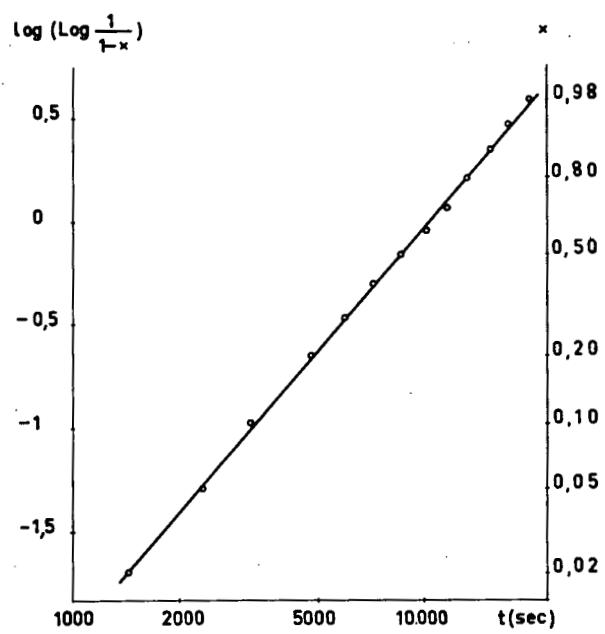


Figure 24 - Transformée logarithmique de la courbe dilatométrique obtenue pour la décomposition de la phase β au cours du revenu, à la température ambiante, d'un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium.
- en abscisses : logarithme du temps; - en ordonnées : logarithme décimal du logarithme népérien de $\frac{1}{1-x}$.

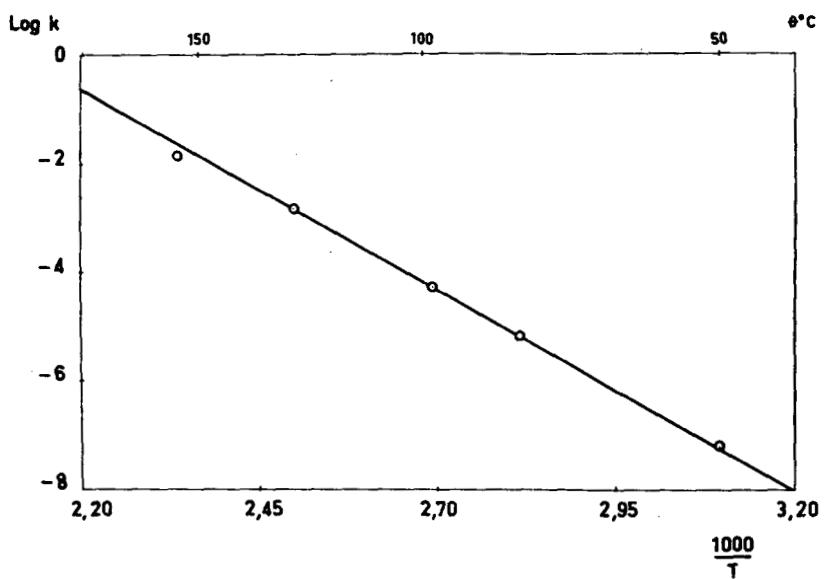


Figure 25 - Relation entre le coefficient k et la température du revenu pour un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium.

IV - METHODES DE CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

1/ Considérations générales

Au cours d'une transformation allotropique, il y a formation de germes puis croissance de ces germes. La figure 26 représente la variation de l'énergie libre ΣF_p due à la formation d'un germe en fonction des dimensions a de ce germe. Nous observons l'existence d'un seuil d'énergie libre A_0 qui peut représenter le travail de formation d'un germe susceptible de se développer ou énergie d'activation de germination.

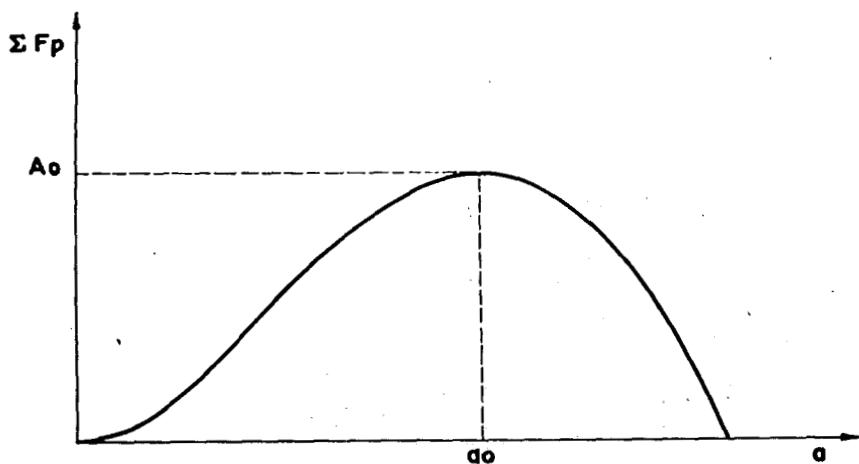


Figure 26 - Courbe théorique donnant la variation d'énergie libre ΣF_p due à la formation d'un germe en fonction de sa dimension a .

Dans leur étude sur les changements de phase, Volmer-Weber (24) et Becker-Doring (25) donnent la relation suivante entre la vitesse initiale de transformation I et l'énergie d'activation A :

$$I = K_0 \exp. - \frac{A}{RT},$$

R étant la constante des gaz parfaits égale à 1,987 cal/°C. mole.

Lorsque les germes ont atteint ou dépassé la taille a_0 , ils croissent rapidement avec diminution d'énergie libre. Le processus de croissance fait alors intervenir l'énergie d'activation relative à la diffusion d'un des éléments constituant l'alliage étudié. La formule devient :

$$I = K \exp. - \frac{\overset{\circ}{Q} + A}{RT} \quad (C)$$

K : constante homogène à l'inverse d'un temps,

A : travail de formation des germes,

Q : énergie d'activation relative à la diffusion.

2/ Calcul de l'énergie d'activation

Lorsque la température varie, Q reste constant. Au contraire A, infini à la température d'équilibre entre les deux phases, décroît très rapidement et devient négligeable aux basses températures. L'équation (C) peut donc s'écrire sous la forme :

$$\log I = - \frac{Q}{RT} + \log K \quad (C')$$

La courbe représentant Log I en fonction de 1/T doit être une droite de pente $-\frac{Q}{R}$. Comme l'évaluation de la vitesse initiale de transformation n'est pas facile, nous sommes amené à utiliser les trois méthodes suivantes :

a) Nous avons déjà porté Log k en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure 25). Nous avons obtenu ainsi une droite dont la pente est égale à $-\frac{Q}{R}$.

b) à partir de $\log \frac{x^t}{1-x}$ (figure 27a) : $\frac{x^t}{1-x}$ désigne la vitesse réelle de transformation, c'est-à-dire la vitesse apparente $x^t = \frac{dx}{dt}$ rapportée aux taux de phase β restant à transformer. Nous avons choisi trois valeurs de x : 0,25, 0,50 et 0,75. En portant $\log \frac{x^t}{1-x}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous observons un faisceau de trois droites parallèles de pente $-\frac{Q}{R}$.

c) à partir de $\log \frac{1}{t}$ (figure 27b) : nous avons représenté $\log \frac{1}{t}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, t désignant les temps au bout desquels 25 %, 50 % et 75 % de la transformation sont effectués. Ce procédé fournit également trois droites parallèles de pente $-\frac{Q}{R}$.

Il est aisé de constater que les trois paramètres ont les mêmes dimensions que I (inverse d'un temps). Nous allons montrer leur équivalence à une constante près. La dérivation de la formule (A) donne :

$$\frac{dx}{dt} = x^t = nk^n t^{n-1} \exp. - (kt)^n,$$

sachant que k varie avec la température mais que n n'en dépend pas.

De cette même équation on tire :

$$\log \frac{1}{1-x} = k^n t^n,$$

soit

$$t^{n-1} = \frac{\left(\log \frac{1}{1-x} \right)^{\frac{n-1}{n}}}{k^{n-1}}$$

d'où

$$x' = nk \exp. - (kt)^n \left(\log \frac{1}{1-x} \right)^{\frac{n-1}{n}}$$

et

$$\frac{x'}{1-x} = kn \left(\log \frac{1}{1-x} \right)^{\frac{n-1}{n}}$$

Nous avons également :

$$\frac{1}{t^n} = \frac{1}{\log \frac{1}{1-x}},$$

soit

$$\frac{1}{t} = \frac{k}{\left(\log \frac{1}{1-x} \right)^{1/n}}$$

Ainsi nous pouvons exprimer $\frac{x'}{1-x}$ et $\frac{1}{t}$ en fonction de k . Pour un alliage donné n est constant ; pour chaque taux d'avancement nous avons :

$$\frac{x'}{1-x} = k K, \frac{1}{t} = k K',$$

K et K' étant des constantes.

Le tracé de $\log k$, $\log \frac{1}{1-x}$ et $\log \frac{1}{t}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ doit conduire aux mêmes valeurs de l'énergie d'activation. Les résultats expérimentaux vérifient bien ces calculs :

| Paramètre | Q/R | Q (cal./mole) | Valeur moyenne de Q |
|-----------------------|-------|---------------|------------------------|
| $\log k$ | 7.335 | 14.670 | |
| $\log \frac{x'}{1-x}$ | 7.150 | 14.300 | <u>14.600 cal/mole</u> |
| $\log \frac{1}{t}$ | 7.425 | 14.850 | |

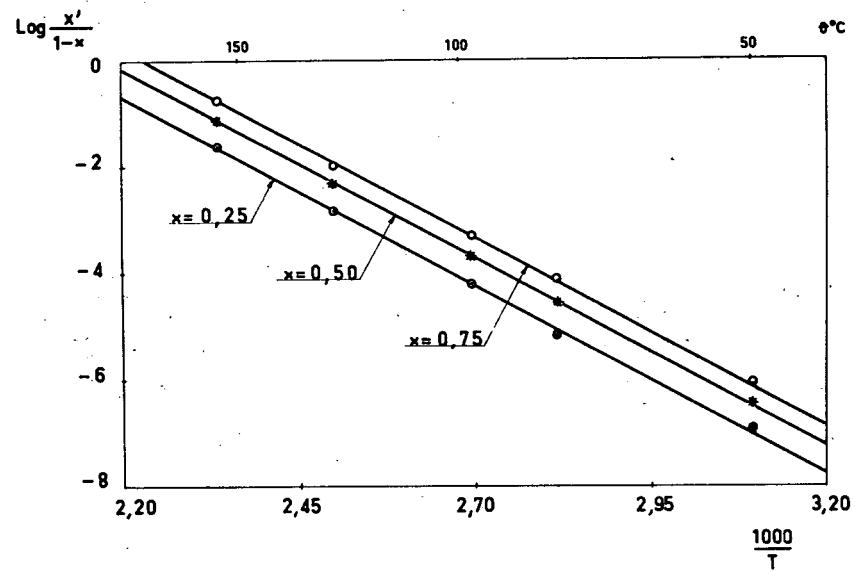
V - MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSFORMATION PAR RADICRISTALLOGRAPHIE

Nous avons complété cette étude cinétique par quelques déterminations radiocristallographiques qui nous ont permis d'identifier les phases présentes dans ces alliages après trempe et de suivre leur évolution à la température ambiante.

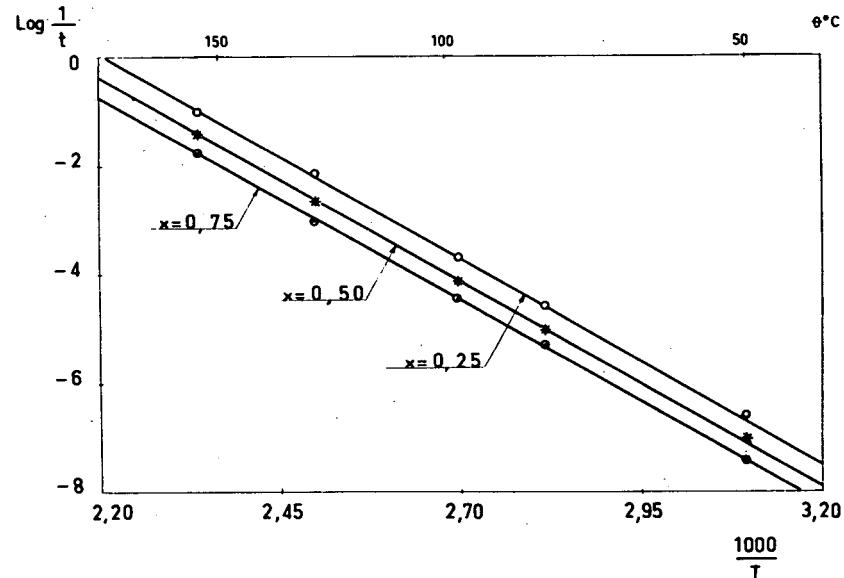
Nos clichés de Debye-Scherrer ont été effectués par réflexion sur des surfaces décapées électrolytiquement afin d'éliminer la couche d'oxyde et nous avons utilisé le goniomètre de Berthold à compteur de Geiger plutôt que la chambre photographique de Guinier-Seeman-Bohlin qui nécessite des temps de pose de l'ordre de 20 heures, beaucoup plus longs que la durée de la transformation. La plus grande difficulté résulte de l'extrême complexité du cliché de Debye-Scherrer de la phase β dont la maille quadratique renferme 30 atomes d'uranium.

Nous observations ont porté essentiellement sur les raies $(212)_{\beta}$, $(411)_{\beta}$ et $(312)_{\beta}$ qui ne chevauchent avec aucune raie de phase α et sur la raie $(112)_{\alpha}$ qui est également dégagée de toute raie β . Cependant, l'étude qualitative du comportement des raies $(410)_{\beta}$, $(330)_{\beta}$ et $(202)_{\beta}$, $(331)_{\beta}$ qui coïncident respectivement avec les raies $(110)_{\alpha}$, $(002)_{\alpha}$, $(111)_{\alpha}$ a parfaitement confirmé nos conclusions.

Le premier cliché a été effectué une demi-heure après trempe et les suivants 1h. 40 minutes, 2h. 10 minutes, 4 h. 1/2, 6h. 15 minutes et 7 heures après trempe (figure 28). La courbe de la figure (29b) représente les variations de l'intensité de la raie $(112)_{\alpha}$ en fonction du temps. On voit que son allure est semblable à celle des courbes dilatométriques. De plus, cette intensité ne varie



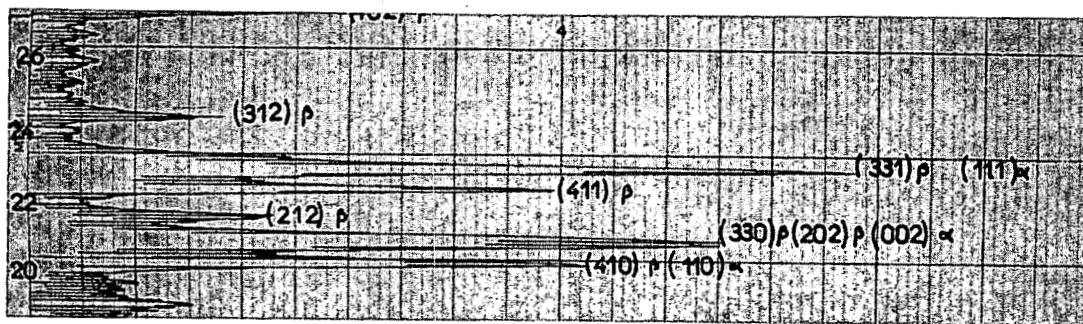
a



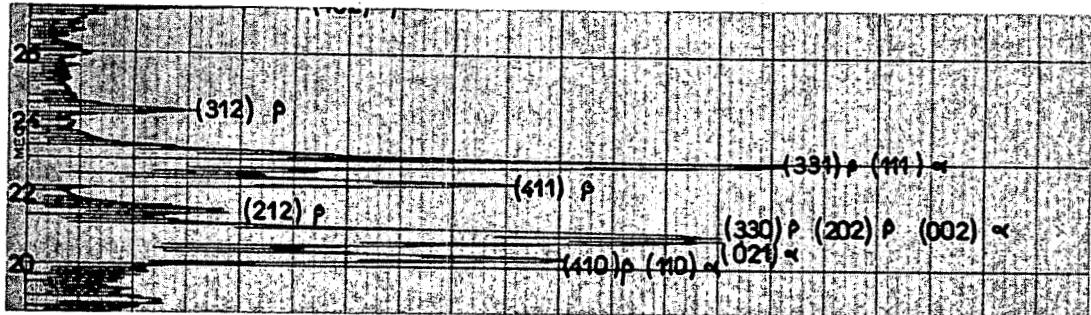
b

Figure 27 - Représentation de Log y en fonction de $\frac{1}{T}$, T température du revenu en $^{\circ}\text{K}$, pour un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium ; y, calculé pour $x = 0,25 - 0,50 - 0,75$, est égal à :

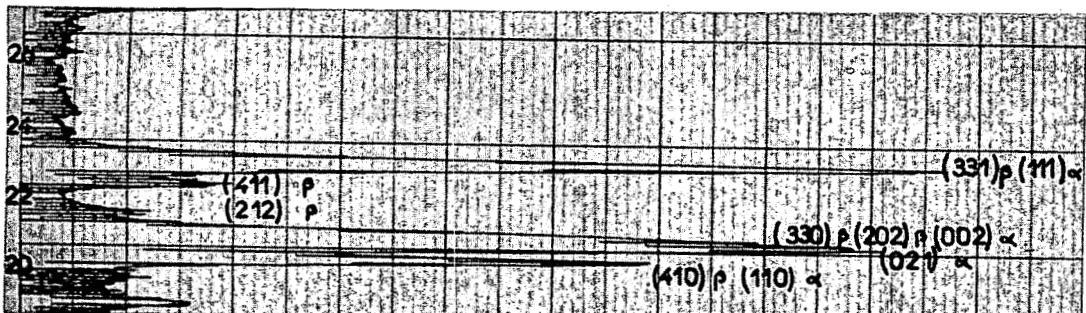
a) $-\frac{x'}{1-x}$; b) $-\frac{1}{t}$



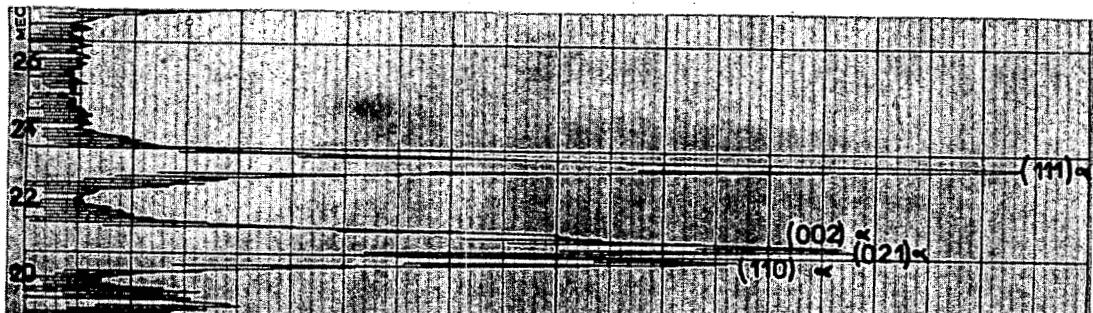
a



b



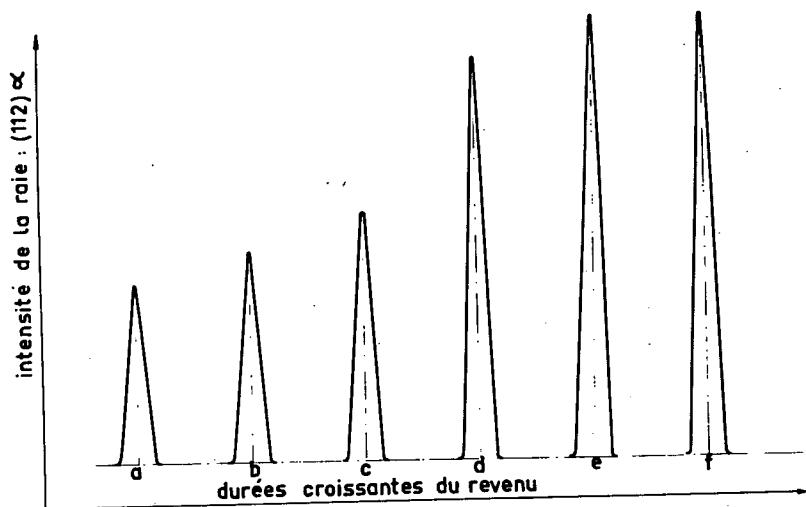
c



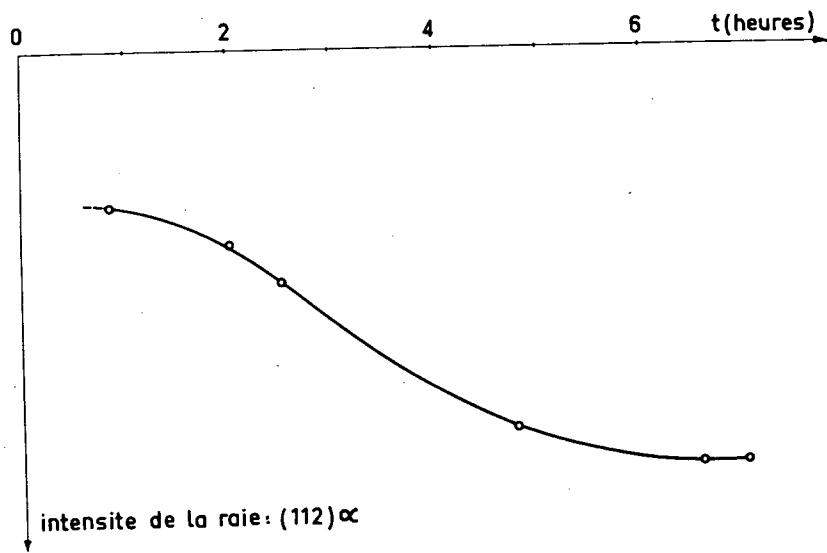
d

Figure 28 - Enregistrements au goniomètre de Berthold à compteur de Geiger effectués sur un alliage uranium-niobium à 2,5 at. % de niobium.

a) - Echantillon trempé dans une solution diluée de chlorure de potassium et revenu 30 minutes à la température ambiante : phase α + phase β . b) - Même échantillon revenu 1 H. 40 mn. à la température ambiante : phase α + phase β . c) - Même échantillon revenu 4 h. 30 mn. à la température ambiante : phase α + phase β . d) - Même échantillon revenu 6h.15 mn. à la température ambiante : phase α .



a



b

Figure 29 - Evolution de l'intensité de la raie (112) de la phase α au cours du revenu à la température ambiante d'un alliage uranium-niobium à 2,5 atomes % de niobium.
 a) - Courbes expérimentales enregistrées au goniomètre de Berthold. Les durées de revenu successives sont : 50 mn - 2 h. - 2h. 30 mn - 4h. 50 mn - 6h. 30 mn - 7 h. b) - Courbe, calculée d'après le graphique précédent, donnant l'intensité de la raie (112) $_{\alpha}$ en fonction de la durée du revenu.

plus après 6 heures 1/2 de séjour à la température ordinaire. La transformation est alors complète ce qui est en accord avec les résultats de l'étude dilatométrique du revenu isotherme à la température ambiante. On observe également sur cette courbe que l'intensité de la raie (112)_a est loin d'être nulle au temps zéro du revenu. L'alliage trempé contenait donc déjà une quantité assez importante de phase α . Une partie seulement de cette phase α provient de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de la phase β retenue comme le montrent les résultats de l'étude dilatométrique et la comparaison avec le cas des alliages uranium-molybdène (voir chapitre IV). L'autre partie provient de la décomposition de la phase γ_1 dans le domaine du mélange $(\alpha + \gamma_1)$ (figure 1) suivant le schéma : γ_1 pauvre $\rightarrow \gamma_1$ riche + α . Cette réaction est relativement importante parce que l'arc de courbe TE (figure 1) est très peu incliné sur l'horizontale et qu'un faible abaissement de température peut provoquer une importante variation de composition.

L'étude aux rayons X indique, en outre, que la phase β retenue dans l'alliage à 5 atomes % de niobium est moins stable à la température ambiante que celle de l'alliage à 2,5 atomes %. Dans le premier cas les raies caractéristiques de cette phase disparaissent au bout de 3 heures au lieu de 6 heures 1/2 dans le cas de l'alliage à 2,5 atomes % de niobium.

Enfin, la micrographie de la figure 30 montre l'aspect de l'alliage à 2,5 atomes % de niobium qui a été trempé dans une solution diluée de chlorure de potassium et qui a subi un revenu de 5 minutes à 155° C. On observe la structure vermiculaire du mélange $\alpha + (\alpha + \gamma_1)$ et on constate qu'elle a conservé un grand souvenir de la structure γ .

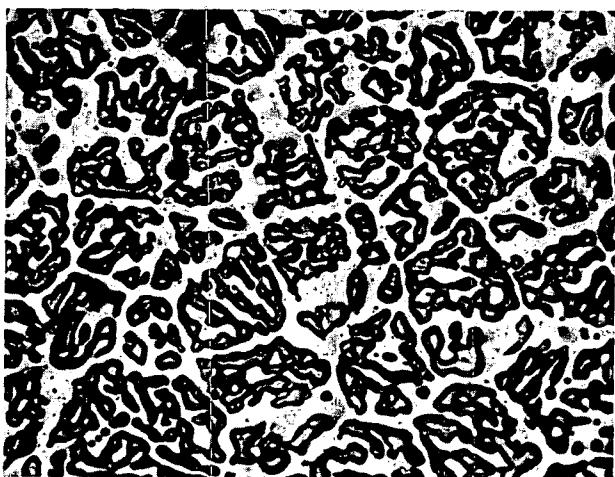


Figure 30 - Micrographie optique obtenue sur un alliage uranium-niobium à 2,5 at. % de niobium qui a été trempé dans une solution diluée de chlorure de potassium depuis le domaine $\beta + \gamma_1$ et qui a subi un revenu de 5 minutes à 155° C. Polissage au Disa-Electropol. Examen en lumière naturelle. G = $\times 200$. On observe la structure vermiculaire du mélange $\alpha + (\alpha + \gamma_1)$; elle a conservé un grand souvenir de la structure γ .

CHAPITRE IV

COMPARAISON DES TRANSFORMATIONS DES ALLIAGES URANIUM-NIOBIUM A CELLES DES ALLIAGES URANIUM-MOLYBDÈNE

Nous avons comparé l'influence des éléments niobium et molybdène sur la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium en étudiant un alliage uranium-molybdène à 2,8 atomes % de Mo. Les teneurs en molybdène et en niobium sont donc voisines puisque nous venons de considérer l'alliage à 2,5 atomes % de Nb.

J. Delaplace (11) a montré que le molybdène stabilise la phase β par trempe depuis le domaine $\beta + \gamma$: il suffit d'une vitesse de refroidissement supérieure à $100^\circ\text{C}/\text{seconde}$. Les conditions requises sont donc moins sévère que pour les alliages uranium-niobium. Cet auteur a suivi la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à la température ordinaire et a constaté que les raies β observées sur les clichés de Debye-Scherrer disparaissent totalement 18 jours après trempe.

Dans nos expériences, nous avons maintenu l'alliage à 2,8 atomes % de molybdène pendant 12 heures à 710°C , puis nous l'avons trempé dans l'eau : la mesure de la vitesse de refroidissement à 668°C nous donne la valeur $600^\circ\text{C}/\text{seconde}$. Pour l'étude dilatométrique, nous procérons de la même façon que dans le cas de l'alliage à 2,5 atomes % de niobium. Nous suivons la décomposition de la phase β retenue en effectuant des revenus à des températures supérieures à la température ambiante. Nous pouvons atteindre deux domaines de transformation : l'un est compris entre les températures de 100 et 250°C , l'autre entre les températures de 470 et 600°C . On doit noter ici une importante différence entre l'alliage au niobium et l'alliage au molybdène. Dans le premier cas nous ne sommes pas parvenu à atteindre le "C" supérieur des courbes TTT parce que le niobium a un pouvoir de stabilisation de la phase β plus faible que le molybdène.

I - COMPARAISON DE LA TRANSFORMATION DE BASSE TEMPERATURE.

Madame Lehmann (10) a déterminé les courbes TTT de l'alliage uranium-molybdène à 2,5 atomes % de molybdène en utilisant la méthode micrographique. Toutefois, elle n'a pas pu en tracer la partie inférieure parce qu'elle n'est pas parvenu à éviter la transformation martensitique de 350°C , à laquelle conduit fatallement la trempe étagée. Nos conditions de trempe (long maintien à 710°C suivi d'une trempe à l'eau) nous permettent de conserver la phase β . Aussi avons-nous pu suivre sa décomposition par dilatométrie isotherme. Notre étude a du être limitée à la température de 238°C , car au-delà de 250°C la transformation devient très rapide et se produit pratiquement pendant la mise en température de l'échantillon. Le tableau suivant donne les points t_d de début et t_f de fin de transformation :

| Température de revenu en $^\circ\text{C}$ | Temps pour le début de la transformation (sec.) | Temps pour la fin de la transformation (sec.) |
|--|--|---|
| 100 | 375 | 2.325 |
| 150 | 32 | 357 |
| 200 | 7,5 | 39,5 |
| 238 | 2 | 14 |

Nous voyons que les courbes correspondant à l'alliage uranium-molybdène se situent à des températures plus élevées que celles de l'alliage uranium-niobium (figure 31). Le molybdène possède une influence beaucoup plus sensible que le niobium pour stabiliser la phase β de l'uranium. Ainsi, à 100°C, les durées de transformation sont respectivement de 1950 et de 140 secondes.

Nous avons effectué l'étude cinétique des transformations de cet alliage en utilisant les mêmes définitions que dans le cas de l'alliage uranium-niobium. Les courbes de la figure 32, qui sont les transformées semi-logarithmiques des courbes expérimentales, présentent la même allure que celles que nous avons obtenues dans le cas du niobium. Cette constatation est importante, car elle permet d'attribuer une équation de même forme à la loi de transformation de la phase β des différents alliages.

Nous sommes amené à appliquer la formule

$$1 - x = \exp. - (kt)^n$$

en portant sur un graphique

$$\log \left(\log \frac{1}{1 - x} \right)$$

en fonction du logarithme du temps (figure 33). Nous obtenons des droites (ou une portion de droite pour la réaction à 238°C). La valeur de la pente est comprise entre 3,25 et 4,4. On remarque immédiatement qu'elle est plus forte que celle des droites correspondantes dans le cas de l'alliage uranium-niobium (n est très voisin de 2) ; n dépend donc de l'élément d'addition. Le coefficient k croît assez rapidement avec la température du revenu. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de n et de k aux différentes températures :

| Température de revenu en °C | Coefficient n | Coefficient k |
|-----------------------------|-----------------|----------------------|
| 100 | 3,56 | $6,86 \cdot 10^{-4}$ |
| 150 | 3,25 | $5,35 \cdot 10^{-3}$ |
| 200 | 4,40 | $4,43 \cdot 10^{-2}$ |
| 238 | 3,92 | $1,30 \cdot 10^{-1}$ |

Remarque : à la température de 100°C, les valeurs de k pour le molybdène et le niobium sont respectivement $6,86 \cdot 10^{-4}$ et $1,38 \cdot 10^{-2}$; ce coefficient dépend essentiellement de la durée de la transformation ; il est homogène à l'inverse du temps.

Nous avons représenté aussi les variations de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure 34). Les points s'alignent assez bien. La pente de la droite

$$\log k = - \frac{a}{T} + b$$

est la constante a qui vaut 7,400. On tire ensuite $b = 12,45$. Ces coefficients sont sensiblement les mêmes que dans le cas de l'alliage uranium-niobium.

Afin de compléter cette comparaison, nous avons calculé l'énergie d'activation à partir des trois paramètres :

$$k, \frac{x^t}{1 - x} \text{ et } \frac{1}{t},$$

après avoir choisi les mêmes taux de transformation $x = 0,25, 0,50$ et $0,75$ que dans le cas du niobium. Nous observons sur les figures (35a) et (35b) des faisceaux de trois droites parallèles qui traduisent les variations de

$$\log \frac{x^t}{1 - x} \text{ et } \log \frac{1}{t}$$

en fonction de $\frac{1}{T}$. Le tableau suivant indique les résultats obtenus par ces trois méthodes :

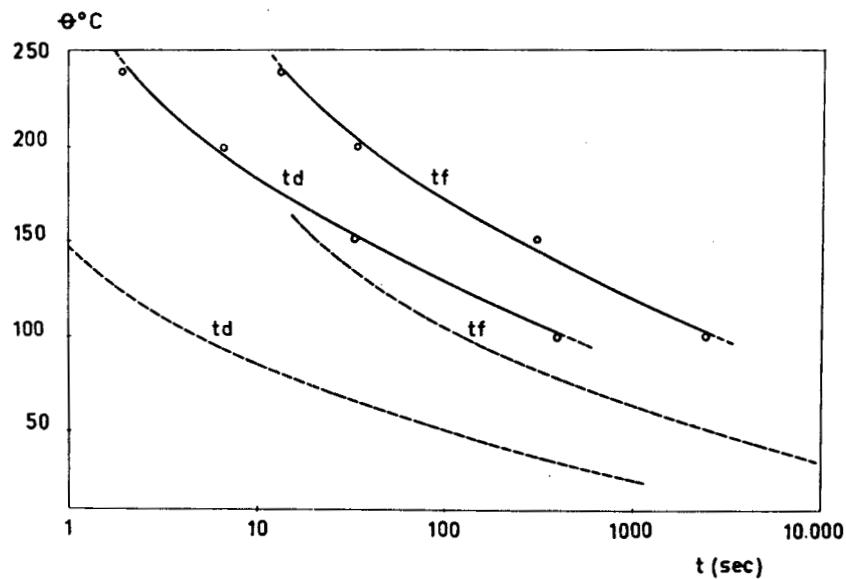


Figure 31 - Courbes TTT obtenues par trempe suivie de revenu à basse température sur les alliages uranium-molybdène et uranium-niobium.
 - en traits continus : uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène; - en traits discontinus : uranium-niobium à 2,5 at. % de niobium.

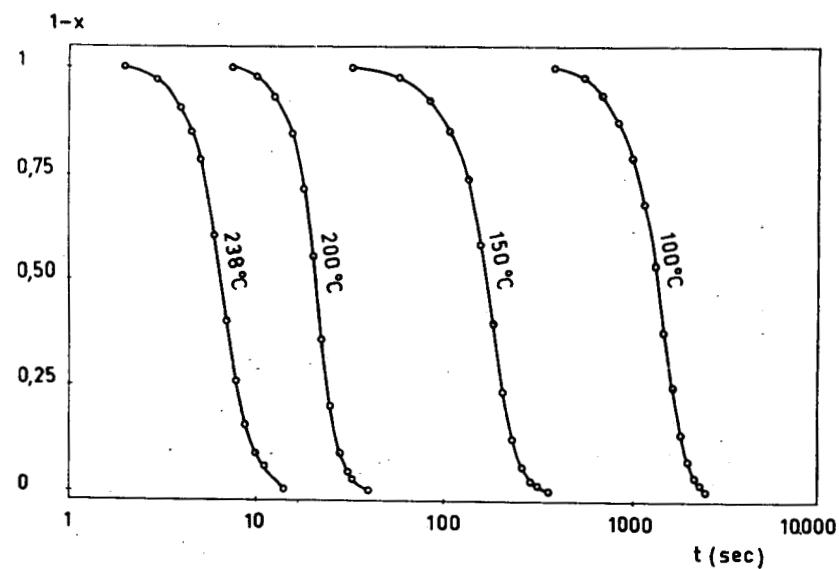


Figure 32 - Transformées semi-logarithmiques des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu, à basse température, d'un alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène trempé depuis le domaine $\beta + \gamma$.
 - en abscisses : logarithme du temps; - en ordonnées : $1 - x$, x désignant le taux d'avancement de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

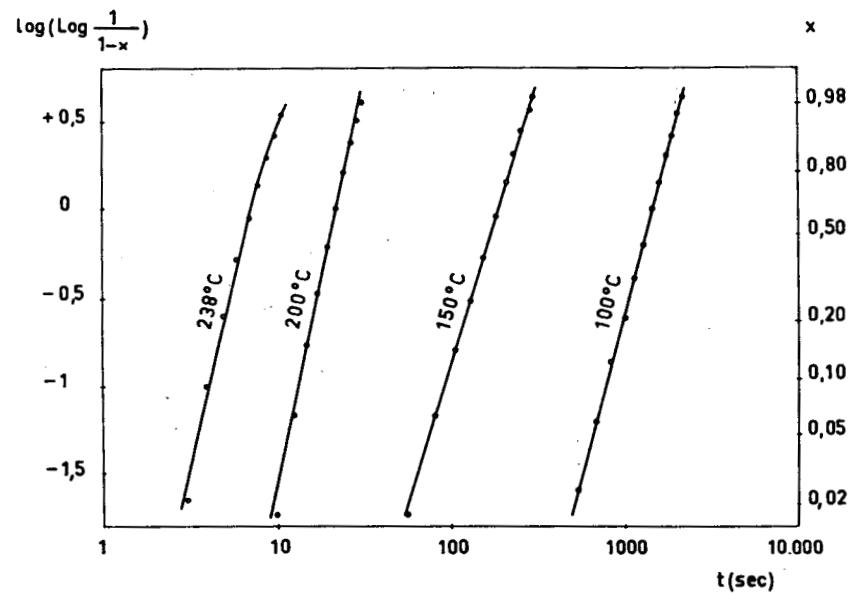


Figure 33 - Transformées logarithmiques des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu, à basse température, d'un alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène trempé depuis le domaine $\beta + \gamma$.

- en abscisses : logarithme du temps; en ordonnées : logarithme décimal du logarithme népérien de $\frac{1}{1-x}$.

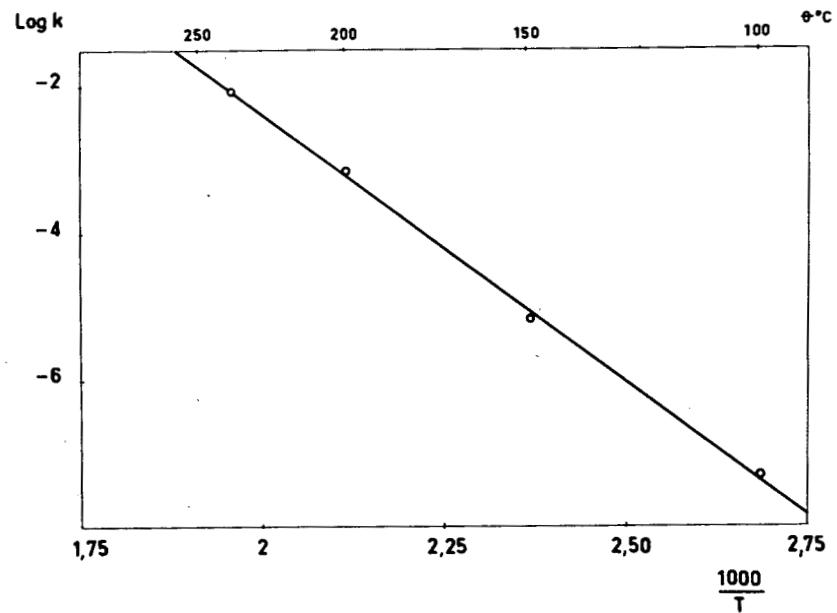
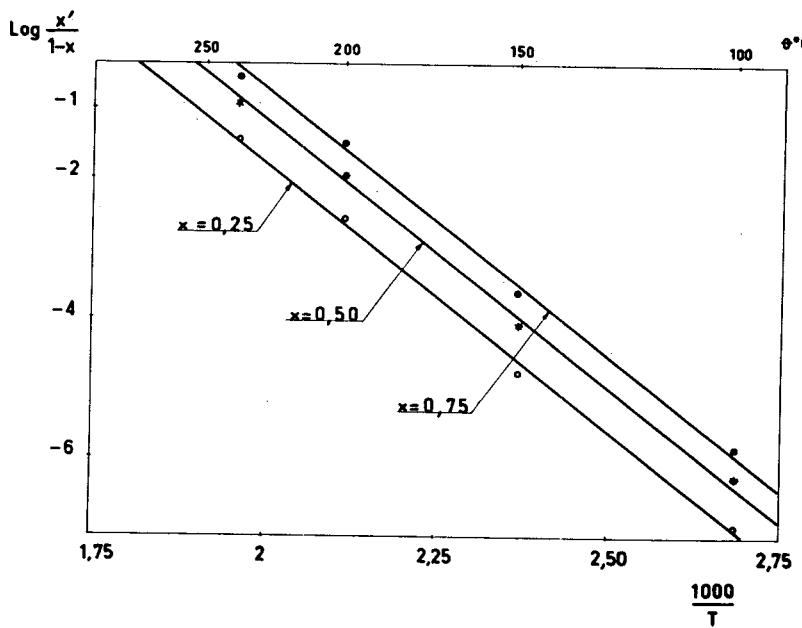
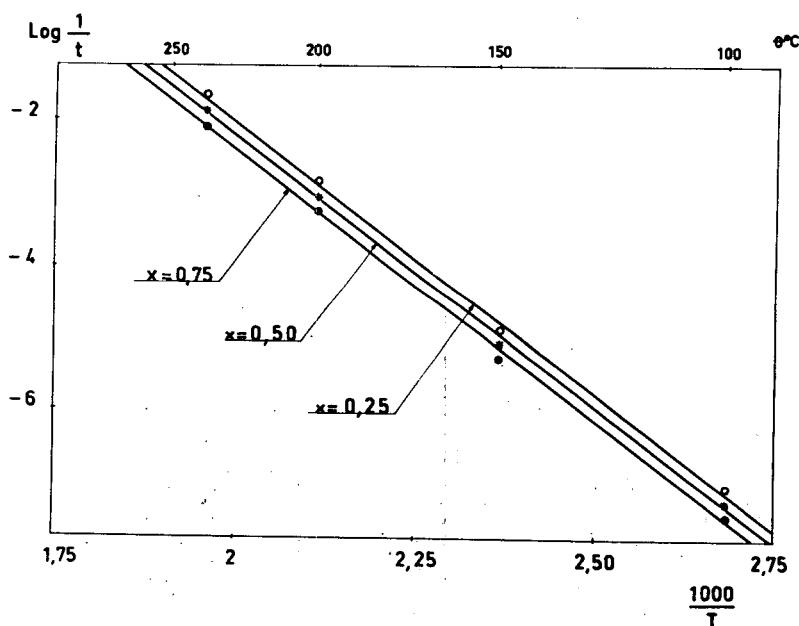


Figure 34 - Relation entre le coefficient k et la température du revenu pour un alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène.

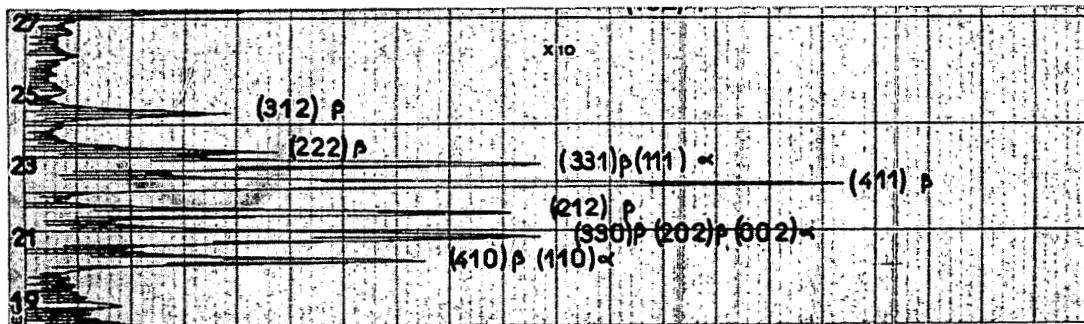


a

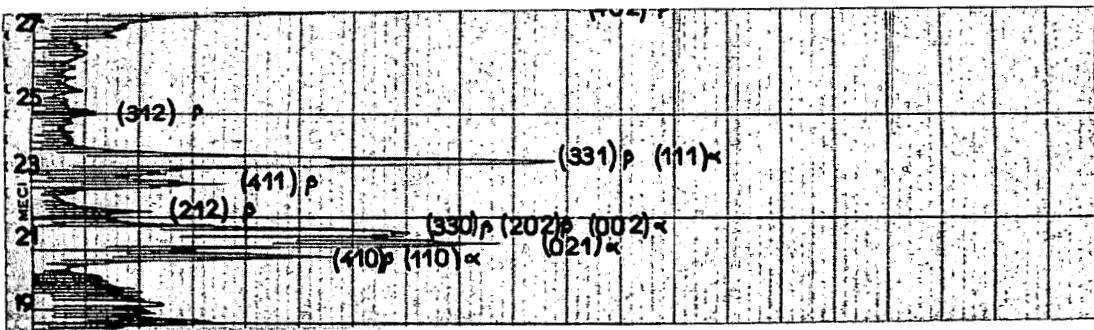


b

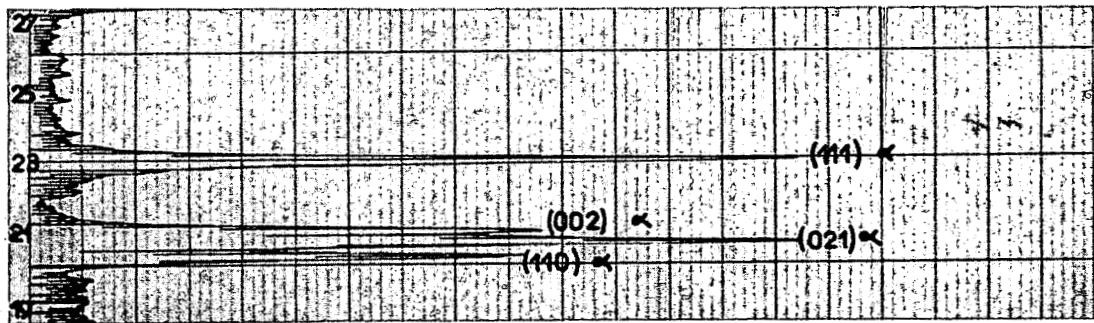
Figure 35 - Représentation de $\log y$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T température du revenu en $^{\circ}\text{K}$, pour un alliage uranium-molybde à 2,8 atomes % de molybde ; y , calculé pour $x = 0,25 - 0,50 - 0,75$, est égal à :
 a) $-\frac{x'}{1-x}$; b) $-\frac{1}{t}$



a



b



c

Figure 36 - Enregistrements au goniomètre de Berthold à compteur de Geiger effectués sur un alliage uranium-molybdène à 2,8 atomes % de molybdène.

- a) - Echantillon trempé dans l'eau et revenu 30 minutes à la température ambiante : phase α + phase β.
- b) - Même échantillon revenu 150 secondes à 150°C : phase α + phase β.
- c) - Même échantillon revenu 10 minutes à 150°C : phase α.

| Paramètre | Q/R | Q (cal/mole) | Valeur moyenne de Q |
|---------------------|-------|--------------|---------------------|
| Log k | 7.400 | 14.800 | |
| Log $\frac{x}{1-x}$ | 7.500 | 15.000 | 14.870 cal./mole |
| Log $\frac{1}{t}$ | 7.400 | 14.800 | |

Ainsi, quel que soit l'élément d'addition et pour des teneurs atomiques en molybdène et en niobium presque semblables, l'énergie d'activation propre à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium est de l'ordre de 14.700 calories/mole.

Nous avons soumis cet alliage uranium-molybdène à l'analyse radiocristallographique pour contrôler nos résultats. Nous avons suivi au goniomètre de Berthold l'évolution de la transformation (figure 36). Le premier cliché est effectué une demi-heure après trempe : on constate comme dans le cas du niobium la présence des raies de la phase α , mais elles sont moins intenses. Si la proportion de phase α provenant de la décomposition de γ est sensiblement la même dans les deux alliages, celle qui résulte de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est sûrement plus faible par suite du pouvoir stabilisant plus élevé du molybdène. Après un revenu de 150 secondes à 150°C, tel que le point figuratif se situe entre les deux courbes TTT, les raies $(212)_\beta$, $(411)_\beta$ et $(312)_\beta$ sont déjà très atténuées alors que l'intensité des raies α a beaucoup augmenté. Le revenu final de 10 minutes à 150°C amène la disparition de toutes les raies β .

II - ETUDE DE LA TRANSFORMATION DE TEMPERATURE ELEVEE.

Lors de nos revenus effectués à des températures comprises entre 300 et 450°C, nous avons constaté que la transformation allotropique se produit avant que l'équilibre thermique soit atteint. Ce n'est qu'à partir de 470°C que la contraction caractéristique de la transformation se déroule lentement. La méthode de trempe et revenu permet de tracer le "C" supérieur des courbes TTT que Madame Lehman (10) a établi en opérant par trempe étagée. Le tableau ci-après et la figure 37 donnent les points t_d de début et t_f de fin de transformation que nous avons obtenus :

| Température de revenu en °C | Temps pour le début de la transformation (sec.) | Temps pour la fin de la transformation (sec.) |
|-----------------------------|---|---|
| 470 | 2 | 67 |
| 490 | 1,5 | 29,5 |
| 500 | 1,25 | 31,25 |
| 518 | 1,5 | 20,5 |
| 546 | 1,5 | 26,5 |
| 575 | 4 | 54 |
| 587 | 12 | 112 |
| 600 | 40 | 280 |

On distingue très nettement la position du nez qui se situe entre 500 et 550°C. Le point 470°C se trouve au-dessous puisque la durée de la contraction est nettement supérieure à celle que l'on observe au nez.

Les courbes obtenues sont un peu différentes de celles de Madame Lehmann. Le tableau suivant et la figure 38 permettent de comparer les périodes d'incubation et les temps d'évolution selon les méthodes utilisées :

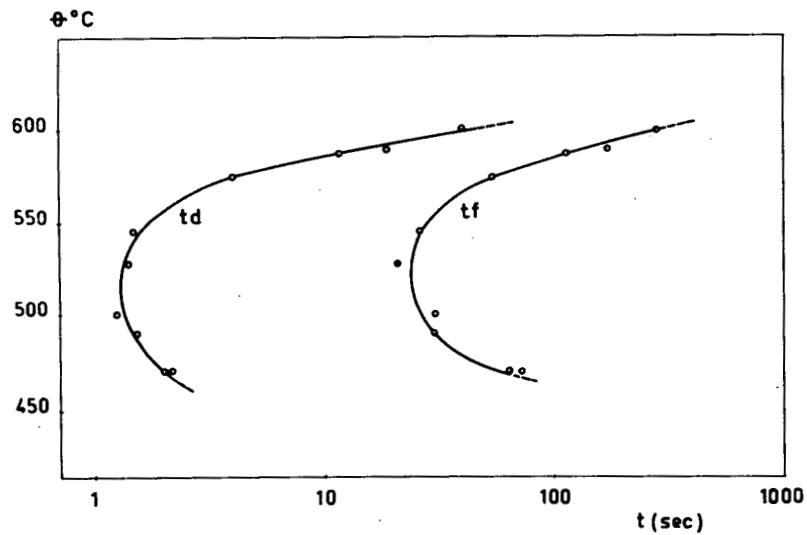


Figure 37 - Courbes TTT obtenues par trempe suivie de revenu à température élevée sur l'alliage uranium-molybdène à 2,8 atomes % de molybdène.
- en abscisses : logarithme du temps; - en ordonnées : température.

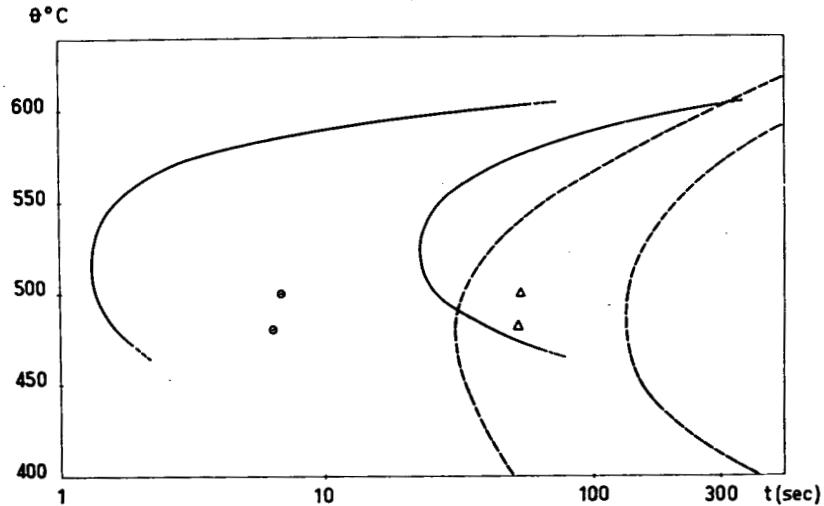


Figure 38 - Comparaison des courbes TTT obtenues sur les alliages uranium-molybdène.
- en traits continus : par trempe suivie de revenu et méthode dilatométrique (présent travail). - en traits discontinus : par trempe étagée et méthode micrographique [travaux de Mme Lehmann (10)].
Les points \odot qui représentent le début de la transformation et les points Δ qui représentent la fin de la transformation ont été déterminés par nous-même en utilisant la trempe étagée et la méthode dilatométrique. Le décalage entre ces points et les points de nos courbes TTT situés à la même température est dû à la différence de traitements thermiques.

| Temperature de revenu en °C | Début de la transf. trempe et revenu | trempe étagée | Fin de la transf. (sec.) trempe et revenu | trempe étagée |
|-----------------------------|--------------------------------------|---------------|---|---------------|
| 500 | 1,25 | < 10 | 31,25 | 150 |
| 520 | 1,5 | < 10 | 20,5 | 150 |
| 550 | 1,5 | < 30 | 26,5 | < 200 |
| 600 | 40 | 300 | 280 | 700 |

Afin de nous affranchir des différences entre le mode opératoire de Madame Lehmann et le nôtre, nous avons effectué deux expériences de trempe étagée sur un échantillon identique à ceux que nous avions employés au cours de nos essais de trempe et revenu, en déterminant le passage de la phase β à la phase α par dilatométrie isotherme. Ainsi, à 500°C, la transformation débute après un temps de maintien de 7 secondes (au lieu de 1,25 seconde par trempe et revenu) et se poursuit pendant près de 55 secondes (au lieu de 31,5 secondes).

On remarque immédiatement que le temps d'incubation et la durée de la transformation sont plus courts par le procédé de trempe et revenu que par trempe étagée. Pour estimer ce résultat à sa juste valeur, il faut tenir compte de ce que la durée de maintien de l'alliage dans le domaine ($\beta + \gamma$) était beaucoup plus grande dans le cas de la trempe et revenu que dans celui de la trempe étagée. La phase β que nous avons étudiée par trempe et revenu était donc plus stable que celle que nous utilisions dans le cas de la trempe étagée. Le fait que sa période d'incubation est plus faible est dû à la différence des traitements thermiques imposés à l'échantillon.

En particulier, il est évident que la durée de séjour de l'alliage dans l'intervalle critique de transformation est généralement plus faible dans le cas de la trempe étagée que dans celui de la trempe suivie de revenu. La différence est très nette lorsque l'on détermine la branche supérieure du "C". Elle peut devenir très faible lorsqu'on étudie sa branche inférieure. Au cours de ce séjour dans l'intervalle critique, des germes peuvent se former dans l'alliage, ce qui réduit d'autant la période d'incubation. La durée de la transformation proprement dite est également réduite.

Il faut remarquer, en outre, que les tensions auxquelles est soumis le métal sont beaucoup plus élevées dans le cas de la trempe suivie de revenu parce que les différences de températures qu'il subit sont beaucoup plus grandes.

Nous avons aussi étudié la cinétique de la transformation. Les courbes de la figure 39, reproduites à partir des enregistrements expérimentaux, représentent l'apparition progressive de la phase α . Nous portons, comme d'habitude,

$$\log \left(\log \frac{1}{1-x} \right)$$

en fonction du logarithme du temps (figure 40). Nous observons, non plus des droites entières, mais seulement des portions rectilignes pour les valeurs de x supérieures à 0,15. En effet, au delà de 500°C et pour le début de la transformation, les points s'écartent des droites dans un sens tel que la contraction réelle est plus grande que la contraction calculée.

La loi

$$1-x = \exp. - (kt)$$

n'est plus vérifiée de façon aussi rigoureuse.

Nous pouvons cependant déterminer les pentes des portions de droite et calculer les valeurs du coefficient k :

| Température de revenu en °C | Coefficient n | Coefficient k |
|-----------------------------|---------------|----------------------|
| 490 | 3,15 | $1,10 \cdot 10^{-1}$ |
| 518 | 3,09 | $9,50 \cdot 10^{-2}$ |
| 575 | 2,60 | $3,45 \cdot 10^{-2}$ |
| 587 | 3,05 | $1,45 \cdot 10^{-2}$ |
| 600 | 3,15 | $5,60 \cdot 10^{-3}$ |

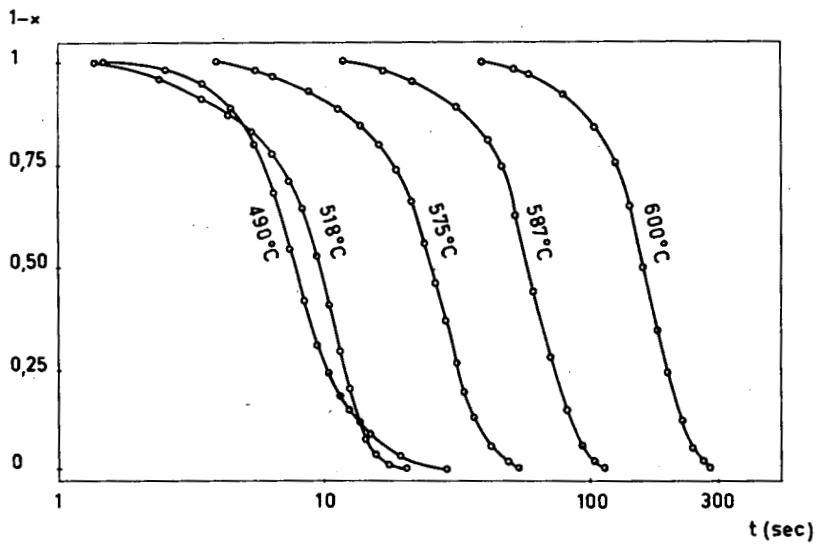


Figure 39 - Transformées semi-logarithmiques des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu, à température élevée, d'un alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène trempé depuis le domaine $\beta + \gamma$.
 - en abscisses : logarithme du temps, - en ordonnées : $1 - x$, x désignant le taux d'avancement de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$.

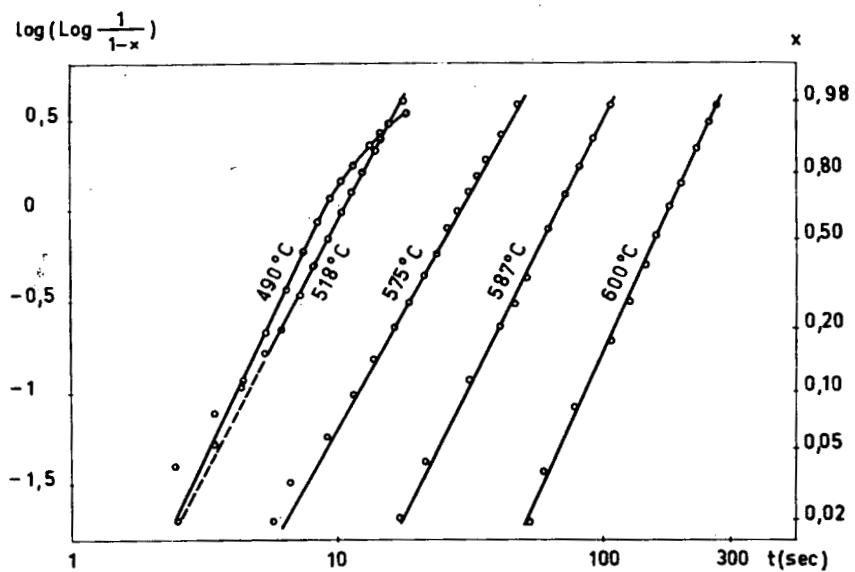


Figure 40 - Transformées logarithmiques des courbes dilatométriques obtenues pour la décomposition de la phase β au cours du revenu, à température élevée, d'un alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de molybdène trempé depuis le domaine $\beta + \gamma$.

- en abscisses : logarithme du temps - en ordonnées : logarithme décimal du logarithme népérien de $\frac{1}{1 - x}$.

On remarque surtout que k , quasi-constant aux températures correspondant au nez des courbes TTT, décroît ensuite au fur et à mesure que la température augmente. C'est le phénomène inverse de celui qui se produit au niveau des courbes inférieures.

Si nous essayons de porter sur un graphique $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$, les points au-delà du nez paraissent s'aligner, mais la pente est inverse de celle que nous avons calculée au paragraphe 1 ; aussi les valeurs des constantes de l'équation

$$k = \exp. - \frac{a}{T} + b$$

sont elles $a = - 52.500$ et $b = - 65$

Nous ne pouvons plus calculer l'énergie d'activation Q à partir des données cinétiques dont nous disposons, parce que le travail de formation des germes A qui varie beaucoup avec la température aux températures élevées est loin d'être négligeable. Il faudrait appliquer la relation complète de la vitesse initiale I de transformation :

$$I = K \exp. - \frac{(Q+A)}{RT}$$

et les développements que nous avons donnés plus haut ne sont plus valables.

Enfin, la micrographie de la figure 41 montre l'aspect de l'alliage à 2,8 atomes % de molybdène qui a été trempé dans l'eau et qui a subi un revenu de 10 minutes à 470°C. On observe de nouveau la structure vermiculaire du mélange $\alpha + (\alpha + \gamma)$, mais elle est plus fine que dans le cas des alliages uranium-niobium. Elle a conservé également un souvenir assez net de la structure γ .

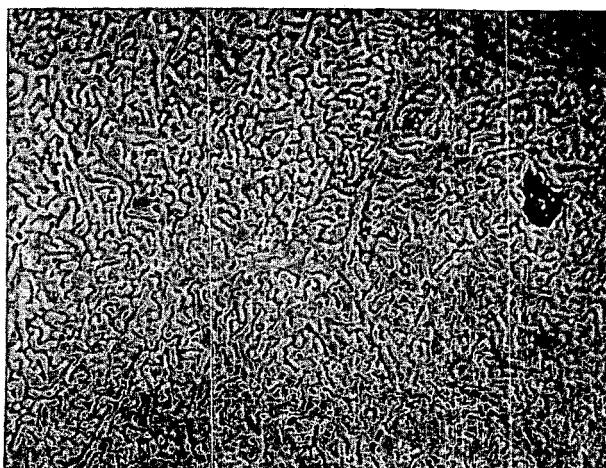


Figure 41 - Micrographie optique obtenue sur un alliage uranium-molybdène à 2,8 atomes % de molybdène qui a été trempé dans l'eau et qui a subi un revenu de 10 minutes à 470°C. Polissage au Disa-Electropol. Examen en lumière naturelle. $G = \times 200$. On observe la structure vermiculaire du mélange $\alpha + (\alpha + \gamma)$, elle a conservé un souvenir assez net de la structure γ .

CONCLUSION

1/ Nous avons étudié les structures obtenues par trempe dans différents liquides, en atmosphère d'argon, des alliages uranium-niobium à 2,5 et 5 atomes % de niobium depuis le domaine γ . Nous avons mis en évidence une structure martensitique, dérivée de la forme α de l'uranium, qu'il faut rapprocher de celle que l'on observe dans les alliages uranium-molybdène. La vitesse critique de formation de cette martensite est de $80^\circ\text{C}/\text{seconde}$ à 750°C . Cette martensite qui résulte de la transformation de la phase β se présente sous la forme d'aiguilles dont les plus longues sont orientées dans trois directions. Sa maille élémentaire dérive de celle de l'uranium α par contraction parallèle à l'axe [010]. Cette contraction est de $0,02 \text{ \AA}$ dans l'alliage à 2,5 atomes % de niobium et $0,06 \text{ \AA}$ dans l'alliage à 5 atomes %.

2/ Nous avons montré que lorsqu'on trempe l'alliage à 2,5 atomes % de niobium depuis le domaine ($\beta + \gamma_1$) dans une solution diluée de chlorure de potassium on conserve la phase β à la température ordinaire. La vitesse critique de trempe est de $700^\circ\text{C}/\text{seconde}$ à 668°C . Cette phase se transforme totalement en phase α dès la température ambiante. La durée de cette transformation est de l'ordre de 6 heures.

3/ Nous avons tracé les courbes transformation-température-temps (courbes TTT) de l'alliage à 2,5 atomes % de niobium à l'aide d'un dilatomètre de faible inertie, par le procédé de trempe suivie d'un revenu dans l'intervalle de température $23 - 155^\circ\text{C}$.

4/ Nous avons étudié la cinétique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de ce même alliage dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons montré qu'elle obéit à la loi :

$$1 - x = \exp. - (kt)^n$$

L'exposant n est indépendant de la température et à la valeur $n = 2$ pour l'alliage que nous avons considéré. Le coefficient k croît lorsque la température de revenu isotherme augmente. Nous avons déterminé l'énergie d'activation, dans l'hypothèse où le travail de formation des germes est négligeable, par trois procédés de calcul différents et nous avons trouvé une valeur de l'ordre de 14.600 cal./mole.

5/ Afin de pouvoir comparer de façon valable les alliages uranium-niobium aux alliages uranium-molybdène, nous avons repris l'étude de ce dernier système, bien connu depuis les travaux de Madame J. Lehmann (10) et de J. Delaplace (11), en utilisant les méthodes expérimentales que nous avions mises au point à propos des alliages uranium-niobium :

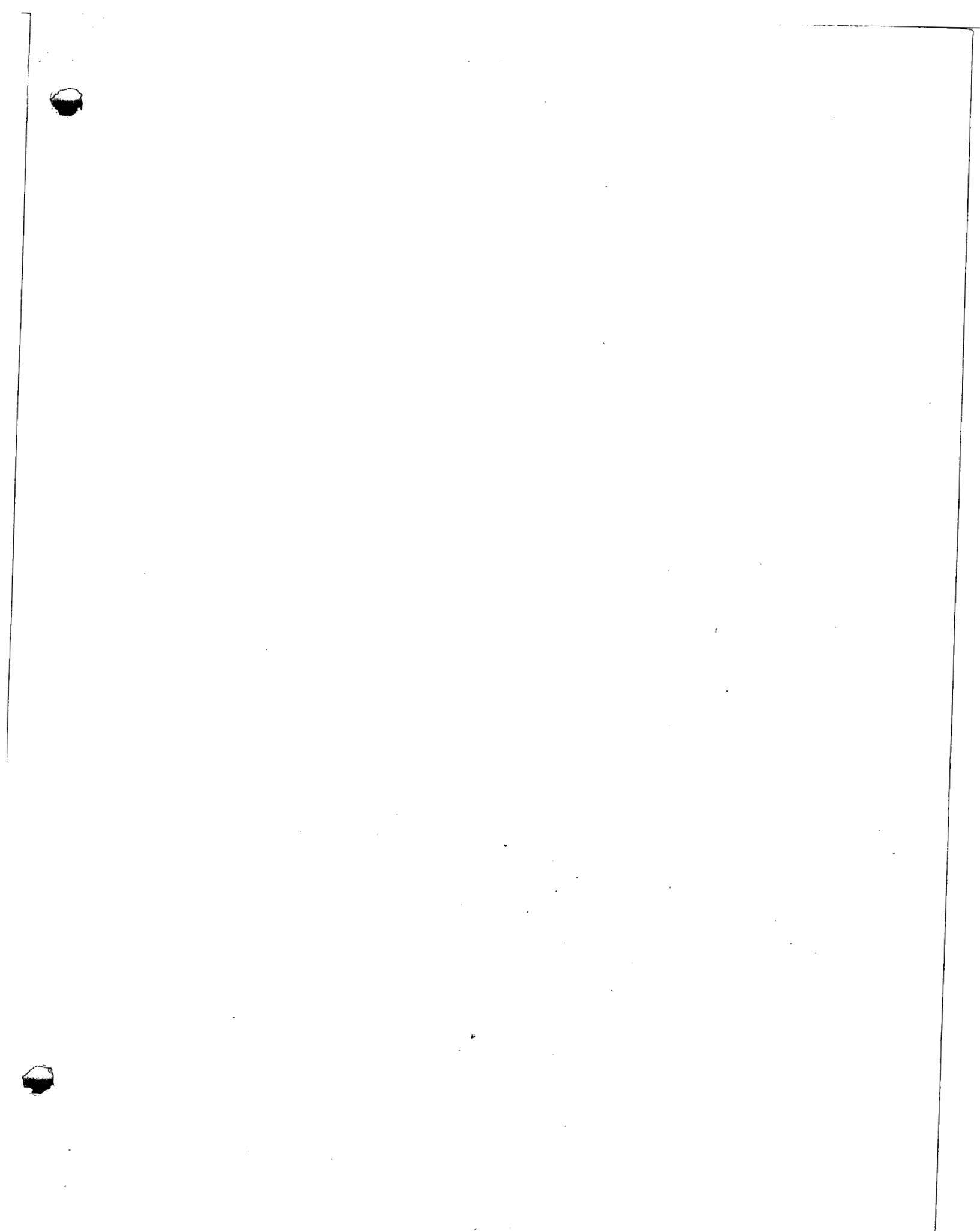
a) Le niobium est un agent stabilisant de la phase β beaucoup moins efficace que le molybdène. En particulier, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ des alliages uranium-niobium est si rapide dans le domaine de hautes températures que nous n'avons pas pu déterminer le "C" supérieur des courbes TTT ni même la branche supérieure du "C" inférieur. C'est la méthode de trempe suivie de revenu qui convient le mieux à l'étude de la branche inférieure du "C" inférieur qui est seule accessible à l'expérience.

b) Dans ce domaine des basses températures nous avons pu comparer les cinétiques de transformation des alliages uranium-niobium et uranium-molybdène et montrer en particulier que leurs énergies d'activation sont très voisines et égales à 14.700 cal./mole environ.

c) Dans le cas de l'alliage uranium-molybdène à 2,8 at. % de Mo, nous avons pu comparer le procédé de trempe suivie de revenu à celui de la trempe étagée. La première méthode donne des périodes d'incubation plus courtes que la seconde parce qu'elle entraîne un séjour plus long de l'alliage dans la zone critique de transformation. Il n'est toutefois pas exclu que les tensions beaucoup plus élevées qui sont obtenues au cours de la trempe jusqu'à la température ordinaire accélèrent la transformation.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. A. ROUGH et A. A. BAUER - BMI 1300 - 2. 6 (1958)
- (2) B. A. ROGERS et al. - 2d Nucl. Eng. Sc. Conf. Philadelphie, mars 1957, n° 5
- (3) A. E. DWIGHT et M. H. MUELLER - ANI 5581. Octobre 1957
- (4) P. C. L. PFEIL et al. - AERE MR 2498. Février 1958
- (5) F. H. SPEDDING et al. - ISC 835, 23, 8, (1957)
- (6) O. S. IVANOV et T. A. BADAJEVA - Genève 1958, n° 2043
- (7) R. B. ROOF - W. APD TM 22, 14, 12 (1956)
- (8) P. H. MUELLER - T. I. D. 4005. Janvier 1957
- (9) KONOBEVSKY, ZAIMOVSKY, LEVITSKY, SOKUESKY, CHEBOTAREV, BOBKOV, EOGROV, NIKOLAEV, IVANOV - A/Conf. 15/P/2230 USSR, 7 Juillet 1958
- (10) Mme J. LEHMANN - Revue de Métallurgie 56, 1959, P. 457
- (11) J. DELAPLACE - Thèse Nancy, Septembre 1959
- (12) R. BIGOT - Thèse Nancy, juillet 1962
- (13) R. BIGOT ET R. FAIVRE - C. R. Acad. Sc. 240, 1955, 774, Rev. Métal. 53, 1956, N° 2, 131
- (14) R. FAIVRE et R. BIGOT - Symposium on Production properties and applications of alloy and special steels Nat. Met. Lab. Jamshedpur India, 1958, p. 362
- (15) R. BIGOT - Bull. Soc. Chim. France (résumé) 1959; n° 10, p. 1446
- (16) M. DEGOIS - Thèse Nancy, Juillet 1962
- (17) A. G. HARDING et M. B. WALDRON - AERE/MR 2673 et 2673 A, (1958)
- (18) MISHIMA T., HASIGUTI R. R., KIMURA Y. - Proc. World Met. Congress 1950 Cleveland, Ohio, Amer. Soc. Metals 1951, p. 656
- (19) J. B. AUSTIN et RICKETT - Met. Tech. 1938, TP 764 ; Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 135, 1939, p. 396
- (20) W. A. JOHNSON et RR. MEHL - Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 135, 1939, p. 416
- (21) M. AVRAMI - J. Chem. Phys. 7, 1939, p. 1103 ; 8, 1940, p. 212 ; 9, 1941, p. 177
- (22) D. H. WHITE - J. of metals, 1955, 7, 11, p. 1221
- (23) S. V. RADCLIFFE et E. C. ROLLASON - J. Iron Steel Inst. 191, I, 1959, p. 56
- (24) M. VOLMER et A. Z. WEBER - Phys. Chemic 119, 1926, p. 277
- (25) R. BECKER et M. DORING - Ann. Phys. 24, 1935, p. 719.



IMP. LOUIS-JEAN - GAP

Dépôt légal n° 78 - 1964