

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

7.3

AFFINAGE DU GRAIN α ET ETUDE
METALLURGIQUE DE L'ALLIAGE D'URANIUM
SICRAL F 1 POUR ELEMENTS COMBUSTIBLES

par

Pierre MAGNIER

SOUS-DIRECTION DE LA METALLURGIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3905

1969

Ha

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

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

CEA-R-3905 - MAGNIER Pierre

AFFINAGE DU GRAIN α ET ETUDE METALLURGIQUE DE
L'ALLIAGE D'URANIUM SICRAL F 1 POUR ELEMENTS
COMBUSTIBLES

Sommaire. - Le but de l'étude est de déterminer les facteurs
métallurgiques favorables à l'affinage du grain α des alliages
d'uranium à très faibles teneurs en éléments d'addition
voisins du SICRAL F 1 au cours du cycle de fabrication et de
trempe industrielle des éléments combustibles nucléaires
préparés avec ces alliages.

L'auteur met en évidence l'influence :

- de l'histoire métallurgique avant trempe :
 - coulée
 - teneur en impuretés
 - vitesse de solidification

. / .

CEA-R-3905 - MAGNIER Pierre

α GRAIN REFINING AND METALLURGICAL STUDY OF
ALLOYED URANIUM, SICRAL F1, USED FOR FUEL ELEMENTS

Summary. - This study was made to know more about grain
refining in low alloyed uranium of composition not very
different from SICRAL F 1. Alpha grain refining of fuel
elements made of these alloys was studied after casting and
quenching by the methods used for mass production.

The author describes the effect :

- of the metallurgical history before quenching :
 - casting
 - purity
 - rate of solidification

. / .

- des paramètres de la trempe :
 - température de trempe
 - temps et maintien à cette température
 - vitesse de trempe
- des variations de composition de l'alliage

Il envisage les modifications à apporter au cycle de fabrication du SICRAL F 1 de façon à l'adapter aux différentes géométries des éléments combustibles des réacteurs de la filière graphite-gaz.

L'auteur présente à cette occasion les mécanismes de l'affinage du grain α par trempe dans les alliages d'uranium et les modes de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et $\gamma \rightarrow \alpha$ au cours de la trempe.

Il propose le développement d'un alliage U-Fe-Si particulièrement favorable pour l'obtention d'un grain α fin par trempe.

1969 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 95 p.

- of quenching parameters
 - annealing temperature before quenching
 - annealing time
 - quenching rate
- of the composition of the alloy

For the graphite gas fuel elements of various dimensions, he suggests some modifications to give a better adaptation of fabrication to size.

He describes the grain refining made during quenching and the $\beta \rightarrow \alpha$ and $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation types.

He proposes the use of a U-Fe-Si especially useful from the point of view of grain refining.

1969

95 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Sous-Direction de la Métallurgie
Département d'Etudes Métallurgiques
Service de Recherches Métallurgiques Appliquées

AFFINAGE DU GRAIN α ET ETUDE METALLURGIQUE
DE L'ALLIAGE D'URANIUM SICRAL F 1
POUR ELEMENTS COMBUSTIBLES

par

Pierre MAGNIER

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION	
II - DEFINITION DE L'ETAT METALLURGIQUE AVANT TREMPE	
III - INFLUENCE DE LA VITESSE DE TREMPE	
IV - LA TREMPE INDUSTRIELLE DU SICRAL F 1	
V - ESSAIS DE MODIFICATION DU SICRAL F 1	
VI - INTERPRETATION DES RESULTATS	
VII - CONCLUSIONS GENERALES	
- BIBLIOGRAPHIE	

AFFINAGE DU GRAIN α ET ETUDE METALLURGIQUE DE L'ALLIAGE D'URANIUM SICRAL F 1 POUR ELEMENTS COMBUSTIBLES

I - INTRODUCTION

L'étude de l'affinage du grain α du SICRAL F 1 (et des alliages d'uranium à très faibles teneurs en éléments d'addition voisins) rentre dans le cadre d'une étude plus générale en cours sur cet alliage. Outre l'affinage du grain α , indispensable pour la réalisation des combustibles nucléaires, on étudie actuellement le comportement sous irradiation de cet alliage en relation avec ses propriétés et avec l'histoire métallurgique du combustible préalablement à son irradiation.

Or, il est apparu, lors de la mise au point de la fabrication des éléments combustibles, des difficultés pour obtenir un grain α fin et uniforme, en particulier pour les éléments BUGEY ¹⁾ dont la présente étude a permis de comprendre les raisons et de trouver des solutions.

Nous avons donc voulu déterminer l'influence des différents paramètres de la coulée et de la trempe ²⁾ d'affinage du grain α en vue de pouvoir modifier le cycle de fabrication des éléments pour un meilleur affinage du grain.

Les paramètres sur lesquels on peut jouer sont de deux types :

- ceux fixant l'état métallurgique de l'alliage avant la trempe d'affinage : conditions de fusion, de coulée et température de chauffe avant trempe et temps de maintien à cette température.
- les conditions d'exécution de la trempe elle-même : essentiellement la vitesse de refroidissement imposée.

Nous allons étudier successivement ces deux types de paramètres dans les Chapitres II et III.

1) Tubes de diamètre intérieur 77 mm et extérieur 95 mm pour le réacteur BUGEY.

2) Rappelons que l'alliage est tout d'abord fondu et coulé sous vide puis trempé à l'eau après réchauffage à 750 - 800°C.

Nous exposerons dans le Chapitre IV les résultats industriels obtenus sur éléments combustibles, à la lumière des conclusions des Chapitres II et III. Enfin, dans le Chapitre V, nous étudierons l'influence des additions Fe et Al dans le but de modifier éventuellement la composition chimique de l'alliage SICRAL F 1.

Avant la conclusion générale du Chapitre VII, le Chapitre VI tentera d'expliquer les différents mécanismes d'affinage du grain α , dans les alliages d'uranium très faiblement chargés, évoqués au cours de cette étude.

II - PARAMETRES LIES A L'HISTOIRE METALLURGIQUE AVANT TREMPE

II.1 - Conditions de coulée

On sait que la vitesse de solidification à la coulée influence considérablement la structure de fonderie des alliages métalliques. En particulier, dans le cas des alliages d'uranium, COLOMBIE et DECOURS / 22 / ont montré que le grain γ des alliages UMo était d'autant plus fin que la vitesse de solidification était plus grande. Ceci serait dû au fait que les précipités endogènes de monocarbure d'uranium ³⁾ solubles en phase liquide et pratiquement insolubles en phase solide sont plus finement dispersés par une solidification plus rapide et jouent mieux le rôle de germes pour les grains de la phase solide.

Afin de juger si la dispersion des carbures est également importante dans le cas du SICRAL F 1, nous avons fait subir à des échantillons d'un alliage industriel des refusions suivies de solidifications à différentes vitesses : coulée industrielle, coulée en moule de graphite chaud ou froid, en moule de cuivre, fusion à l'arc de petits échantillons, fusion par bombardement électronique. Après solidification on effectue sur ces alliages la trempe industrielle classique (800°C - trempe eau) pour affiner le grain α .

Après trempe, on mesure sur une même plage micrographique, la dimension moyenne du grain α et le nombre de carbures présents par mm² réels. La figure 1 donne la relation entre ces deux quantités ; le point A représente un alliage SICRAL F 1 préparé à partir d'uranium électrolytique donc pratiquement exempt de carbone.

On constate donc qu'une augmentation de la dispersion des précipités de carbure dans les alliages d'uranium multiplie le nombre de germes actifs par unité de volume ce qui a pour effet :

- d'affiner la structure de fonderie (U γ)
- d'affiner le grain α après trempe.

3) Le carbone est toujours présent à l'état d'impureté (200 à 1 000. 10⁻⁶) dans l'uranium technique courant.

II.2 - Paramètres liés à la trempe

II.2.1 - Préambule

Nous devons avoir présent à l'esprit qu'après solidification on passe successivement :

- A - au refroidissement : γ (770°C) β (660°C) α
- B - au réchauffage avant trempe : α (660°C) β , et parfois (770°C) γ
- C - à la trempe : γ β α

l'alliage subissant six transformations et recristallisations successives. Afin de procéder progressivement, nous négligerons pour le moment les phases A et B pour nous attacher à la phase C.

II.2.2 - Méthode expérimentale

Pour nous rattacher aux conditions de trempe industrielles qui donnent des résultats connus pour chaque géométrie d'éléments combustibles, nous avons réalisé une série d'essais au cours desquels nous avons fait varier systématiquement les facteurs temps et températures de chauffe avant trempe (Tableau I), le chauffage étant suivi d'une trempe à l'eau à 20°C environ.

Les échantillons utilisés, issus d'une coulée industrielle, sont des barreaux de \varnothing 31 mm et de longueur 70 mm.

Nous pensons qu'étant donné la longueur de ces barreaux, le comportement de leur partie centrale est analogue à celui d'une colonne de \varnothing 31 mm défilant en continu devant un inducteur chauffant puis devant un collier-douche à eau pour la trempe ⁴⁾. La composition chimique de ces barreaux est proche de la composition nominale du SICRAL F 1 (Tableau II - Alliage A).

Nous avons également effectué la même série d'essais sur un alliage B (Tableau II) de composition identique à l'alliage A excepté la teneur en carbone ($250 \cdot 10^{-6}$ au lieu de $500 \cdot 10^{-6}$), de façon à connaître l'influence de la teneur en carbone à vitesse de solidification constante sur la taille du grain α .

Chaque barreau est ensuite coupé longitudinalement. Après avoir révélé les grains α de la surface ainsi définie, on prend un cliché au grossissement 5 de la zone centrale (figure 2) et, sur la même zone, après polissage électrolytique, un cliché au grossissement 450 en lumière polarisée et contraste interférentiel qui révèle les précipités présents.

4) Conditions industrielles.

TABLEAU I

Grille des conditions de chauffage réalisées avant la trempe
Le chauffage est effectué en bain de sel et suivi d'une trempe à l'eau

Température °C	Temps mn	1	2	4	8	16
680						
720						
760						
800						
840						

TABLEAU II

Composition chimiques des barreaux en SICRAL F 1 utilisés

	Alliage A	Alliage B
Fe	295 . 10^{-6}	290 . 10^{-6}
Al	700 . 10^{-6}	700 . 10^{-6}
Si	50 . 10^{-6}	40 . 10^{-6}
Cr	8 . 10^{-8}	8 . 10^{-6}
C	500 . 10^{-6}	250 . 10^{-6}

II. 2. 3 - Résultats obtenus

La figure 3 donne les clichés obtenus avec l'alliage A, les macrographies étant présentées dans les mêmes dispositions que celles du Tableau I.

Nous pouvons noter tout d'abord que, sur chaque barreau, les grains α grossissent du bord (représenté à gauche) au centre, c'est-à-dire lorsque la vitesse de trempe diminue.

On constate donc, comme sur les éléments industriels, que l'augmentation de vitesse de trempe est un facteur favorable à l'affinage du grain.

Nous pouvons noter ensuite que le grain α est affiné, par l'augmentation de la température du traitement thermique, à temps et maintien constant ou par l'augmentation du temps de maintien à température constante. Cependant, on constate, toujours sur la figure 3, que le grain α ne s'affine pas davantage au-delà de :

- 8 mn à 760°C
- 4 mn à 800°C
- 2 mn à 840°C

la taille du grain α est constante et minimale au-delà d'une ligne matérialisée par ces ordonnées sur la figure 3.

Enfin l'examen de la figure 3 permet de noter les points suivants :

- Le passage de la phase β à la phase γ au chauffage (800 et 840°C) ne modifie pas l'évolution régulière observée pour la taille du grain α dans ce tableau excepté pour 1 mn à 800°C. Nous pensons que ce point est aberrant. En effet, si le passage en phase γ , avec le grossissement rapide du grain γ qu'il implique, diminuait l'affinage du grain α après trempe, cet effet serait d'autant plus marqué que le temps passé en γ serait plus grand. Or, ce n'est pas le cas.

- Les macrographies révèlent, surtout en bas et à droite de la figure 3 des gros grains α sur 1 mm à partir de la surface externe des barreaux.

L'examen des microstructures correspondant à chaque macrographie permet d'expliquer les résultats observés quant à la taille du grain α . La figure 4 donne l'aspect (en contraste interférentiel) des précipités visibles en microscopie optique. La disposition de la figure 4 est la même que celle du Tableau I et de la figure 3.

On note sur ces clichés que les précipités U_6Fe répartis ⁵⁾, mis hors solution au cours du refroidissement lent des barreaux dans les moules après fusion et coulée sont encore présents après les traitements à 680°C - 1 et 2 mn et 720°C - 1 mn et redissous dans les autres conditions. Quant aux précipités de UAl_2 en réseau ⁵⁾, ils sont complètement dissous au bout de 8 mn à 760°C, 4 mn à 800°C et 2 mn à 840°C. Les précipités visibles au-delà d'une ligne joignant ces dernières coordonnées sont les carbures d'uranium d'aspect géométrique, insolubles dans l'uranium solide.

Le rapprochement des résultats (figure 3 d'une part, figure 4 d'autre part) montre qu'à vitesse de trempe constante, la taille du grain α diminue lorsque l'on augmente la durée et la température du traitement thermique jusqu'à dissolution complète de U_6Fe et de UAl_2 c'est-à-dire pour 760°C - 8 mn, 800°C - 4 mn ou 840°C - 2 mn. Au-delà de ces coordonnées, le grain α ne diminue plus lorsqu'on augmente le temps ou la température jusqu'à 840°C - 16 mn.

La dernière partie de cette série d'essais avait pour but de comparer l'alliage B (250.10^{-6} de carbone); à l'alliage A (500.10^{-6} de carbone). Nous n'avons pas fait figurer les micro et macrographies relatives à l'alliage B : elles sont identiques à celles relatives à l'alliage A. Le grain α est le même dans les deux alliages.

Ceci n'est pas en contradiction avec les conclusions du paragraphe II.1. En effet, si on considère les micrographies numéros 5 et 6, on constate que la répartition des carbures est la même dans les alliages A et B. La vitesse de solidification de ces alliages (coulée en moule de graphite chaud) est lente et les carbures précipités sont grossiers. Ainsi une variation de la teneur en carbone ne modifie pas sensiblement le nombre des carbures présents et par conséquent la taille du grain α . Ceci rejoint les conclusions de DECOURS et COLOMBIE : à vitesse de solidification très lente, l'influence du carbone ne se fait pas sentir.

II.3 - Discussion

Nous avons constaté que, lorsque les éléments d'addition sont tous dissous, le grain α après trempe devient indépendant du temps et de la température passés en γ avant trempe, c'est-à-dire en fait indépendant de la taille du grain γ avant trempe. Nous avons confirmé ceci par un traitement de 60 mn à 850°C.

Par ailleurs, nous pouvons montrer facilement que la taille du grain α de l'alliage brut de fonderie avant le réchauffage de trempe ne compte pas non plus : une deuxième trempe cumulée ne donne pas d'affinage supplémentaire du grain α bien qu'on parte d'un grain α déjà affiné à 50 - 100 μ ou bien du grain α de fonderie de quelques millimètres.

5) C. E. A. - Note Technique DM-T-495-N (1966)

U_6Fe apparaît sous forme de petites inclusions réparties.

UAl_2 apparaît plutôt en réseau.

Donc, lorsque l'alliage a été rendu homogène (quant aux éléments d'addition) avant la trempe, les phases A (refroidissement après solidification) et B (réchauffage de 20 à 840°C) du cycle de fabrication ne comptent pas pour la taille finale du grain α .

Si, dans ces conditions, la répartition des carbures de fonderie est importante, ce n'est pas parce qu'elle affine le grain α de fonderie, c'est parce qu'elle agit aussi directement au cours de la phase C (trempe) sur le grain α final.

II.4 - Conclusions

Au cours du cycle de fabrication des éléments en SICRAL F 1 : état liquide, solidification après coulée, A (refroidissement après solidification), B (réchauffage avant trempe) et C (trempe), nous avons montré que :

- L'augmentation de la vitesse de solidification de l'alliage affine le grain α final en améliorant la répartition des carbures insolubles,
- La solubilisation des éléments d'addition par maintien en avant trempe est nécessaire pour l'affinage du grain α par trempe,
- Enfin, nous avons montré que seule ces deux facteurs comptent jusqu'au début de la phase C que nous allons étudier maintenant.

III - INFLUENCE DE LA VITESSE DE TREMPE

III.1 - Introduction

Les résultats exposés dans le Chapitre II nous permettent de définir les conditions métallurgiques optimales pour l'étude de la trempe du SICRAL F 1.

Pour être certain de bien homogénéiser l'alliage, nous avons choisi d'étudier l'influence de la vitesse de trempe sur des échantillons préalablement portés à 850°C durant 15 mn. De plus, les échantillons devaient être suffisamment petits pour que la vitesse de trempe puisse être considérée comme homogène dans la masse de ceux-ci : nous avons choisi des pastilles de \varnothing 4 mm et de 0,2 à 3 mm d'épaisseur.

III.2 - Méthode expérimentale

Etant donné l'importance pratique de la trempe d'affinage dans les alliages d'uranium, de nombreux auteurs ont mesuré les vitesses de refroidissement au cours de celle-ci / 3 / / 7 /. Les résultats obtenus ne sont pas très concordants. Ceci est dû à deux causes principales :

- La composition chimique de l'uranium et des alliages utilisés a, comme nous le verrons, une importance primordiale.
- La technologie de l'essai est complexe : la vitesse de refroidissement de l'échantillon est enregistrée à l'aide d'un thermocouple ; or il est très difficile de refroidir un échantillon et un thermocouple à la même vitesse. De plus, tous les systèmes d'enregistrement ont un temps de réponse non négligeable qui introduit une erreur sur les mesures de temps, surtout pour les trempes à vitesse élevée.

Nous avons choisi une méthode proche de celle de DUWEZ / 7 / :

L'échantillon à tremper est constitué par deux pastilles de \varnothing 4 mm entre lesquelles on place, en sandwich, la soudure chaude d'un thermocouple Pt-PtRh 10 % (figure 7). L'ensemble est soudé de façon à minimiser les barrières thermiques entre uranium et platine. Les couples en platine donnent une force électromotrice faible mais ce sont les seuls qui soient compatibles avec l'uranium jusqu'à 850°C.

L'échantillon est placé dans un tube laboratoire T en acier inoxydable dans lequel on peut faire le vide et autour duquel on peut déplacer un four type ADAMEL. L'ensemble peut donc être chauffé sous vide jusqu'à 850°C. Au moment de la trempe, on éloigne le four, et on refroidit l'échantillon par un jet d'hélium sous pression amené jusqu'à lui par le tube T également en acier inoxydable. Une vanne électro-magnétique rapide (ouverture en 1/100ème de seconde) permet d'isoler le tube laboratoire ou de laisser passer l'hélium.

Les indications du thermocouple sont enregistrées sur un oscilloscope à mémoire (TEKTRONIX 564). Cet appareil travaille "au déclenché" : le déclenchement du balayage du spot est synchronisé avec l'ouverture de la vanne à hélium. La courbe d'enregistrement obtenue est photographiée après la trempe ; la figure 8 donne un exemple de cliché obtenu.

L'oscilloscope ayant un temps de réponse pratiquement nul, l'indication "temps" est juste au temps de réponse du thermocouple près ; ce dernier n'étant pas gainé et soudé sur l'échantillon, on peut considérer son temps de réponse comme négligeable devant l'ordre de grandeur des temps mesurés (0,1 à 50 secondes). L'indication "température" est sans doute fautive par excès : en effet, la soudure chaude du thermocouple, placée entre les pastilles 1 et 2 (figure 7) est refroidie par 1 et réchauffée par 2. L'erreur de température commise par rapport à la pastille 1 est difficilement calculable, étant donné la mauvaise définition du contact thermique

1 -thermocouple- 2. Pour minimiser cette erreur, on considère après trempe la structure de la face de la pastille 1 en contact avec TC, c'est celle qui a la vitesse de trempe la plus proche de celle du thermocouple. La pastille 2 sert uniquement à éviter que le thermocouple soit refroidi par l'hélium avant la pastille. Quoi qu'il en soit, les résultats exposés au chapitre suivant montrent que cette erreur est faible.

III. 3 - Résultats obtenus

III. 3.1 - Tracé de la courbe T R C du SICRAL F 1 - A

Le montage expérimental tel qu'il est décrit au paragraphe III.2 permet de faire varier la vitesse de trempe de trois façons :

- Variation de l'épaisseur des pastilles : (de 0,2 à 3 mm)
- Variation de la pression d'hélium : (de 0,1 à 2 kg)
- Variation de la température de l'hélium : (20°C, 0°C, - 196°C)

En combinant ces trois paramètres, nous avons réalisé des vitesses de refroidissement pour le SICRAL F 1 - A comprises entre 5 et 1 000°C/seconde⁶⁾. Les courbes, enregistrées, analogues à celle de la figure 8, montrent que nous avons réalisé une analyse thermique simple de chaque échantillon. On peut en effet distinguer, en général, trois accidents sur chaque courbe. Etant donné les températures auxquelles ils se produisent, on peut dire que l'accident supérieur correspond à la transformation allotropique $\gamma \rightarrow \beta$ et l'accident inférieur à la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$. Quant à l'accident intermédiaire nous pensons qu'il correspond à la "transformation" signalée par DUWEZ / 7 / et par d'autres auteurs. Nous essaierons de donner dans le Chapitre VI les hypothèses plausibles qu'on peut avancer pour expliquer cette anomalie.

Les courbes de trempe ont été exploitées de deux manières différentes :

III.3.1.1 - Afin de tracer la courbe T R C du SICRAL F 1, nous avons reproduit chaque courbe expérimentale en coordonnées logarithmiques (température = f [log. temps]). Pour simplifier la représentation, seuls ont été reportés les points représentant les débuts et fins de transformation ; ces points sont joints par des droites ainsi qu'il est indiqué sur le schéma de la figure 8.

Nous avons groupé les résultats sur la figure 9. Observons tout d'abord que seuls les points de début de transformation sont connus avec précision : $\pm 5^\circ\text{C}$ pour la température et $\pm 2\%$ pour le temps. Quant aux fins de transformation, elles sont très mal définies sur la courbe, aussi nous n'en tiendrons pas compte dans la suite de cet exposé.

En joignant les points de début de transformation, on fait apparaître les courbes T R C du SICRAL F 1 pour les transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ et pour l'anomalie X :

- le début de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ se produit toujours entre 740 et 780°C. La courbe T R C de cette transformation semble être constituée de deux C mal définis.

6) Chaque échantillon ne servant qu'une fois.

Courbe T R C : diagramme de transformation en refroidissement continu

Courbe T T T : diagramme de transformation isotherme.

- la température de l'anomalie X diminue de 700°C à 570°C lorsque la vitesse de trempe augmente.
- quant à la courbe TRC de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, elle se décompose en 3 C assez bien définis : de 655 à 550°C, de 550 à 440°C et de 440 à 230°C.

III.3.1.2 - Pour exploiter plus avant ces résultats, nous avons cherché à représenter la variation de la température du début des transformations en fonction de la vitesse de refroidissement. Cependant, comme on peut le constater sur la figure 8, la vitesse de refroidissement n'est pas constante entre 850°C et 20°C et comme il est difficile de donner une valeur moyenne de cette vitesse, nous avons choisi de prendre la vitesse au point de transformation mesurée par la tangente à la courbe de refroidissement au début de la transformation (figure 8) juste avant que cette courbe soit perturbée par la dite transformation.

Cette vitesse ne correspond pas à un paramètre physique précis. En effet, la température de la transformation dépend non seulement de la vitesse instantanée au point de transformation ainsi définie mais aussi de la variation de cette vitesse entre 850°C et le point de transformation. Comme il est impossible de tenir compte de la forme de la courbe, nous avons choisi a priori la vitesse instantanée à la température de transformation, ce qui nous permet de comparer les alliages entre eux et les résultats avec ceux obtenus industriellement sur éléments combustibles.

Nous avons indiqué sur la figure 10 les résultats obtenus pour l'alliage SICRAL F 1 - A, et ceux obtenus par DUWEZ / 7 / lors de l'étude d'un uranium non allié. L'examen de ces courbes conduit aux observations suivantes :

- Transformation $\gamma \rightarrow \beta$ - Entre 5 et 2 600°C/seconde, la transformation se situe autour de 760°C \pm 20°C. La courbe est donc assez imprécise, comme sur la figure 9, et nous avons tracé une courbe moyenne passant entre les points expérimentaux. L'hystérésis de la transformation augmente légèrement avec la vitesse de trempe.

- Anomalie X - La température de l'anomalie X diminue lorsque la vitesse de trempe augmente. La courbe obtenue est proche de celle de DUWEZ. Il semble donc bien que nous ayons affaire au même phénomène.

- Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ - On peut constater, comme sur la courbe TRC, que la température de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ diminue selon trois lois successives :

- Entre 0,02 ⁷⁾ et 40°C/seconde de 655 ⁷⁾ à 550°C
- Entre 40 et 250°C/seconde de 550 à 430°C
- Entre 250 et 700°C/seconde de 430 à 250°C.

7) Le point 655°C - 0,02°C/seconde est issu d'une expérience précise d'analyse thermique différentielle et nous a été communiqué par Madame LANIESSE.

L'hystérésis de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est très supérieure à celle des autres transformations et très supérieure également à celle de la transformation déterminée par DUWEZ.

Nous avons groupé sur la figure 11 et pour les comparer, les résultats concernant l'hystérésis de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ publiés par GITTUS / 5 / , DELAPLACE / 3 / , DUWEZ / 7 / et les présents résultats. On constate que, lorsque l'on charge l'uranium en fer ou en aluminium, l'hystérésis augmente. Ceci est normal et correspond au retard à la transformation apporté par les éléments d'alliage dans le cas des aciers par exemple. En effet, une augmentation du temps d'incubation pour une transformation en TTT correspond en TRC à une augmentation simultanée de l'hystérésis de la transformation et du temps d'apparition de celle-ci.

Les résultats obtenus par GITTUS / 5 / sur un alliage $\text{UFe}_{200}\text{Al}_{500}$ sont très différents des nôtres. Nous pensons que GITTUS enregistre des vitesses de trempe plus fortes que les vitesses réelles : en effet, son thermocouple est directement frappé par le fluide de refroidissement.

III. 3.2 - Structures de trempe du SICRAL F 1 en refroidissement continu

Afin d'examiner le grain α obtenu au cours de ces trempes, nous avons micrographié la face de la pastille 1 en contact avec le thermocouple (pour les raisons exposées ci-dessus).

Les structures obtenues peuvent être classées en deux catégories suivant la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$:

- Lorsque la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ a lieu en dessous de 430°C , le grain α est déchiqueté (figure 12). La taille de ce grain (100 à 200 μ) et son aspect ne changent pas entre 430°C et 250°C . Toutefois, lorsqu'on approche de 250°C , le grain α prend l'aspect d'aiguilles larges caractéristiques d'une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à basse température (figure 13). Des morphologies similaires ont été obtenues avec les alliages U-Cr dans lesquels la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ a lieu martensitiquement vers 250°C / 8 / , / 14 /.

- Au-dessus de 430°C , le grain α est beaucoup moins déchiqueté et sa dimension varie considérablement entre 430°C et 630°C . Nous avons montré sur la figure 14 deux exemples de structure, l'une, fine, obtenue à 450°C et l'autre à très gros grains obtenue à 630°C .

La dimension moyenne de ces grains ⁸⁾ mesurée par la méthode des intersections en fonction de la vitesse de trempe ou en fonction de la température de transformation correspondante. L'examen de la figure 15 montre que la taille du grain α diminue de 350 à 30 μ

8) Nous appellerons dans la suite de cette étude " ϕ du grain " la distance moyenne entre deux intersections quoique le ϕ réel soit en fait plus grand étant donné la forme irrégulière des grains α .

lorsque la vitesse de trempe passe de 5 à 250°C/seconde. Au-delà de 250°C/seconde, le grain α est déchiqueté et son diamètre est constant. Nous avons là l'explication de la présence d'une couronne extérieure de gros grains sur les clichés de la figure 3 : la trempe à l'eau nous avait permis de dépasser, à la surface externe des barreaux, la vitesse de 250°C/seconde.

L'examen de la figure 16 montre que le grain α est également tributaire de la température de transformation :

- De A à B : grains α déchiquetés dans une zone 250 - 430°C correspondant au C inférieur de la courbe TRC. Ce grain est celui que nous avons observé à des vitesses supérieures à 250°C/seconde.
- De B' en C : le grain α varie assez peu entre 430°C et 530°C ; cette zone correspond au C médian de la courbe TRC.
- De C' en D : le grain α n'est pas affiné ; cette zone correspond au C supérieur de la courbe TRC.
- B'C et C'D sont réunis par une zone intermédiaire CC' étroite correspondant probablement à un changement progressif dans le mécanisme de la transformation

III.4 - Mécanisme de l'affinage du grain α du SICRAL F 1

De nombreux auteurs ont étudié le mécanisme de l'affinage du grain α des alliages d'uranium.

Ces études ont été conduites en général avec des alliages plus chargés que le SICRAL F 1 et pour lesquels il est facile de tracer la courbe TTT pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Il est, en effet, impossible de tracer la courbe TTT du SICRAL F 1 car les temps d'incubation de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ sont trop courts ($t < 1$ seconde) / 9 / pour que les trempes isothermes soient possibles : la transformation se ferait au cours du refroidissement.

Plusieurs auteurs / 8 à 12 / ont montré, sur des alliages plus chargés que le SICRAL F 1, que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ pouvait se faire par trois mécanismes parfois bien séparés sur les courbes TTT : eutectoïde, bainitique et martensitique. Ils ont montré que la taille du grain α après traitement isotherme était sensiblement égale à celle du grain β qui lui a donné naissance lorsqu'on se trouve dans le domaine martensitique : un seul cisaillement se produit dans un grain β ce qui conduit à un seul grain α . Par contre, lorsque la transformation a lieu dans le domaine bainitique, plusieurs directions de cisaillement peuvent être actives dans chaque grain β (par cohérence imparfaite entre β et α) et ainsi, un grain β donnant naissance à plusieurs grains α , on a affinage du grain α .

Dans cette optique, nous avons voulu préciser les différents mécanismes de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ que nous avons décelés dans le SICRAL F 1 :

- Lorsque la transformation a lieu entre 250 et 430°C (C inférieur TRC, la microscopie optique ou électronique ne révèle aucun précipité / 13 / dans la matrice U_α ce qui montre que cette matrice est sursaturée puisqu'elle contient en solution 300.10^{-6} de fer et 700.10^{-6} d'aluminium non soluble, à l'équilibre, en α . Etant donné la sursaturation de la phase α et la forme déchiquetée et parfois en aiguilles larges (figure 13) des grains, nous pensons que la transformation est du type martensitique. L'aspect de cette martensite est très différent de l'aspect aciculaire à aiguilles fines et enchevêtrées de la martensite obtenue dans le système fer-carbone. Ceci est sans doute dû au fait que la transformation austénite \rightarrow martensite est, dans ce dernier système, athermique alors que, dans les alliages d'uranium, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ martensitique est isotherme. HOLDEN / 14 / a montré pourquoi il en est ainsi : la phase U_β , de symétrie cristalline complexe possède 30 atomes par maille ; dans une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par cohérence, certains atomes peuvent prendre leur place dans la structure de α par cisaillement mais le déplacement des autres atomes nécessite une activation thermique, ce qui explique que la croissance de cette martensite complexe α soit relativement lente et conduise à des aiguilles larges et à contours irréguliers et déchiquetés. Par opposition, lorsque la cohérence est complète, comme dans la transformation austénite \rightarrow martensite, on peut avoir propagation rapide de fines aiguilles à contour rectiligne.

- Lorsque la transformation a lieu entre 560 et 655°C (C supérieur TRC, le grain α est très grand et il contient des précipités U_6Fe et UAl_2 / 13 / visibles en microscopie optique (figure 17). Ceci est caractéristique d'une transformation eutectoïde par germination et croissance.

- Lorsque la transformation a lieu entre 430 et 560°C (C médian de la courbe TRC), la microscopie optique ne révèle aucun précipité.

Une étude en microscopie électronique ⁹⁾ faite sur trois échantillons transformés respectivement à 442, 511 et 550°C révèle cependant à 442°C (figure 18) de fins précipités répartis de U_6Fe / 13 / de 200 Å environ, à 511°C (figure 19) des précipités de U_6Fe plus gros (400 à 500 Å) et enfin à 550°C (figures 20 et 21) des précipités plus nombreux et plus gros de U_6Fe de 1 000 Å environ et quelques rares précipités blancs de UAl_2 . Ainsi, nous sommes en présence d'une transformation dont les caractéristiques et la position sont intermédiaires entre les mécanismes martensitiques et eutectoïdes et dans laquelle la phase transformée contient de fins précipités dont le nombre croît avec la température de transformation. Une telle transformation est du type bainitique.

Ceci nous amène à dire que le mécanisme d'affinage du grain α du SICRAL F 1 par trempe est analogue à celui qu'AUBERT a proposé pour les U-Cr / 8 / : une transformation du type bainitique permet d'induire dans chaque grain un certain nombre de directions de croissance qui donnent chacune naissance à un grain α .

9) Cette étude a été faite par Monsieur AZAM et son équipe (C.E.A.) DM-SRMPC-SEFU, que nous remercions ici.

Enfin, si la transition bainite-martensite se fait brutalement à 435°C (figure 16), la transition bainite-eutectoïde n'est pas franche : la taille du grain α varie rapidement entre 530°C et 540°C, ce qui montre que, dans cette étroite zone, les transformations bainitiques et eutectoïdes peuvent coexister.

Il est, enfin, assez rare dans les alliages d'uranium que les transformations bainitiques et eutectoïdes soient distinctes. De plus, les différents auteurs ayant étudié les transformations dans les alliages d'uranium montrent que les mécanismes de celles-ci sont toujours plus distincts sur les courbes T T T que sur les courbes T R C . Dans l'impossibilité de tracer celle-là, nous avons néanmoins cherché à déterminer les structures de trempe isotherme du SICRAL F 1.

III.5 - Structure de trempe isotherme du SICRAL F 1

Afin de préciser la comparaison que nous avons établie entre le SICRAL F 1 et les alliages plus chargés dans lesquels l'aspect des structures de trempe isotherme représente les mécanismes successifs eutectoïde, bainitique et martensitique, nous avons déterminé les structures de trempe isotherme du SICRAL F 1.

Pour nous rapprocher autant qu'il est possible des conditions T T T nous avons trempé de très petits échantillons (quelques mm³) de la phase γ (850°C - 15 mn comme précédemment) en divers milieux de température différentes :

- de - 15°C à 0°C : eau + glycol + glace
- de 0°C à 80°C : eau
- de 80°C à 250°C : bain métallique

Le temps de transfert bain chaud \rightarrow bain froid était court (< 1 seconde) et la température de l'échantillon rentrant dans le bain froid n'était pas inférieure à 800°C ; de plus, la structure était examinée très près de la surface des échantillons.

Nous avons groupé sur les figures 22 et 23 quelques exemples des différentes structures obtenues. Nous avons pu constater que :

- Entre 5 et 420°C, le grain α est déchiqueté et constant (figure 22 b) ; il est analogue au grain martensitique obtenu en T R C .
- Entre 420 et 650°C, on retrouve, comme en T R C , la succession des grains α de plus en plus grands lorsque la température augmente (figure 23).

La figure 24 indique les variations de la dimension du grain α en fonction de la température pour les deux types de trempe T R C et T T T . On constate que les domaines de température des mécanismes de transformation martensitique d'une part et bainitique-eutectoïde d'autre part sont les mêmes dans les deux conditions.

Par ailleurs, la dimension du grain α varie progressivement entre 44°C et 660°C ce qui laisserait supposer que les deux C supérieurs bainitique et eutectoïde de la courbe TTT doivent être confondus. Il apparaît donc, dans le SICRAL F 1, que les mécanismes de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ sont mieux séparés en refroidissement continu qu'en trempe isotherme. Ceci est contraire à ce que nous attendions ; nous n'avons pas pu en donner une interprétation.

Les structures α obtenues à des températures inférieures à 5°C (figure 22 a) sont très différentes (figures 25 et 26). Il s'agit d'une structure en aiguilles fines analogues à celle de la martensite Fe-C et analogues à celles obtenues par trempe à l'eau dans les alliages uranium-molybdène / 15 /, uranium-niobium / 16 / et uranium-ruthénium / 17 /. LEHMANN et MILLS / 18 / appellent cette phase α' ; elle provient, dans ces alliages, d'une transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$. Nous pensons également que la phase aciculaire obtenue dans le SICRAL F 1 provient directement de γ et ceci pour plusieurs raisons :

- On distingue sur la figure 25 d'anciens joints polygonaux, caractéristiques de U_γ , non franchis par les aiguilles α .

- Il ressort du, paragraphe III.4 que la martensite α issue de $\beta \rightarrow \alpha$ ne peut pas prendre cet aspect d'aiguilles fines alors que, comme l'a montré TANGRI / 36 /, le réseau cubique peut se transformer en α par un simple cisaillement conduisant à des aiguilles fines et rectilignes.

- La phase β est dure et fragile et lorsque l'on effectue des trempes isothermes $\beta \rightarrow \alpha$ dans lesquelles β est maintenu à basse température, les échantillons sont souvent fissurés. Or nous n'avons jamais vu de fissures lors de trempes isothermes conduisant à la structure en aiguilles fines, ce qui s'explique si l'on considère que la phase γ cubique maintenue jusqu'à 5°C, est plus déformable et moins fragile que β .

Les figures 25 et 26 représentent donc probablement une martensite athermique dont le point M_s est voisin de 5°C. Nous n'avons malheureusement pas pu enregistrer sa formation sur nos courbes TRC, la vitesse de refroidissement nécessaire pour l'obtenir devant être considérable et le refroidissement devant être maintenu jusque vers 0°C.

III. 5. 1 - Cristallographie de cette phase martensitique

Nous avons cherché à caractériser cette phase par une étude aux rayons X.

Les raies de diffraction des rayons X de cette phase, enregistrées par une méthode goniométrique classique, sont proches de celles de U_α . Aucune raie n'est dédoublée sur toute la longueur du spectre ($25^\circ < 2\theta < 159^\circ$) même en utilisant une anticathode de chrome. On en conclut que cette phase est orthorhombique et voisine de U_α ; on aurait donc bien affaire à la phase α' orthorhombique et non à la phase α'' monoclinique / 18 / mise en évidence dans les alliages UMo par LEHMANN / 15 /.

Enfin, en utilisant nos enregistrements goniométriques, nous avons calculé les paramètres réticulaires a , b et c de la maille orthorhombique par la méthode analytique de COHEN et HERS / 35 / à l'aide des 10 dernières raies pour $12^\circ < 2\theta < 159,4^\circ$.

Nous donnons les résultats obtenus, comparés aux paramètres a , b et c de l'uranium électrolytique calculés par la même méthode.

	Uranium électrolytique	Phase α' a
a	$2,8535 \pm 0,0004$	$2,8545 \pm 0,0005$
b	$5,8684 \pm 0,0004$	$5,8630 \pm 0,0007$
c	$4,9554 \pm 0,0005$	$4,9581 \pm 0,0006$

On constate, comme pour α' a, que " b " diminue et que " c " augmente. Notre phase est donc analogue à α' a de ce point de vue.

III. 6 - Conclusions

Nous avons étudié, dans ce chapitre, l'affinage du grain α dans le SICRAL F 1 au cours des refroidissements en continu d'un alliage rendu homogène par un maintien préalable de 15 mn à 850°C .

Nous avons pu montrer que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ pouvait se faire par trois mécanismes : eutectoïde, bainitique et martensitique se succédant lorsque la température de transformation décroît entre 660 et 5°C . L'affinage maximal du grain α a lieu lors de la transformation à caractère bainitique pour des vitesses de trempe comprises entre 100 et $250^\circ\text{C}/\text{seconde}$.

De plus, une structure résultant probablement d'une transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$ martensitique a été mise en évidence en dessous de 5°C .

En résumé, d'après cette étude de laboratoire, les conditions optimales d'affinage du grain du SICRAL F 1 sont :

- Vitesse de solidification maximale,
- Temps de maintien de
 - . 4 mn à 760°C ou
 - . 2 mn à 800°C ou
 - . 1 mn à 840°C avant trempe,
- Vitesse de trempe comprise entre 100 et $250^\circ\text{C}/\text{seconde}$.

Nous allons voir, dans le chapitre suivant, si ces conditions peuvent être appliquées dans le cas des éléments combustibles en SICRAL F 1.

IV - LA TREMPE INDUSTRIELLE DU SICRAL F 1

IV.1 - Introduction

Nous allons examiner dans ce chapitre comment les conclusions des études de laboratoire s'accordent bien avec les observations faites lors de la trempe industrielle des éléments combustibles.

IV.2 - Application industrielle

La trempe des éléments combustibles en SICRAL F 1 est effectuée au défilé c'est-à-dire que l'élément (tube ou barreau) est chauffé par passage dans un inducteur moyenne fréquence. A la sortie de l'inducteur, l'élément chaud reçoit l'eau d'un collier-douche concentrique ou tube refroidissant la surface latérale extérieure de l'élément.

Dans ces conditions, deux types d'inconvénients apparaissent :

- L'intérêt du chauffage par induction est sa rapidité : l'élément est chauffé à coeur entre 700 et 800°C en moins d'une minute. Si l'on désire augmenter le temps de maintien à chaud, on peut soit diminuer la vitesse de défilement, soit augmenter la longueur de l'inducteur. Or on ne peut pas en pratique diminuer beaucoup la vitesse de défilement : la vitesse de trempe diminue en effet, elle aussi parce que l'élément chaud est déjà refroidi partiellement par évacuation des calories vers la partie déjà trempée du tube avant d'arriver au niveau de la douche.

Nous avons donc choisi d'augmenter la longueur de l'inducteur. Ainsi pour une température de l'ordre de 800°C, il est aisé de maintenir l'élément 1 à 2 mn en température. Ce sont les conditions utilisées depuis Juillet 1966.

- L'élément étant refroidi par sa surface externe seulement, la vitesse de refroidissement diminue depuis l'extérieur jusqu'au centre. Il s'ensuit que la taille du grain α après trempe, augmente de l'extérieur jusqu'à l'intérieur. Le gradient de taille de grain est en rapport avec le gradient de vitesse de refroidissement ; ce dernier dépend de deux paramètres : de la vitesse de refroidissement imposée par l'eau sur la face externe et de la géométrie de l'élément.

La vitesse de trempe sur la face externe dépend évidemment de la géométrie de la douche et du débit de l'eau ; en pratique elle se situe entre 200 et 400°C/seconde. La géométrie de l'élément influe principalement par son rapport :

$$A = \frac{\text{volume du tube (ou barreau)}}{\text{surface externe douchée}} = \frac{\text{volume de matière à tremper}}{\text{cm}^2 \text{ douché}}$$

Plus ce rapport A est grand et plus le gradient de vitesse et par conséquent de tailles de grain sera grand dans la section du tube.

Ainsi ce gradient de tailles de grain est considérable pour les éléments BUGEY \emptyset 77 x 95 (figure 27) pour lesquels $A = 1$. Il est plus faible pour les tubes \emptyset 54 x 70 où $A = 0,8$ (figure 28). Enfin le gradient est presque nul pour des tubes de section plus faible type EL 3 \emptyset 15 x 29,5 pour lesquels $A = 0,60$ (figure 29).

Afin de prévoir les résultats que l'on peut attendre avec telle ou telle géométrie, des mesures de vitesses de refroidissement ont été effectuées au cours de la trempe au défilé à l'aide de thermocouples dont la soudure chaude était insérée dans le tube et à différentes profondeurs entre l'extérieur et l'intérieur. Les résultats obtenus ont montré qu'il était possible de réaliser, sur la plupart des géométries des gammes de vitesses comprises entre 80 et 250°C/seconde ce qui conduit à des grains α compris entre 30 et 100 (figure 15).

Pour ces géométries, que nous qualifierons de "trempables" (EL 3, EdF 1, EdF 3) il suffit d'ajuster les paramètres technologiques de la machine de trempe de telle façon que la vitesse de refroidissement extérieure soit voisine de 250°C/seconde. En effet, si l'on dépasse cette vitesse, le tube présentera une couronne extérieure de grains martensitiques de 100 à 200 (figure 30) qui pourra, dans le cas de tubes minces du type \emptyset 25 x 35, envahir pratiquement toute la section (figure 31) (dans ce dernier cas, $A = 0,4$).

Pour les géométries dans lesquelles A est élevé, essentiellement les tubes BUGEY \emptyset 77 x 95, le gradient de taille de grains est, comme nous l'avons vu (figure 27) considérable. Le problème se complique ici en ce sens que le tube BUGEY est un élément annulaire dans lequel la surface interne est comme la surface externe en contact avec une gaine de refroidissement. Il est donc important de ne pas avoir de gros grains α à l'intérieur du tube de façon à éviter les croisances locales sous irradiation au contact de la gaine. Nous allons donc traiter ce problème en particulier et étudier les solutions qu'on pourrait y apporter.

IV.3 - Amélioration de la trempe des tubes BUGEY

IV.3.1 - Douche externe-interne

La C.E.R.C.A. a calculé / 21 / les vitesses théoriques de refroidissement que l'on peut obtenir par trempe à l'eau des tubes BUGEY. On constate que, dans le cas le plus favorable, et si la vitesse de trempe externe est de 250°C/seconde, la vitesse sur la surface interne sera de 40°C/seconde au maximum. Ce sont bien les vitesses qui conduisent aux grains observés sur la figure 27.

A la suite de ce calcul, C.E.R.C.A. a proposé de doucher également les tubes par une pomme à douche placée à l'intérieur du tube et au niveau de la douche externe. Le calcul montre / 21 / que la vitesse ne serait pas inférieure en tous points à 150°C/seconde. C'est bien ce que montrent les vitesses mesurées par C.E.R.C.A. dans ces conditions / 20 / et les macrographies obtenues : on constate, sur la figure 32 que le gradient de taille de grain α est pratiquement nul.

IV.3.2 - Solidification rapide

Les études conduites au Laboratoire de VEUREY de la S.I.C.N. ont montré que, toutes choses égales par ailleurs, le grain α obtenu après trempe au défilé classique était plus fin pour des tubes coulés un à un, et plus généralement pour des tubes dans lesquels le refroidissement à la solidification avait été rapide. L'effet est maximum avec les tubes obtenus par coulée centrifuge pour lesquels le refroidissement à la solidification est particulièrement accéléré (moule métallique froid). Le grain α obtenu sur un tel tube (figure 33) après trempe normale par douche externe seule est fin sur l'ensemble de la section, seul un léger gradient subsiste, très inférieur au gradient observé sur la figure 27.

Nous avons montré au Chapitre I pourquoi une solidification rapide pouvait améliorer la finesse du grain après trempe : l'accélération de la solidification affine et disperse les germes endogènes insolubles en γ .

La figure 34 montre effectivement que les carbures d'uranium présents après coulée centrifuge sont bien mieux dispersés qu'après coulée à refroidissement lent normal (figure 5 et figure 6 au même grossissement) et ceci pour des teneurs en carbone voisines ($400 \text{ à } 500.10^{-6}$).

Ces observations permettent d'étendre les conclusions de DECOURS et COLOMBIE / 22 / aux alliages d'uranium à très faibles teneurs en éléments d'addition.

IV.4 - Conclusion

L'application, à la trempe industrielle du SICRAL F 1, des conclusions tirées de l'étude des Chapitres II et III permet d'optimiser celle-ci- et d'obtenir des grains α fins ($< 100 \mu$) pour la plupart des éléments combustibles des réacteurs français excepté pour l'élément BUGEY qui a un rapport volume/surface refroidie trop élevé.

Deux solutions industrielles permettraient d'améliorer considérablement la trempabilité de cet élément : la trempe avec douche interne et externe ou la coulée centrifuge en moule métallique froid suivie d'une trempe externe simple.

Ces deux procédés réduisent le gradient de taille de grains dans la section du tube. Malheureusement, ils font appel à des appareillages technologiquement complexes.

C'est pour cette raison que nous avons cherché s'il était possible de modifier la composition chimique du SICRAL F 1 pour obtenir un alliage dont l'affinage du grain α par trempe dans les conditions actuelles (trempe au défilé et douche externe seule), serait réalisable dans le cas d'un élément BUGEY. Ce sera l'objet du prochain chapitre.

V - ESSAIS DE MODIFICATION DU SICRAL F 1

V.1 - Introduction

Nous nous proposons de rechercher un alliage dérivé du SICRAL F 1 et dont la gamme des vitesses de trempe pour lesquelles le grain α est fin serait large (400 à 50°C).

Nous avons cherché à nous écarter le moins possible du SICRAL F 1 actuel dont le bon comportement en pile est connu.

Nous avons, dans un premier temps, cherché à préciser le rôle joué par le fer, l'aluminium et les impuretés en étudiant les alliages suivants :

- U technique + $\text{Fe } 300.10^{-6}$ (SICRAL F 1 sans Al)
- U technique + $\text{Al } 700.10^{-6}$ (SICRAL F 1 sans Fe)
- U technique (SICRAL F 1 sans Fe et Al)
- U électrolytique (SICRAL F 1 sans Fe, Al et impuretés)

V.2 - Etude du comportement en TRC des alliages définis ci-dessus

Nous avons effectué sur chacun des 4 alliages réalisant la "décomposition" du SICRAL F 1 les manipulations décrites dans le Chapitre III, à savoir :

- Tracé de la courbe TRC (figure 35).
- Tracé de la courbe "hystérésis des transformations en fonction de la vitesse de trempe" (figure 36).
- Influence de la vitesse de refroidissement sur la taille du grain α après trempe (figure 37).
- Influence de la température et transformation $\beta \rightarrow \alpha$ sur la taille du grain α après trempe (figure 38).

Nous avons groupé, sur ces figures, les résultats relatifs aux quatre métaux : U électrolytique, U technique, U-Fe 300.10^{-6} et U-Al 700.10^{-6} . Nous avons fait figurer également les résultats de DUWEZ / 7 / et ceux concernant le SICRAL F 1. Enfin nous avons représenté uniquement les courbes correspondant à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ qui, comme nous l'avons

vu pour le SICRAL F 1, nous intéresse plus directement pour l'affinage du grain α . Nous examinerons dans le prochain chapitre les résultats relatifs à la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ et à l'anomalie X.

V.2.1 - Alliages U-Fe 300.10^{-6} et U-Al 700.10^{-6}

La composition exacte des alliages étudiés est la suivante :

U-Fe	{	Fer	305 ± 10.10^{-6}
		Aluminium	42 ± 8.10^{-6}
U-Al	{	Aluminium	822 ± 40.10^{-6}
		Fer	23 ± 6.10^{-6}

Nous montrons, sur les figures 35 à 38 que le comportement de ces deux alliages est comparable à celui du SICRAL F 1 : la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ s'effectue par trois mécanismes et à l'affinage maximal du grain α a lieu dans la zone bainitique. On observe cependant quelques différences significatives :

- L'hystérésis de la transformation est plus grande avec 300.10^{-6} de fer qu'avec 700.10^{-6} d'aluminium. Cette hystérésis étant une fonction croissante de la teneur en addition, on en conclut, qu'à quantité égale, le fer a un effet très supérieur à celui de l'aluminium. C'est bien ce qu'avaient noté GITTUS / 5 /, JEPSON / 10 / et AUBERT / 8 /. Selon ces auteurs, le fer a également une influence primordiale dans les alliages plus chargés.

- La température d'apparition de la transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$ augmente lorsqu'on passe du SICRAL F 1 (430°C) à U-Fe (475°C) et à U-Al (515°C) bien qu'il faille des vitesses de plus en plus grandes pour l'atteindre : $250^{\circ}\text{C}/\text{seconde}$ pour le SICRAL F 1, 290 pour U-Fe et 390 pour U-Al.

Ces deux observations vont dans le même sens : le fer augmente considérablement le temps d'incubation des transformations de l'uranium et agit beaucoup plus sur le mécanisme martensitique que ne le fait l'aluminium.

- Enfin, le diamètre du grain α obtenu dans la zone bainitique augmente lorsqu'on passe du sicral F 1 à U-Fe et à U-Al (respectivement 40, 80 et 135μ). Ceci montre que si Fe et Al jouent chacun un rôle dans l'affinage du grain α , Fe joue un rôle bien plus important que Al à quantité égale. Cette conclusion n'est pas exactement la même que celle de HABERLIN et GITTUS / 5 / ; ceux-ci pensent en effet que seul le fer joue un rôle.

V.2.2 - Uranium technique

Dans le but d'étudier l'uranium de base qui est utilisé pour la constitution des éléments en SICRAL F 1 par fusion et coulée, nous avons prélevé nos échantillons dans une billette

d'uranium brute de réduction de UO_2 par le calcium. L'analyse de la billette choisie est la suivante :

(en 10^{-6}) Al < 80 - Fe < 50 - Si < 20 - Cr = 4 - C 495

On constate que la courbe TRC de ce métal est très haut placé par rapport à celle des alliages que nous venons d'étudier.

L'affinage du grain est inexistant, et on ne distingue que deux mécanismes de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ sur les figures 35 et 36. A droite du point A sur la figure 35, le grain α est eutectoïde ; nous montrons sur la figure 39 le grain α minimal obtenu à 535°C. A gauche de A , le grain est martensitique (figure 40) et d'aspect et de dimensions identiques à celui du SICRAL F 1 correspondant.

On constate que la transformation bainitique $\beta \rightarrow \alpha$ n'existe pas dans l'uranium technique ; ce dernier se transforme comme un métal pur : par germination et croissance aux faibles vitesses et martensitiquement aux fortes vitesses. Le carbone, seul présent en quantité notable ($495 \cdot 10^{-6}$), n'est pas assez soluble en β ($40 \cdot 10^{-6}$) pour que les alliages uranium-carbone présentent, à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ la suite des mécanismes eutectoïde, bainitique et martensitique caractéristiques des alliages dans lesquels la solubilité de l'élément d'addition diminue d'une façon importante en passage $\beta \rightarrow \alpha$.

Il peut sembler curieux que la température de transformation augmente de nouveau lorsqu'on passe à gauche de A sur la figure 35. Nous proposons d'expliquer ce fait, comme suit : si la courbe TTT des alliages d'uranium a l'allure de la courbe 1 de la figure 41, on sait que pour des alliages de moins en moins chargés, la courbe TTT se rapproche de la courbe 2 / 8 / , / 9 / , le point A d'apparition de la martensite se rapprochant de 665°C et des temps 0 . Lorsque la température de trempe isotherme diminue en dessous de celle de A , le temps d'incubation t diminue très rapidement. Or, nous savons que ceci correspond en TRC à la diminution de la surface H C B B' comprise entre l'axe des temps 0 et la courbe de refroidissement représentant le temps passé dans la zone où β est instable. Si cette surface diminue, cela revient à dire que le point d'apparition de la martensite sur la courbe de refroidissement remonte vers 665°C. On peut ainsi expliquer pourquoi une courbe TTT du type 2 conduit à une courbe TRC du type 2 sur la figure 42 alors que 1 TTT conduit à 1 TRC . On confirme également ce que nous avançons au paragraphe III. 3.1.2 à savoir que le début de la transformation en TRC dépend non seulement de la vitesse instantanée en ce point mais de l'intégrale de la fonction représentant la courbe de refroidissement.

V.2.3 - Uranium électrolytique

L'uranium utilisé contient les impuretés suivantes :

(en 10^{-6})	Ag	<	0,5	Li	<	2
	Al	<	20	Mg	<	5
	B	=	0,1	Mn	<	1
	Cd	<	0,5	Na	<	5
	Cr	=	4	Ni	<	3
	Cu	<	5	P	\leq	50
	Fe	=	6	Pb	<	2
	K	<	20	Si	=	12

On peut constater que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ subit seulement une légère hystérésis entre 5 et 200°C/seconde. Un seul mécanisme de transformation est ici visible.

La structure obtenue à 5°C/seconde (qui est déjà une vitesse considérable pour le passage d'un point de transformation) est celle d'un cristal très polygonisé (figure 43) alors qu'à 2 000°C/seconde, on obtient (figure 44) des grains de 1 à 2 mm également très polygonisés. Si un mécanisme de transformation martensitique se produit pour cet uranium, il se produit au-delà de 2 000°C/seconde. Nous n'avons pas pu dépasser cette vitesse sur enregistrement T.R.C.

Nous avons pu, par contre, obtenir la structure martensitique à grains α déchiquetés de 100 à 200 μ , et même la structure aciculaire $\gamma \rightarrow \alpha$ que nous avons obtenue avec le SICRAL F 1 par trempe brutale d'une lame d'uranium électrolytique très mince dans les conditions suivantes :

850°C - 15 mn \rightarrow - 10°C (dans un mélange eau + glycol + NaCl)

Le refroidissement est très rapide : la surface est portée de 850°C à 0°C en moins de 0,1 seconde ce qui fait près de 10 000°C/seconde. Sur quelques microns de profondeur, à partir de la surface, on observe la structure aciculaire $\gamma \rightarrow \alpha$ déjà décrite (partie gauche de la figure 45) et plus en dessous les grains α déchiquetés issus de $\beta \rightarrow \alpha$ martensitique (partie droite de la figure 45). Nous constatons donc que les mécanismes de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\gamma \rightarrow \beta$ mis en évidence avec le SICRAL F 1, se retrouvent avec l'uranium électrolytique à condition d'atteindre les vitesses de trempe suffisantes. On ne retrouve évidemment pas la transformation à mécanisme bainitique puisque celle-ci exige la présence d'additions qui sont susceptibles de précipiter ou non au refroidissement.

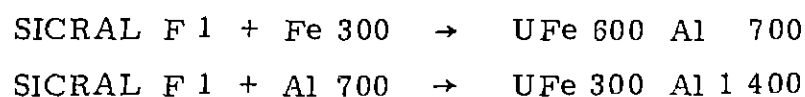
V.2.4 - Conclusions

Nous avons montré que le nombre de grains α qui germent au cours de la transformation bainitique dépend de la nature et de la quantité des éléments d'addition dissous en β ; le fer est, à cet égard, bien plus actif que l'aluminium.

Par ailleurs, si on enlève peu à peu les éléments d'addition et les impuretés du SICRAL F 1 pour aboutir à l'uranium électrolytique, on retrouve quelle que soit la composition, les mécanismes de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par germination et croissance et martensitique. Quant au mécanisme bainitique, il disparaît à un moment donné ; l'affinage du grain devient alors impossible.

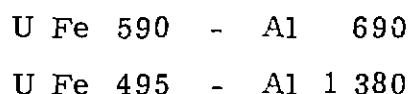
V.3 - Recherche d'un alliage U-Fe-Al

A la lumière des résultats précédents, nous avons constitué deux alliages de teneurs nominales :



ce qui correspond à doubler alternativement chaque teneur par rapport au SICRAL F 1.

Les teneurs effectives révélées par l'analyse sont proches des teneurs nominales souhaitées :



L'examen des courbes TRC correspondant aux alliages 1 et 2 sur les figures 46 et 47 confirme ce que nous avons déjà montré, à savoir que l'hystérésis de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ augmente avec la teneur en éléments d'addition ; parallèlement, la température d'apparition de la martensite s'abaisse de 430°C pour le SICRAL F 1 à 415°C pour U Fe 600 Al 700 et à 390°C pour U Fe 500 Al 1 400. Les trois mécanismes de transformation sont toujours très nets et déterminent l'aspect de la structure. L'évolution de la taille des grains α est indiquée sur les figures 48 et 49. Nous pouvons observer que :

- La taille du grain α obtenu par transformation bainitique diminue comme l'on pouvait s'y attendre avec l'augmentation de la teneur en éléments d'addition, dans des proportions assez faibles cependant :

- . 30 μ pour le SICRAL F 1
- . 20 μ pour les deux alliages plus chargés.

Il semble que l'effet des additions sur le nombre de grains α bainitiques formés se sature vite lorsque leur teneur augmente.

- Malheureusement, on constate que la gamme des vitesses nécessaires pour atteindre la transformation bainitique est plus étroite qu'avec l'alliage SICRAL F 1. En effet, si, pour ne pas sortir de la zone bainitique, on ne devait pas dépasser 250°C/seconde avec le SICRAL F 1, on

ne devra pas dépasser 200°C/seconde pour U Fe 600 Al 700 et 120°C/seconde pour U Fe 500 Al 1 400. Il se trouve donc qu'on s'éloigne des vitesses intéressantes atteintes pratiquement dans la trempe des éléments BUGEY (50 à 350°C/seconde).

Or nous avons vu que, pour les alliages plus faiblement chargés que le SICRAL F 1, si la gamme des vitesses favorables est proche des vitesses pratiques, le grain α obtenue est moins fin et l'on arrive très rapidement à atteindre des grains de 100 μ , limite supérieure que nous nous sommes implicitement fixés.

En conclusion, le SICRAL F 1 est, parmi les alliages U-Fe-Al, le moins mauvais pour la trempe d'éléments tels que les tubes BUGEY. Tout alliage plus pratique pour la trempe de ces éléments devra être recherché ailleurs que dans le système U-Fe-Al.

Nous avons pensé supprimer l'aluminium dont le rôle dans ce mécanisme d'affinage est faible pour le remplacer par le silicium parce que cet élément est cité par tous les auteurs comme un bon affinant, au même titre que le fer.

V.4 - Constitution d'un alliage U-Fe-Si

Nous avons tout d'abord constitué un alliage faiblement allié. Sa composition exacte est la suivante :

Fe	200.10^{-6}
Si	150.10^{-6}
C	497.10^{-6}
Al	$< 20.10^{-6}$

Cet alliage est peu chargé, sa courbe TRC est haute (figure 46) ; la transformation martensitique se produit dès 500°C ; les trois mécanismes de transformation sont assez nets.

La taille du grain α obtenu par transformation bainitique (figures 48 et 49) est légèrement supérieure à celle du SICRAL F 1 ; la zone bainitique se produit dans une zone étroite de température (figure 48). Néanmoins, on constate sur la figure 48, que la gamme des vitesses pour laquelle cette transformation est atteinte est large. Elle va de 60°C/seconde (figure 50) jusqu'à 580°C/seconde (figure 51).

Nous avons cette fois-ci un alliage plus confortable que le SICRAL F 1. Cependant, la gamme des vitesses utiles est un peu trop déplacée vers les fortes vitesses et le grain α est moins fin que celui du SICRAL F 1.

Nous pouvons raisonnablement penser qu'en augmentant légèrement la teneur en fer ou en silicium, le grain α va diminuer et la gamme des vitesses utiles se rapprocher de 50 - 300°C/seconde.

Des essais industriels sur tube BUGEY en vraie grandeur ont été effectués avec deux alliages U-Fe-Si l'un très peu chargé, l'autre plus chargé que l'alliage U-Fe 200 Si 120.

- . A - U Fe 140 - Si 140
- . B - U Fe 260 - Si 280

Des éléments BUGEY en ces deux alliages ont été trempés par douche externe seule à des vitesses approximatives de 50 à 350°C/seconde.

L'alliage A n'est pas affiné : il est probable que les teneurs en additions sont trop faibles pour que la transformation bainitique ait lieu. Par contre l'alliage B s'affine convenablement sur l'ensemble de la section des éléments BUGEY, le gradient de taille de grain étant faible.

Nous constatons donc que l'addition combinée du fer et du silicium est pratiquement favorable à l'affinage du grain. Nous essaierons d'expliquer ceci dans le Chapitre VI.

Malheureusement, nous nous sommes éloignés du SICRAL F 1, alliage dont nous connaissons le comportement en pile. Mc DONNELL / 29 / a cependant montré que les alliages U-Fe-Si du type de celui que nous préconisons ont une aussi bonne tenue en pile que le SICRAL F 1.

V.5 - Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre que toute tentative visant à modifier les teneurs en fer et en aluminium du SICRAL F 1 en vue d'améliorer la trempabilité des éléments BUGEY est vouée à un échec : si l'on se dirige vers les alliages moins chargés, l'affinage du grain est moins bon, et vers les alliages plus chargés, les vitesses de trempe nécessaires sont moins pratiques pour la trempe des éléments BUGEY.

Nous avons montré par ailleurs que, parmi les alliages ternaires U-Fe-Si, il est possible de trouver une combinaison à faible teneur en fer et en silicium ($\sim 300.10^{-6}$ pour chaque élément), pour laquelle le grain α par trempe est fin (20 à 30 μ) pour une plage de vitesses de trempe très large (50 à 400°C/seconde) et par conséquent plus pratique que celle des alliages U-Fe-Al.

VI - INTERPRETATION DES RESULTATS

VI.1 - Le mécanisme d'affinage du grain dans les alliages à très faibles teneurs ¹⁰⁾

Le grain α dans ces alliages est affiné lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et lorsque celle-ci est effectuée par un mécanisme intermédiaire entre la transformation martensitique et

10) Moins de 1 000 à 2 000.10⁻⁶ d'éléments d'addition au total.

la transformation par germination et croissance. Nous avons appelé ce mécanisme "bainitique" par analogie avec la terminologie sidérurgique.

Dans les aciers, la transformation bainitique est caractérisée par une chaleur d'activation qui lui est propre mais, en tant que mécanisme intermédiaire, elle procède à la fois de la transformation en cohérence et de la transformation par germination. Les mémoires les plus récents / 24 /, / 37 /, / 38 / tendent à montrer que le caractère cohérent diminue lorsque la température s'élève et que, tout au moins dans la bainite inférieure, la transformation procède en deux étapes : formation à partir de l'austénite d'un germe cohérent ferrite sursaturée, puis précipitation de Fe_3C hors de cette ferrite. Un nouveau germe de ferrite se forme, ... etc... : la croissance est limitée par la précipitation du carbone en excès dans la ferrite.

Ainsi présentée, la transformation bainitique a des analogies avec la transformation intermédiaire qui affine le grain dans les alliages d'uranium : la précipitation de U_6Fe et de UAl_2 se fait de plus en plus lorsqu'on s'éloigne de M_s vers les températures supérieures et la croissance de chaque germe α est limitée.

Le nombre de germes qui apparaissent dans un volume donné caractérise l'aptitude de l'alliage à l'affinage du grain et représente la "vitesse de germination" au cours de la transformation du type bainitique.

Notre travail nous permet de montrer qu'il est possible d'augmenter cette vitesse de germination de deux manières différentes :

- a) par l'introduction et la dispersion de germes endogènes du type carbures d'uranium qui provoquent probablement l'apparition d'un germe α autour d'eux.
- b) par les éléments d'addition qui interviennent différemment selon leur nature : Fe et Si sont beaucoup plus favorables que Al. Nous proposons d'expliquer ce fait comme suit :

Nous pensons que, par analogie avec les aciers, la croissance des germes U_α bainitiques est limitée par la précipitation des éléments d'addition hors de la matrice α sursaturée. Or, nous avons des indications que la phase α sursaturée en fer rejette beaucoup plus facilement U_6Fe que la phase α sursaturée en aluminium ne rejette UAl_2 .

Le degré de sursaturation en α est plus grand, car :

- Si on considère les diagrammes d'équilibre U-Fe / 30 / et U-Al / 31 /, on constate que le fer est 13,5 fois plus soluble en β ($400 \cdot 10^{-6}$) qu'en α ($30 \cdot 10^{-6}$) à la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de 665°C , alors que l'aluminium n'est que 2,8 fois plus soluble en β ($200 \cdot 10^{-6}$) qu'en α ($70 \cdot 10^{-6}$) à cette même température.

- Nous avons vu au paragraphe III.4 que les précipités révélés après transformation bainitique sont essentiellement U_6Fe ; nous en concluons donc que c'est le fer qui précipite au cours de cette transformation, limitant la croissance des germes α .

- Nous avons montré dans un autre travail que la précipitation de U_6Fe intervenait au bout de quelques heures par recuit à 400°C d'un alliage trempé alors que, dans les mêmes conditions, UAl_2 n'a pas encore précipité au bout de 26 jours de recuit à 400°C.

- Dans le même ordre d'idées, ANGERMANN / 25 / a remarqué que le fer et le silicium précipitaient très rapidement hors de solution dans l'uranium α ; ce qui expliquait la similitude d'influence du fer et du silicium sur l'affinage du grain α .

Enfin, nous pouvons penser que la mobilité des atomes de fer est plus grande que celle des atomes d'aluminium dans l'uranium β , en effet, nous avons montré dans le Chapitre I que U_6Fe se dissout en 1 ou 2 mn à 680°C et UAl_2 en 8 à 16 mn à 720°C.

Cette plus grande sursaturation du fer dans U_α par rapport à l'aluminium liée à une plus grande mobilité est sans doute en relation avec les facteurs de taille de ces éléments : si l'aluminium a un rayon atomique très voisin de celui de l'uranium (respectivement 1,43 Å et 1,42 Å / 32 /) le fer a un rayon atomique différent (ce qui explique l'instabilité de Fe dans U) et plus petit que l'uranium (ce qui explique sa mobilité dans U : 1,24 Å).

A partir de cette hypothèse, nous pouvons considérer d'autres additions dont l'effet sur l'affinage du grain est connue.

- Silicium : 1,17 Å, voisin du fer pour le rayon atomique et pour l'aptitude à augmenter la vitesse de germination de α .
- Chrome : 1,24 Å, même comportement que le fer et que le silicium / 33 /.
- Molybdène : 1,40 Å, le rayon atomique est voisin de celui de l'uranium ; l'effet affinant est faible (pour les teneurs faibles), comme pour l'aluminium / 34 /.

En conclusion, ce serait donc du fait de leur facteur de taille très différent de l'uranium que Fe et Si sont très instables dans U_α ; cette sursaturation augmenterait considérablement la vitesse de germination de α dans β au cours de la trempe. Ces phénomènes se produisent beaucoup moins avec Al dont le rayon atomique est voisin de celui de l'uranium.

VI.2 - Les transformations dans les alliages à très faibles teneurs

VI.2.1 - Transformation $\gamma \rightarrow \beta$

Nous avons reporté sur la figure 52 la courbe TRC de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ pour l'uranium électrolytique. On constate que l'hystérésis du début de la transformation augmente avec la vitesse ; c'est bien ce que constate aussi DUWEZ / 7 /.

Par contre, pour les alliages U-Fe-Al et U-Fe-Si étudiés ici la courbe TRC présente assez indistinctement 2 "C" (figure 52), les températures de début de transformation baissant très légèrement lorsque les additions augmentent.

Il est possible que ces 2 "C" correspondent à deux mécanismes de transformation $\gamma \rightarrow \beta$. Il faudrait pour conclure étudier des alliages plus chargés du type U-Cr dans lesquels on stabilise facilement la phase β de façon à étudier la structure de celle-ci après trempe. Ce n'était pas l'objet du présent travail.

VI.2.2 - Anomalie X

Nous avons également reporté sur la figure 52 la courbe TRC de cette anomalie exothermique. La position de la courbe est sensiblement la même quel que soit l'alliage étudié U-Fe, U-Al, U-Fe-Al ou U-Fe-Si. La courbe coïncide assez bien avec celle de DUWEZ (figure 10). L'anomalie n'est en général visible qu'au-dessus de 100°C/seconde.

Elle se produit également pour l'uranium technique mais nous ne l'avons jamais vue dans l'uranium électrolytique. On peut donc penser que le phénomène est en relation avec les impuretés présentes étant donné que les seuls points communs entre l'uranium technique et les alliages étudiés sont les impuretés et surtout les quelques 400 à 500.10⁻⁶ de carbone.

Nous allons passer en revue les diverses hypothèses possibles :

- Transformation "allotropique" au sein de β . La phase β est très complexe (structure quadratique à 30 atomes par maille analogue à la phase des alliages des métaux de transition). Il n'est pas impossible qu'aux fortes vitesses de refroidissement (100 à 1 500°C/seconde) une modification de la position des atomes dans cette structure complexe à liaisons covalentes intervienne, aidée par la présence d'atomes étrangers dans le réseau, conduisant à une anomalie exothermique.

- On peut envisager que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ ait lieu en deux étapes, comme c'est le cas pour certains alliages lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en refroidissement continu / 26 / : ceci signifie que la courbe de vitesse de refroidissement recoupe 2 "C" successifs de la courbe TTT. Il serait pourtant étonnant qu'un tel phénomène soit possible pour une gamme de vitesses (et d'alliages) aussi large.

VI.2.3 - Transformation $\beta \rightarrow \alpha$

Nous pensons avoir suffisamment de preuves pour dire que dans les alliages à faibles teneurs, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ peut se faire par trois mécanismes : eutectoïde, bainitique et martensitique. Ceci rapproche ces alliages des alliages plus chargés dans lesquels la courbe TTT dessine les 3 "C" correspondant à ces trois mécanismes : par exemple les alliages U-Si-Cr et U-Si-Cr-Al / 9 /.

Dans le cas de l'uranium presque pur (électrolytique) nous n'avons constaté aucune cassure dans la courbe TRC ce qui prouve que seule la germination et croissance intervient entre 5 et 2 000°C/seconde. Nous avons vu également que, pour des vitesses beaucoup plus fortes (de l'ordre de 10 000°C/seconde on peut atteindre le mécanisme martensitique $\beta \rightarrow \alpha$ (vers 500-550°C).

TOWNSEND / 27 / et PICKWICK / 28 / ont remarqué un point d'inflexion sur la courbe TRC de U pur vers 620°C/seconde et 60°C/seconde, ce point correspondant d'après eux à l'apparition de la martensite. Ces auteurs n'ayant pas étudié parallèlement les structures obtenues, il est impossible de savoir à quoi correspond ce point d'inflexion. La différence de température M_s avec nos résultats (620°C et 500-550°C respectivement) laisserait entendre que ces auteurs ont étudié un uranium plus pur que l'uranium électrolytique (point M_s plus haut).

VI.2.4 - Transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$

Nous n'avons pas pu enregistrer cette transformation étant donné les vitesses considérables qu'il faut atteindre pour la provoquer. Nous avons néanmoins de fortes présomptions pour penser qu'une transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$ se produit.

En effet, nous avons étudié l'apparition de cette phase dans divers alliages U-Fe-Al plus chargés que le SICRAL F 1 par trempe à l'eau (400 à 500°C/seconde) ou à l'huile (100 - 200°C/seconde) à partir du domaine γ . Pour un alliage suffisamment chargé - U-Fe $700 \cdot 10^{-6}$ - Al $2\,000 \cdot 10^{-6}$ par exemple - nous observons les structures suivantes lorsque la vitesse de trempe croît : (figure 53) transformation $\beta \rightarrow \alpha$ eutectoïde, bainitique (c, d) et martensitique (e, f, g) telles qu'elles sont décrites dans la présente étude, puis lorsque la vitesse augmente, maintien progressif de β à froid (h, i, j) avec fissuration due à la fragilité de cette phase, puis apparition de α 'a aciculaire (k) non fissurée issue de γ et enfin α 'a unique dans les joints γ (l). On observe que la transformation est différente dans les anciens joints γ : ceux-ci sont soulignés par des grains α équiaxes.

Lorsque l'on diminue la teneur en éléments d'addition et en impuretés jusqu'à des valeurs très faibles, c'est-à-dire jusqu'à l'uranium électrolytique, cette succession de transformations $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, puis $\gamma \rightarrow \alpha$ est maintenue à condition d'augmenter parallèlement les vitesses de refroidissement. Cependant, en deçà d'une certaine teneur en additions, le mécanisme bainitique disparaît lorsque la sursaturation au passage $\beta \rightarrow \alpha$ n'est plus suffisante pour le provoquer.

VII - CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons montré au cours de ce travail que l'affinage du grain du SICRAL F 1 et plus généralement des alliages à très faibles teneurs du type du SICRAL F 1 résultait d'un mécanisme métallurgique complexe : l'affinage du grain est tout d'abord réalisé lorsque la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ s'effectue par un mécanisme du type bainitique ; ceci est la première et indispensable condition. La vitesse de germination de α dans β peut dans ce cas être augmentée de deux façons différentes :

- par dispersion d'inclusions du type carbures qui créent des sites de germination hétérogène supplémentaires.
- par addition d'éléments qui sont susceptibles de précipiter hors de l'uranium sursaturé. Le fer et le silicium sont particulièrement favorables à ce sujet ; l'aluminium beaucoup moins.

Nous avons montré, par tracé des courbes TRC de ces alliages, que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ peut se faire par trois mécanismes successivement : eutectoïde, bainitique ou martensitique, les 3 "C" correspondant à ces mécanismes sont très nets sur les courbes TRC. Nous croyons par ailleurs à la possibilité d'une transformation directe $\gamma \rightarrow \alpha$ aux fortes vitesses de trempe de ces alliages.

En ce qui concerne le SICRAL F 1; nous avons établi les conditions optimales de trempe industrielle conduisant aux grains α les plus fins : temps de maintien de 2 mn au moins à 800°C et vitesse de refroidissement à la trempe obligatoirement comprise entre 100 et 250°C/seconde entre 520 et 440°C.

Ces conditions peuvent être réalisées sur la plupart des éléments combustibles de la filière graphite-gaz excepté l'élément BUGEY (tube \emptyset 77 x 95 mm).

Pour réaliser l'affinage du grain dans cet élément, plusieurs solutions se présentent :

- doucher le tube à l'intérieur et à l'extérieur,
- changer la méthode de coulée de façon à augmenter la vitesse de solidification,
- modifier l'alliage en remplaçant l'aluminium par le silicium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - LANIESSE J. , AUBERT H.
Alliages d'uranium à faible teneur pour éléments combustibles.
Rapport C.E. A. R 2 584, 1964.
- 2 - BLUMENTHAL B.
Refining uranium by melting and liquidation
Rapport ANL - 5 349, 1955.
- 3 - DELAPLACE T. et al.
C.R. Acad. Sc. Paris, 1960, 250, 4 157/4 159.
- 4 - BUTCHER B.R. , MINTY D.C.
The Thermal Analysis of rapide phase transformation in uranium metal.
Rapport AERE M/R, 2 462, 1958.
- 5 - HABERLIN M.M. , GITTUS J. H.
Continuous cooling transformation characteristics of U-Fe-Al alloys.
Rapport TRG, 590 (S), 1965.
- 6 - ZAIMOVSKI A.S. et al.
Conférence de Genève, 1958, 5, 566, Conf. P.2191.
- 7 - DUWEZ P.
The effect of the rate of cooling on the allotropic transformation temperatures of uranium.
J. of Appl. Phys. 1953, 24, 152/156.
- 8 - AUBERT H.
Contribution à l'étude de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ dans l'uranium et ses alliages.
Rapport C.E. A. , R 2 186, 1962.
- 9 - AUBERT H. , LELONG C.
Transformation isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ dans l'uranium pur et faiblement allié.
Rapport C.E. A. R 2 956, 1966.

- 10 - JEPSON M.D. et al.
Transformation behaviour of some dilute uranium alloys.
Conférence de Genève, 1958, A/CONF. 15/P/27.
- 11 - BEAUDIER J. et al.
Etude du changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ d'un alliage U-Cr_{0,6}
Mem. Sc. Rev. Metall., 1961, 58, 176/182.
- 12 - KITCHINGMAN W.J. et al.
The mechanisms and transformations kinetics of the $\beta \rightarrow \alpha$ phase change
in the U-Pt 1,16 at % alloy.
J. of Nucl. Mat., 1966, 18, 219/225.
- 13 - BRUN G., MAGNIER P.
Identification et répartition des précipités dans le SICRAL F 1.
C.E.A. - Note technique DM-T-RMA 495-N, 1966.
- 14 - HOLDEN A.N.
The isothermal transformation of metastable β uranium simple crystals.
Acta Metallurgica, 1953, 1, 617/623.
- 15 - LEHMANN J.
Etude du processus de transformation dans les alliages U-Mo de teneur 0,5
à 4 % en poids de Mo.
Thèse d'Etat, 1959, n° 896.
- 16 - ANAGNOSTIDIS M.
Les phases α martensitiques des alliages U-Nb.
Thèse C.N.A.M., 1963.
- 17 - MILLS R.F.
The effect of cooling rate and composition on the transformation of the U-Ru alloys.
J. of Nucl. Mat., 1965, 16, 109/128.
- 18 - LEHMANN J., MILLS R.F.
Nomenclature proposée pour les phases des alliages d'uranium.
J. of Nucl. Mat., 1960, 2, 261/268.
- 19 - DIXON P.H. et al.
The solution of precipitates in very dilute U-Fe-Al alloys.
Rapport AERE, R 4 636, 1964.
- 20 - Anonyme
Etude de la trempe au défilé d'éléments annulaire 77 x 95.
Rapport CERCA - EF 24, 1966.

- 21 - TROCON G., LEONARD C.
Trempe des tubes BUGEY par douche externe : calculs thermiques.
Etude C.E.R.C.A., RD 149, 1966.

- 22 - COLOMBIE M., DECOURS J.
Influence du carbone sur la cristallisation primaire des alliages U-Mo de faibles teneurs.
Rapport C.E.A. R 3 093, 1966.

- 23 - COLOMBIE M., FOURRE M., LAUQUE J. P.
Travail non encore publié.

- 24 - CHRISTIAN J. W.
The Theory of transformation in metals and alloys.
Pergamon Press Edt., 1965.

- 25 - ANGERMAN C. L., LOVTMAN M. R.
Metallography of uranium containing small addition of Fe-Si-Al.
Rapport TID - 18 988, 1963.

- 26 - AUBERT H., LELONG C.
Diagramme de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ lors d'un refroidissement continu à vitesse constante pour quelques alliages d'uranium.
C.E. A. Rapport Technique DM-T-RT 106, 1966.

- 27 - TOWNSEND R. D., BURKE J.
The M_s temperature for pure uranium
J. des Mat. Nucl., 1965, 17, 279/281.

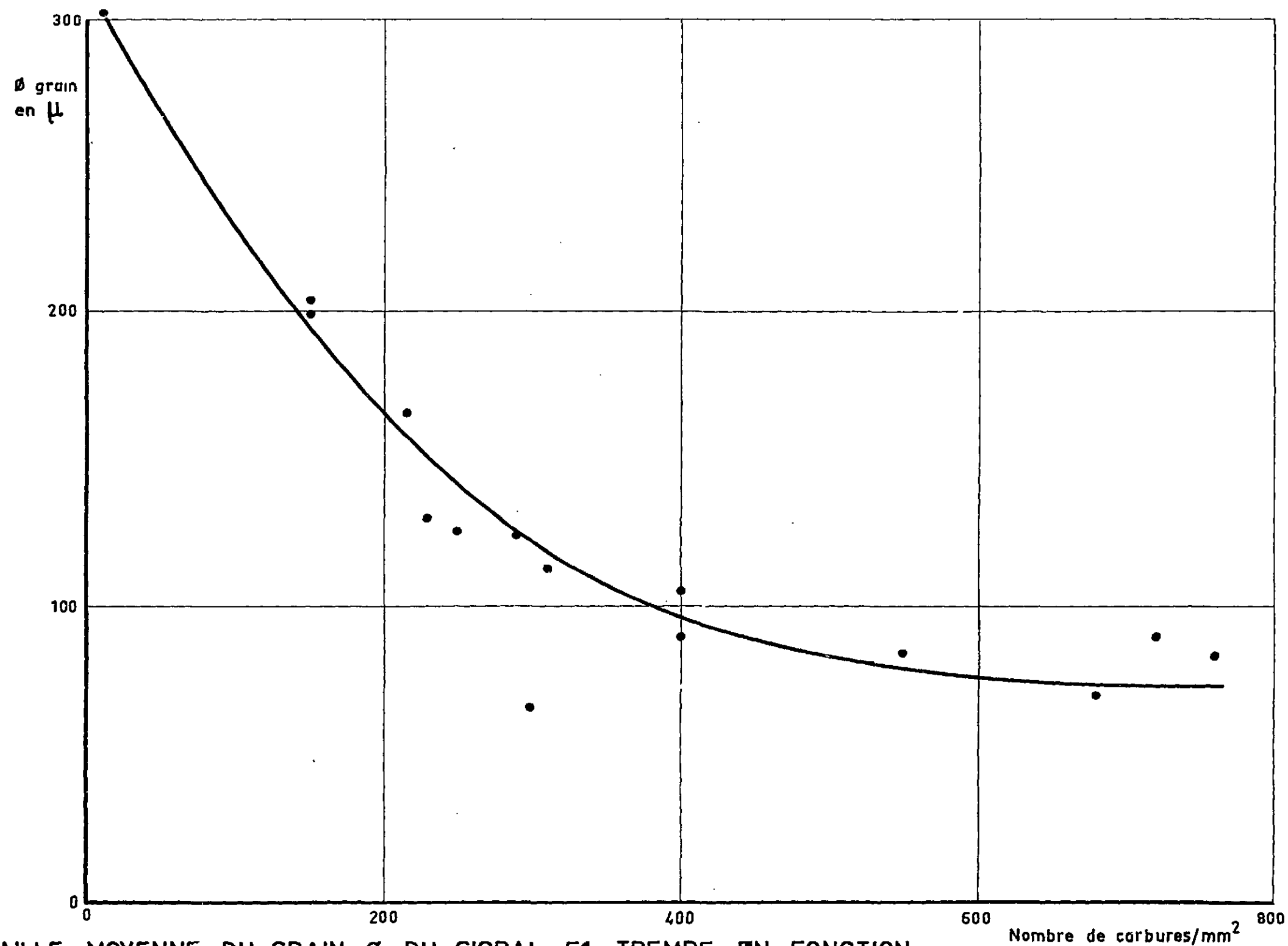
- 28 - PICKWICK K. M., KITCHINGAM W. J.
The $\beta \rightarrow \alpha$ phase change in pure uranium.
J. des Mat. Nucl. 1966, 19, 109/110.

- 29 - Mc DONELL W. R.
Effect of microstructure on cavitation swelling of U alloys.
A. I. M. E. Conférence on Radiation Effects - ASHEVILLE (U. S. A.), 1965.

- 30 - STRATMAN J. A., NEUMANN N. F.
Equilibrium structures in the high U-Fe alloy systems.
Rapport M. C. W., 1 487, 1964.

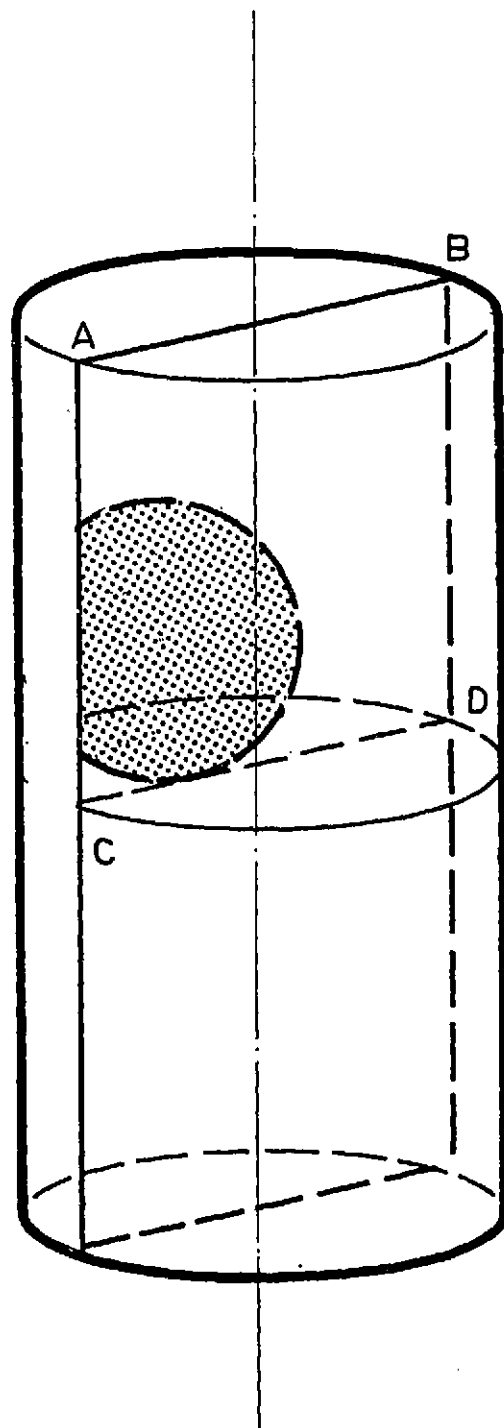
- 31 - STRATMAN J. A., NEUMANN N. F.
Equilibrium structures in the high U-Al alloy systems.
Rapport M. C. W., 1 488, 1964.

- 32 - PAULING L.
The nature of the chemical bond.
Fornell University Press Edit. New York, 1960.
- 33 - AUBERT H.
Alliage U-Cr à 0,1 % en poids.
Mem. Sc. Rev. de Métall., 1961, 58, 276-284.
- 34 - AUBERT H., GERLAND J.
L'affinage du grain de l'uranium à l'aide de faibles additions et de traitements thermiques.
Mem. Sc. Rev. de Métall., 1959, 56, 393-402.
- 35 - HESS J.B.
A modification of the COHEN procedure for computing precision lattice constants from powder data.
Acta Cryst., 1951, 4, 209-215.
- 36 - TANGRI K., WILLIAMS G.I.
Metastable phases in the U-Mo system and their origin.
J. des Mat. Nucl., 1961, 4, 226-233.
- 37 - SHACKLETON D.N., KELLY P.M.
The morphology of bainite.
Conference on "Martensite and Bainite"
B.I.S.R.A. - SCARBOROUGH, Mai 1965.
- 38 - BARFORD J.
Kinetic aspects of the bainite reaction
J. of the Iron and Steel Institute, 1966, 204, 609-614.



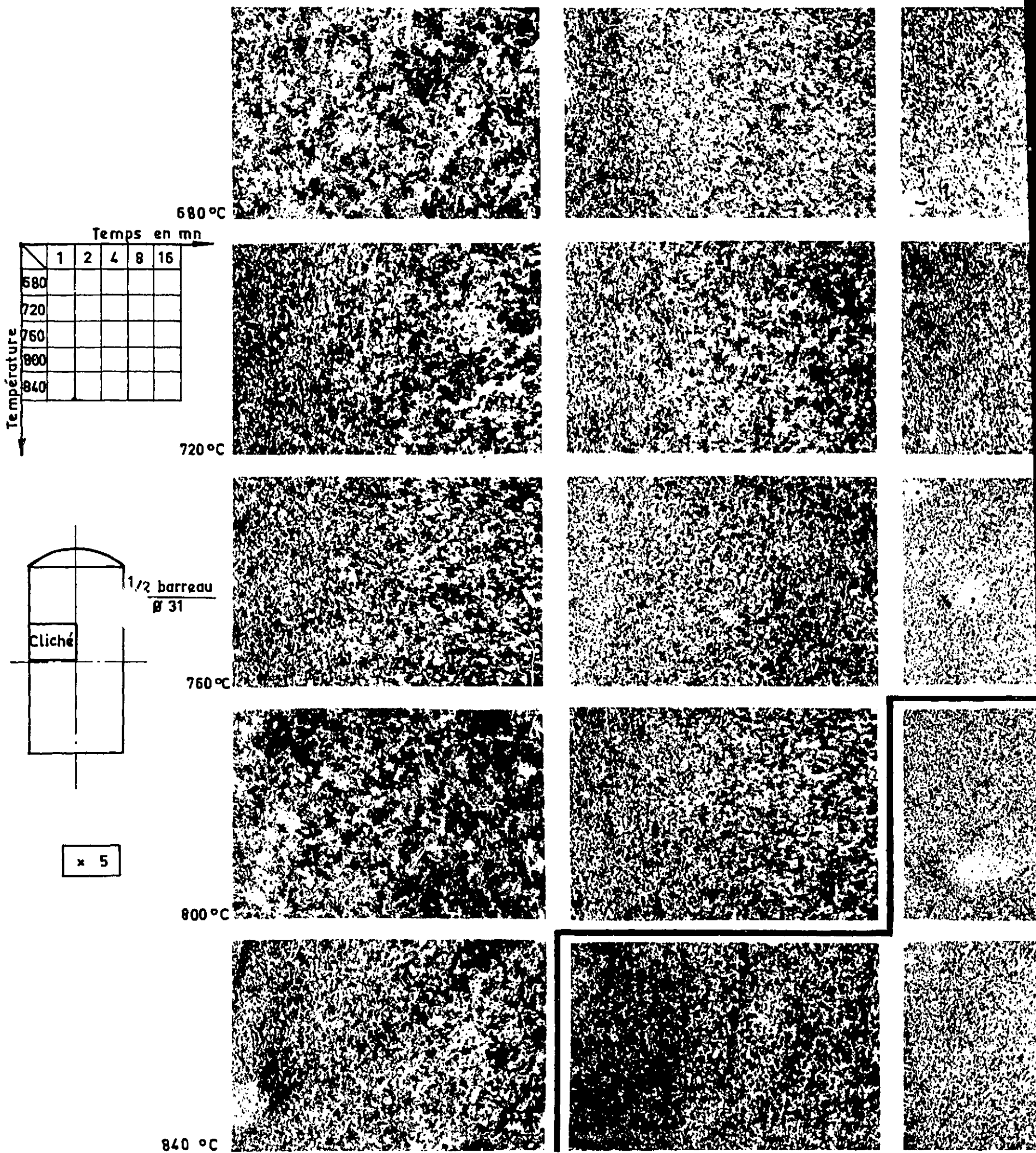
TAILLE MOYENNE DU GRAIN α DU SICRAL F1 TREMPE, EN FONCTION
DU NOMBRE DE CARBURES PAR mm^2 FORMES A LA SOLIDIFICATION

FIG. 1



LE CERCLE EN POINTILLES REPRESENTA LA SURFACE MACROGRAPHIEE
SUR LA COUPE A.B.C.D. REALISEE APRES TREMPER

FIG. 2



ALLIAGE A - GRILLE DE TREMPE

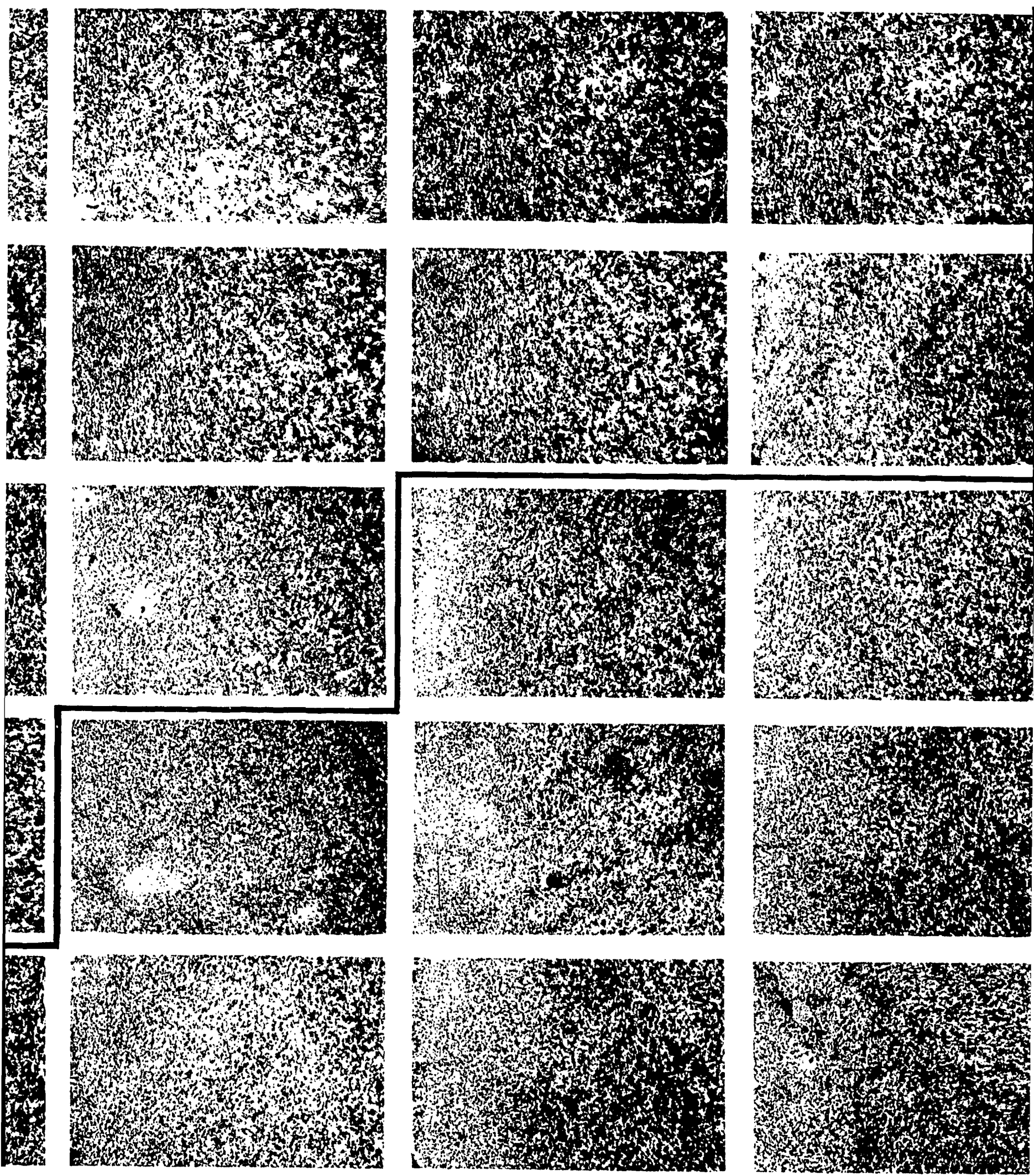
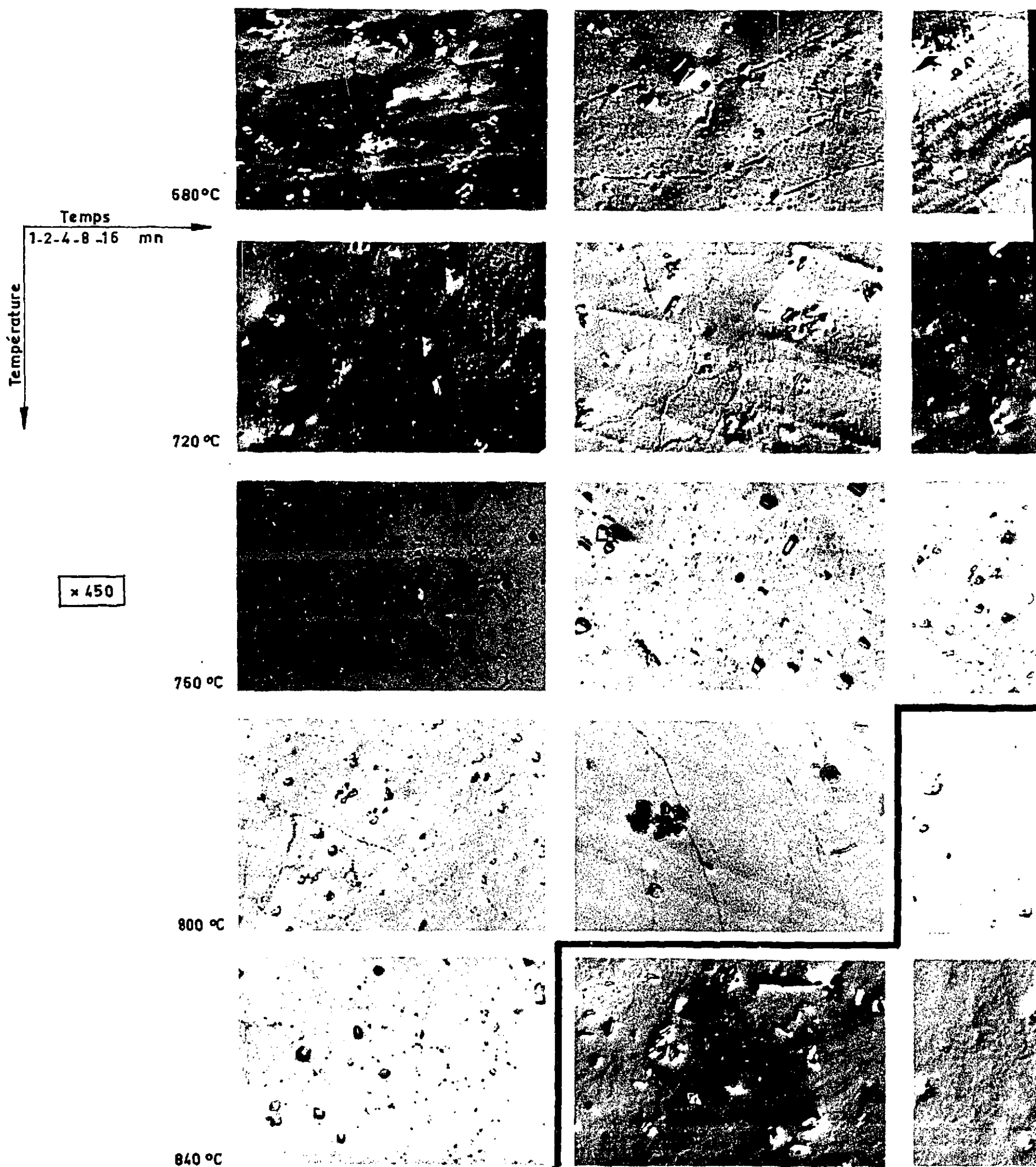


FIG. 3



ALLIAGE A - GRILLE DE TREMPE

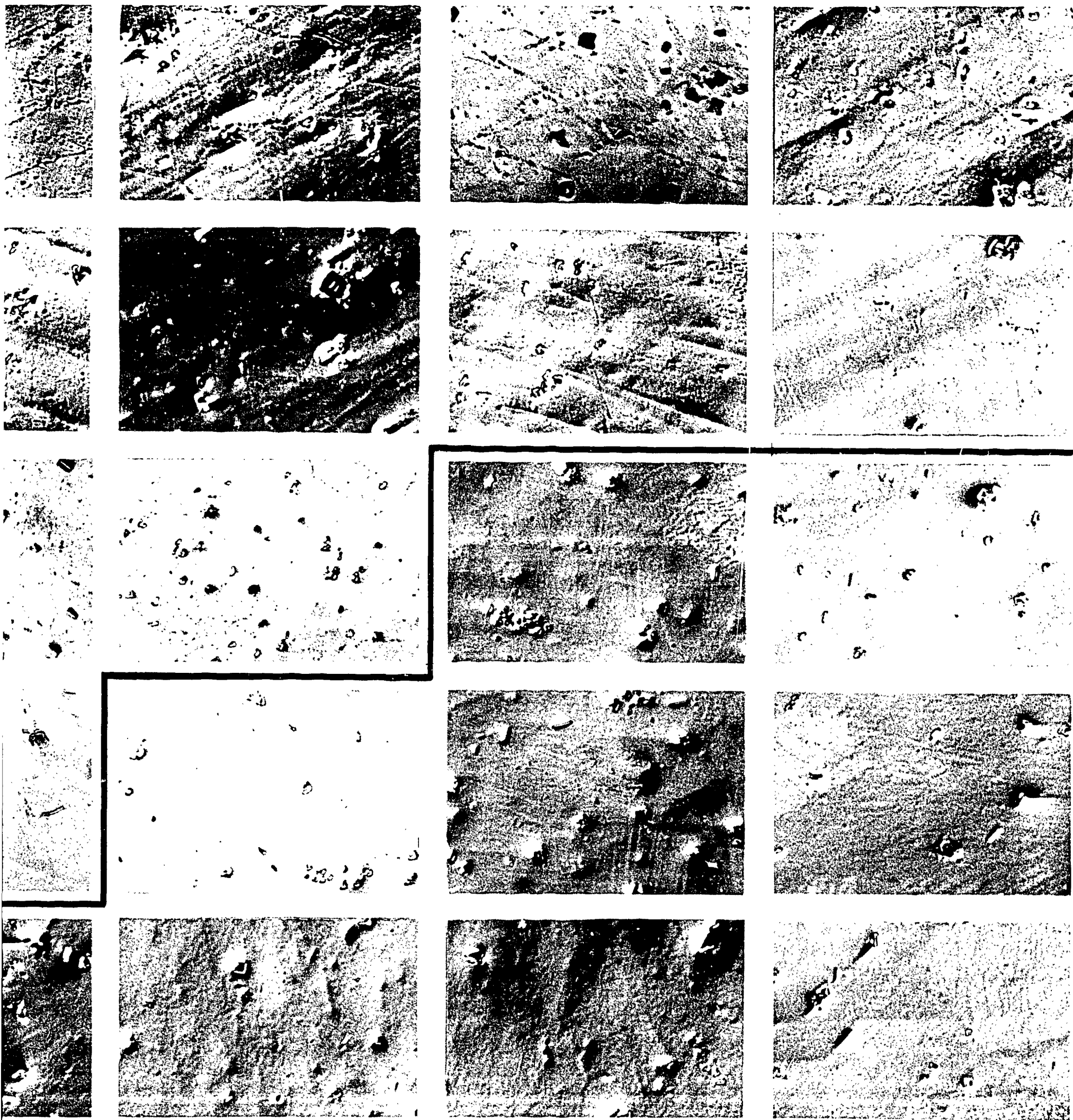
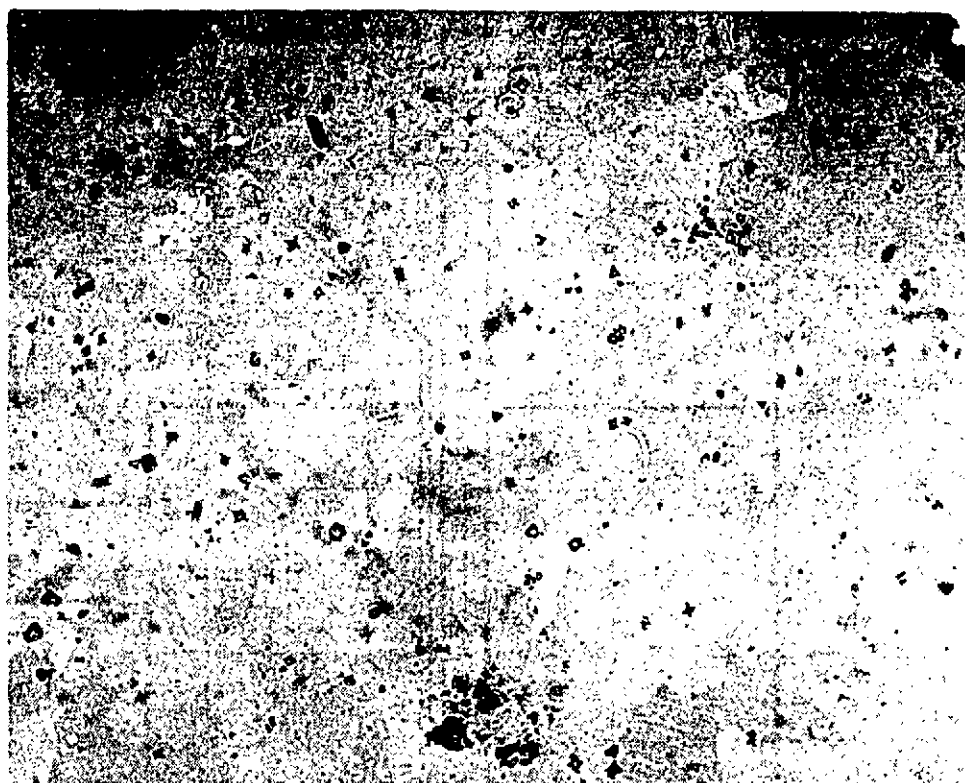


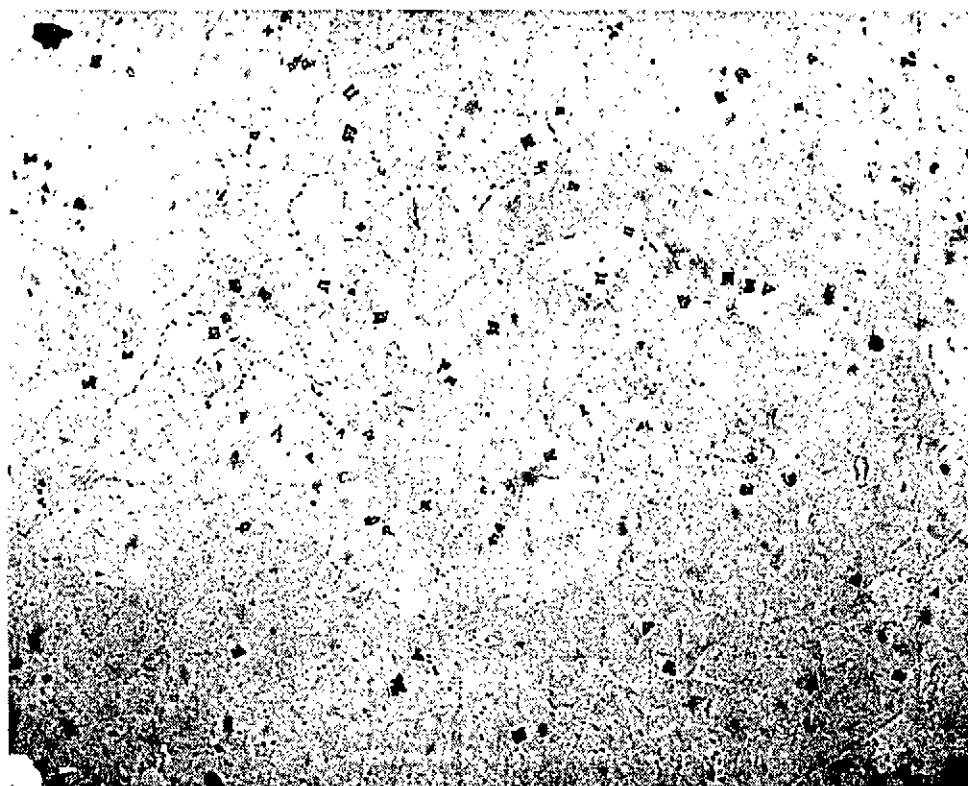
FIG. 4



x 150

REPARTITION DES CARBURES DANS LE SICRAL F1 - A

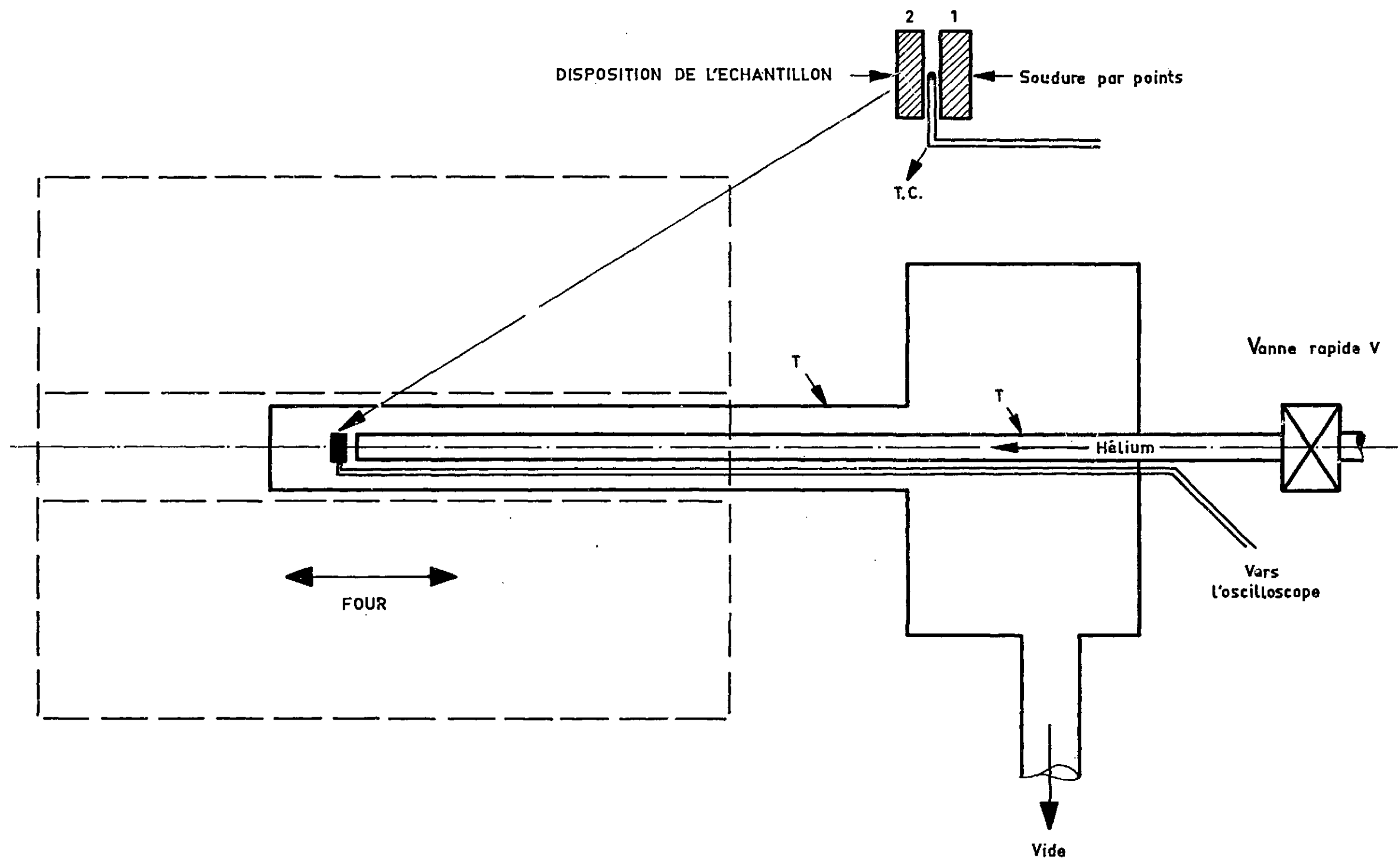
FIG. 5



x 150

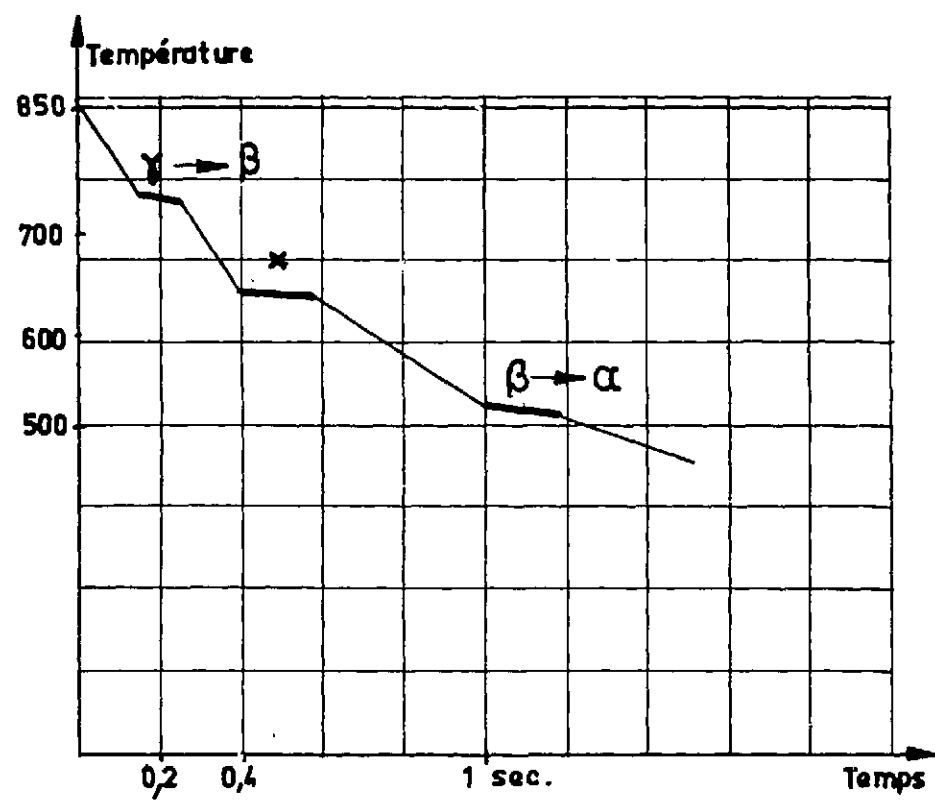
REPARTITION DES CARBURES DANS LE SICRAL F1 - B

FIG. 6

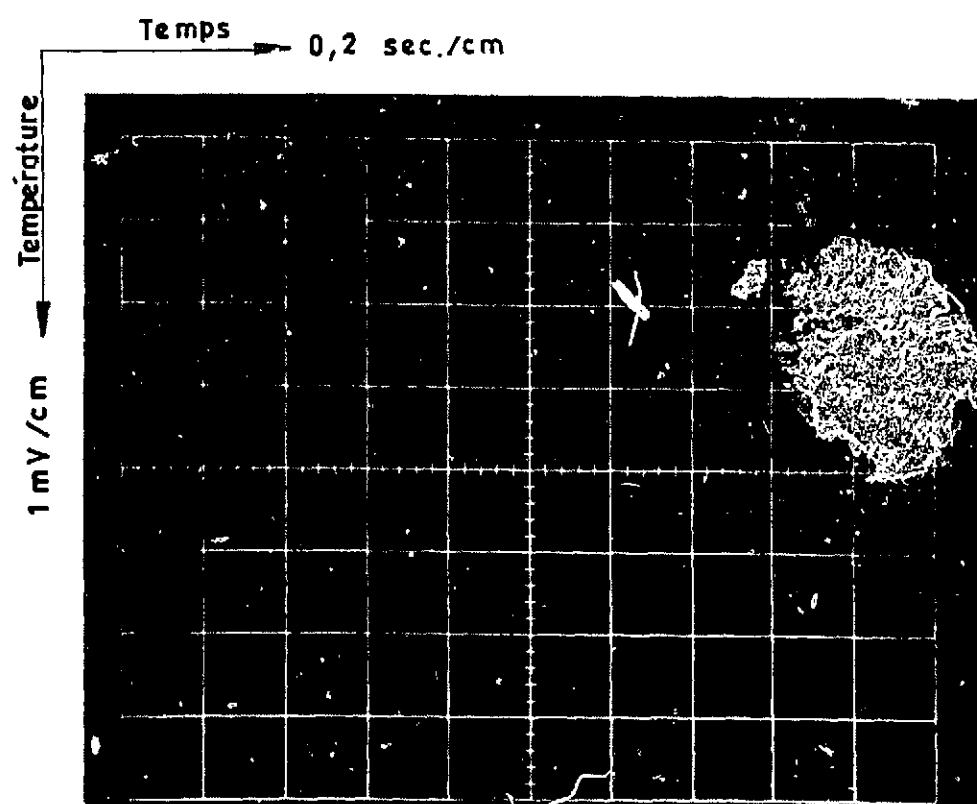


SCHEMA DE L'APPAREIL POUR LA MESURE DES VITESSES DE TREMPÉ

FIG. 7



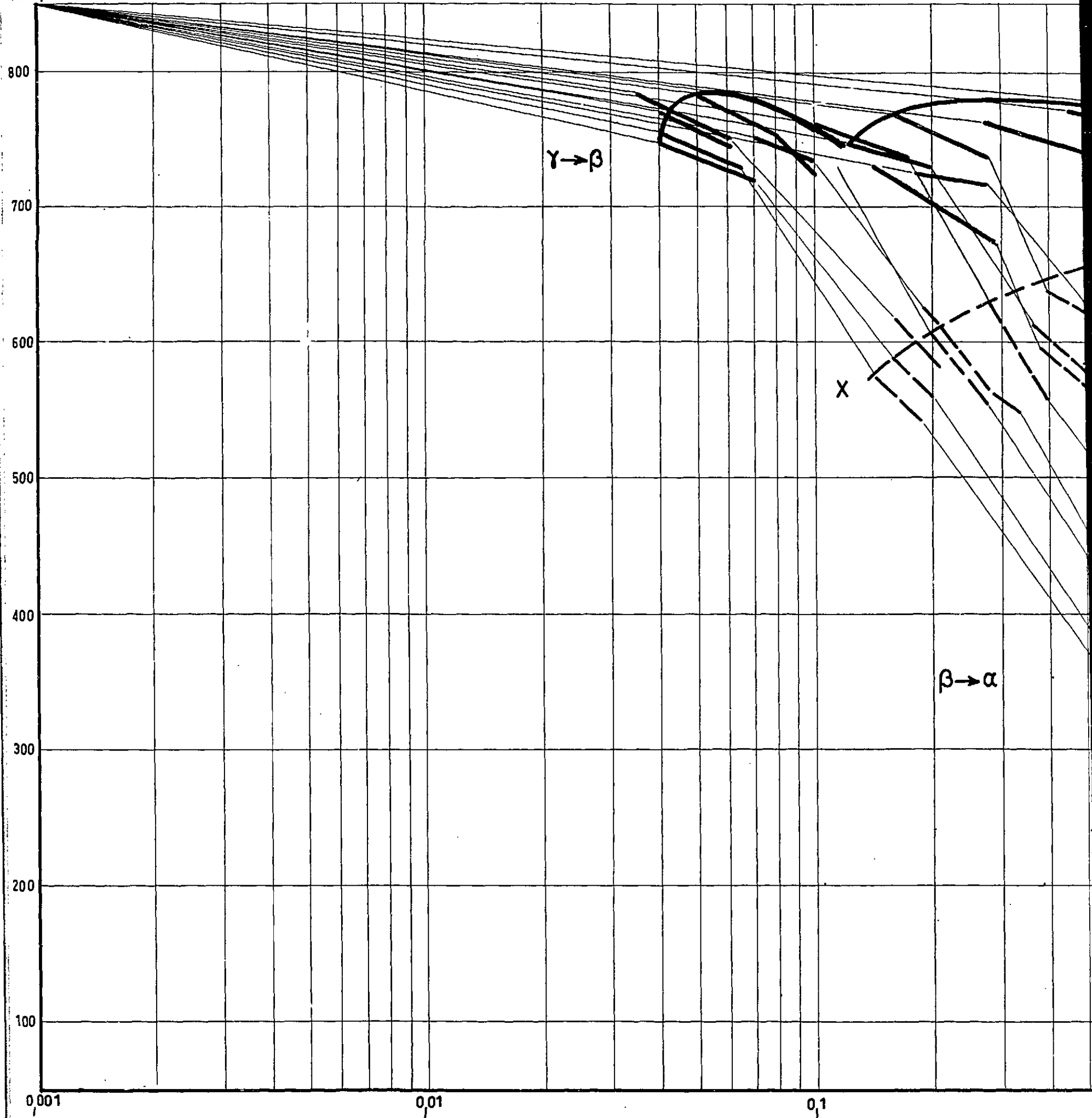
DEPOUILLEMENT ET REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA COURBE CI-DESSOUS



EXEMPLE D'ENREGISTREMENT DE COURBE DE REFROIDISSEMENT

FIG. 8

Température °C



COURBE T.R.C - SICRAL F1 - A

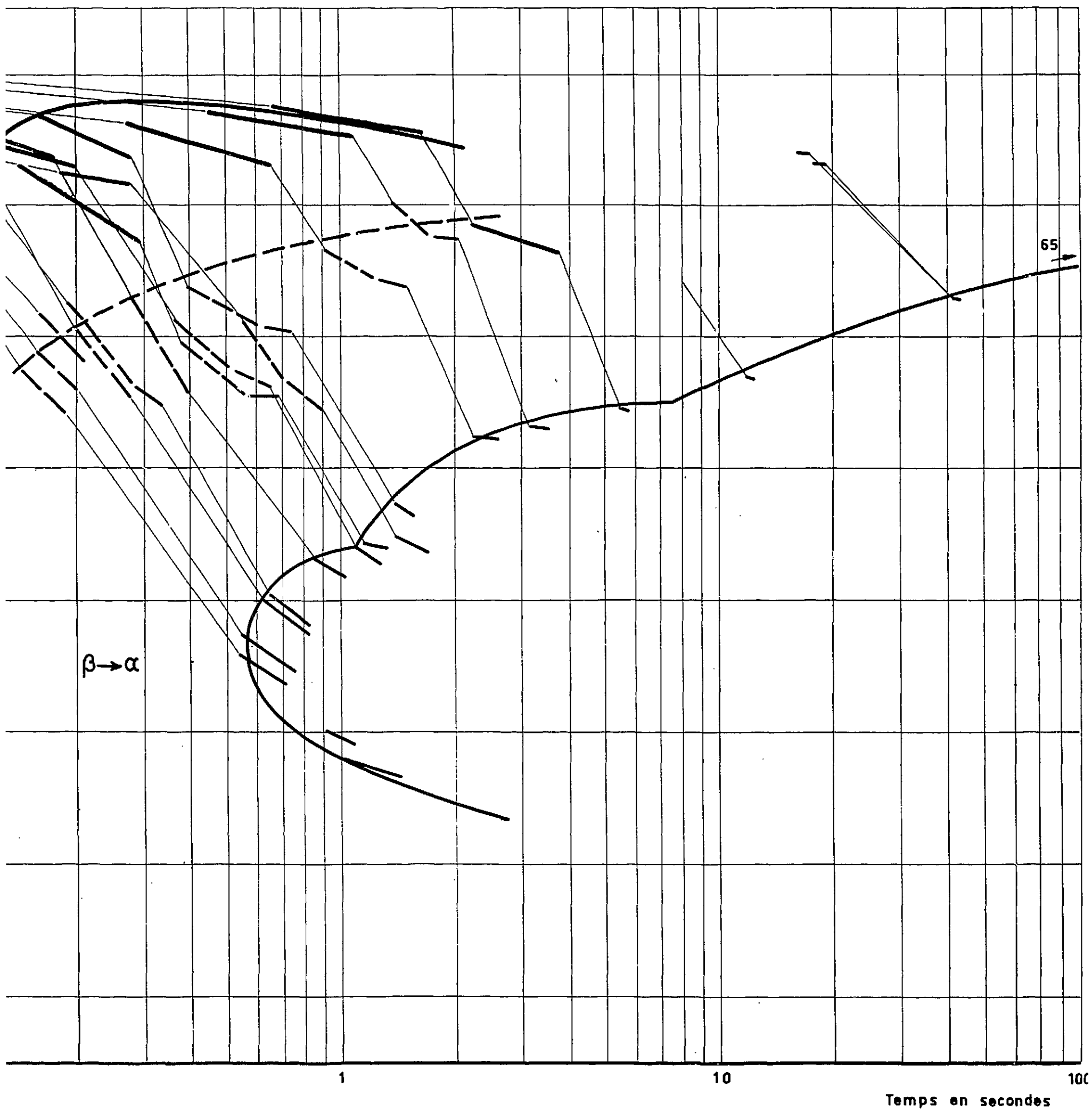
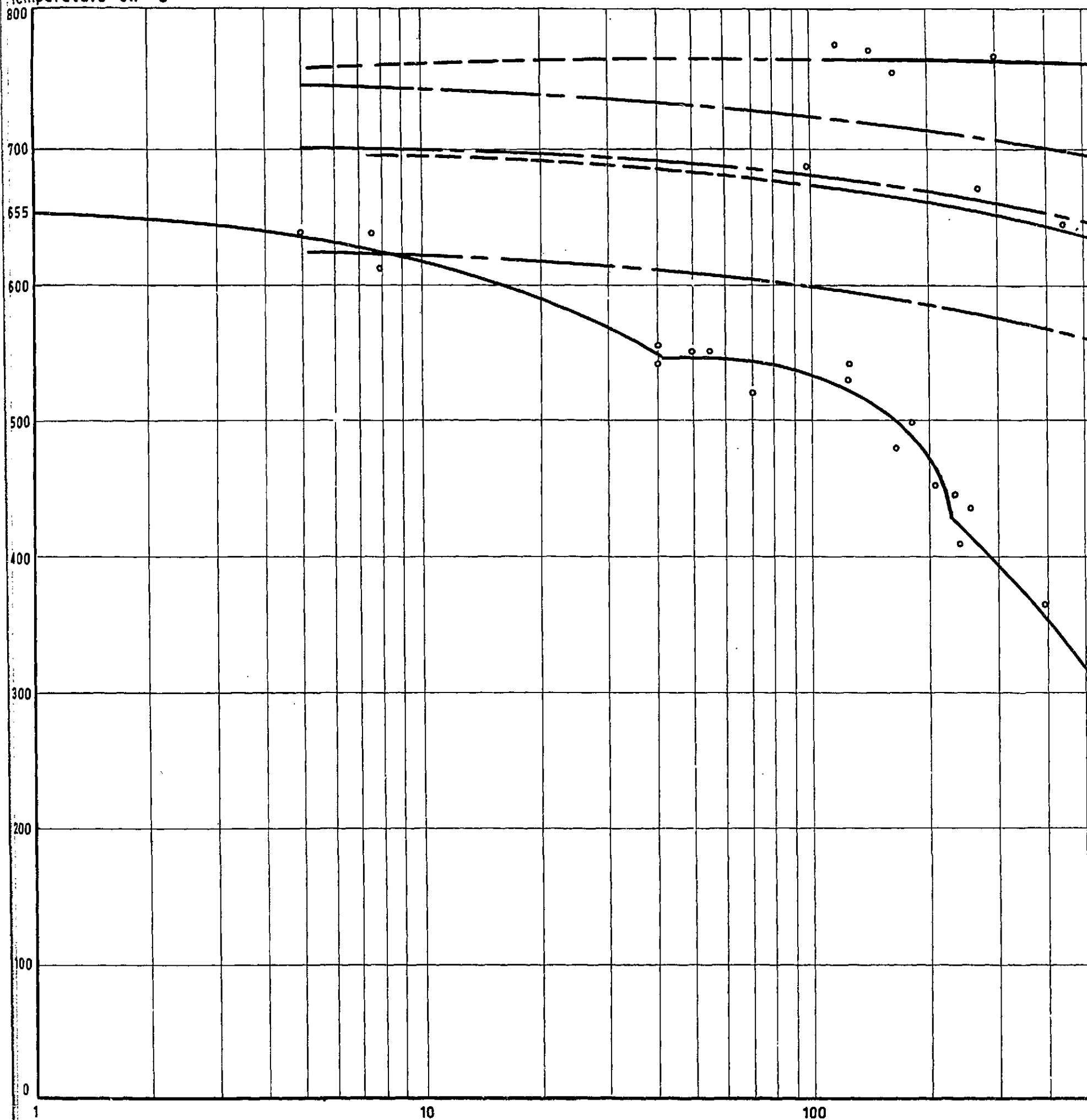


FIG.9

Température en °C



HYSTERESIS DES TRANSFORMATIONS DANS LE SICRAL F1.

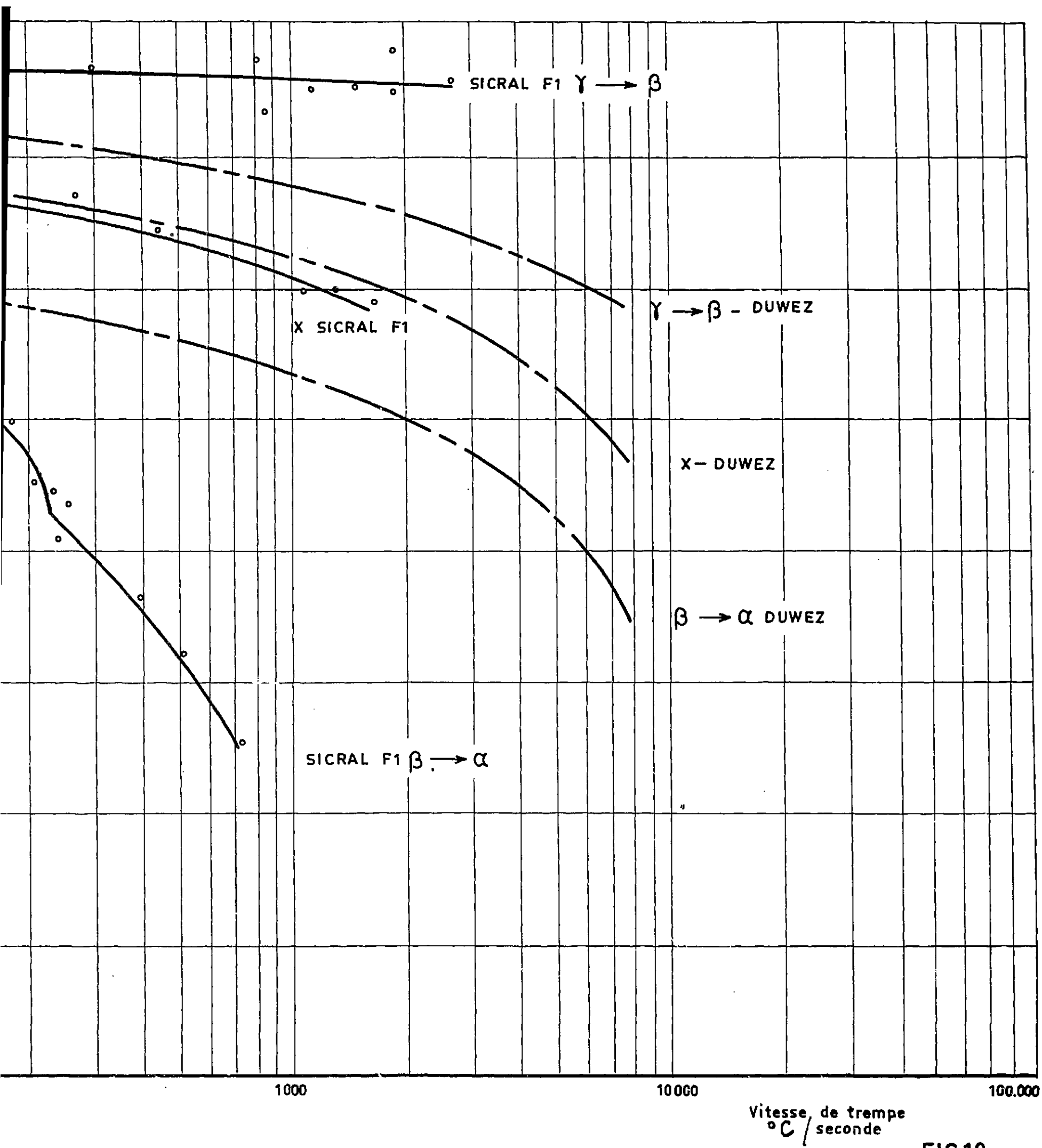
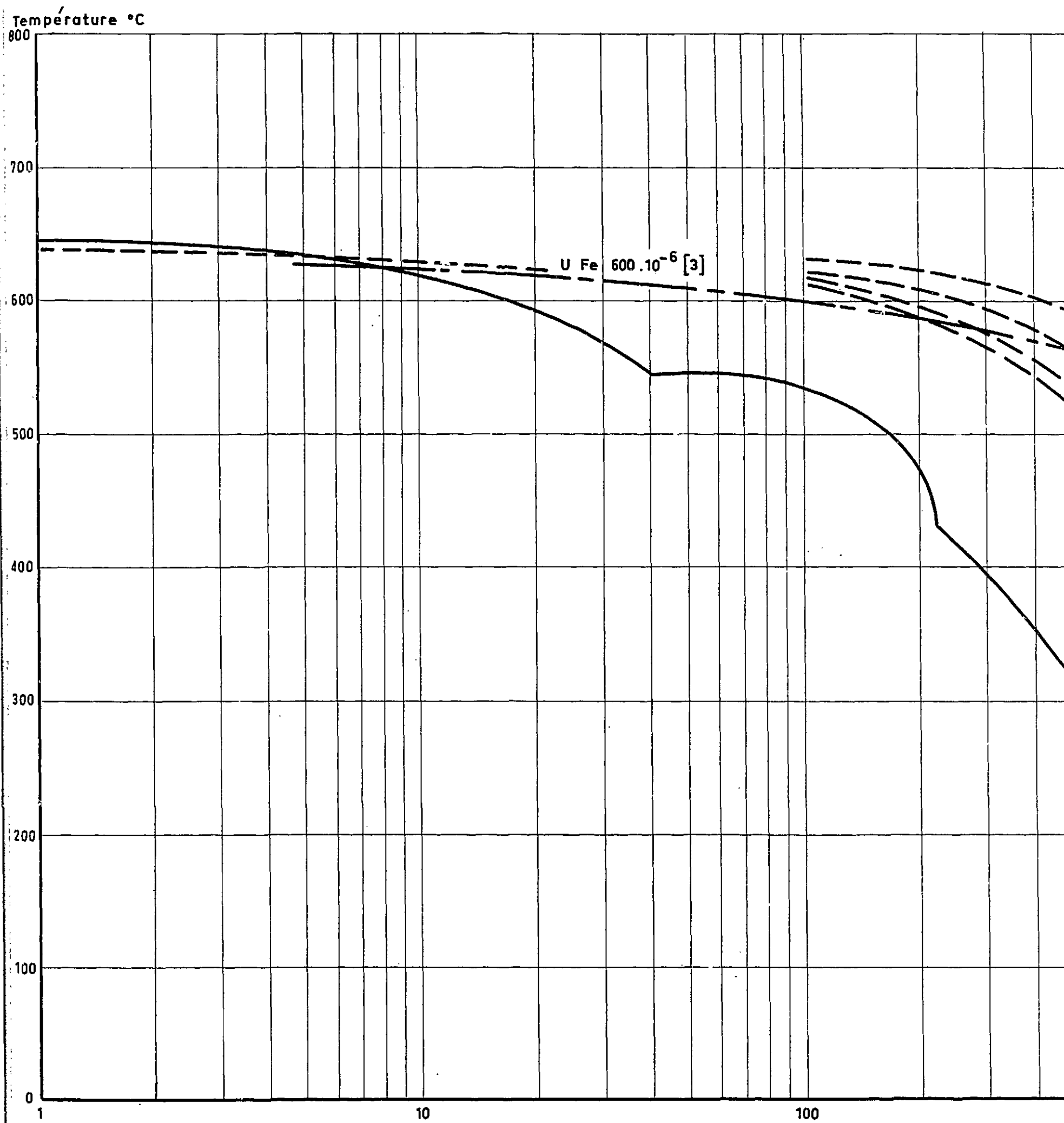
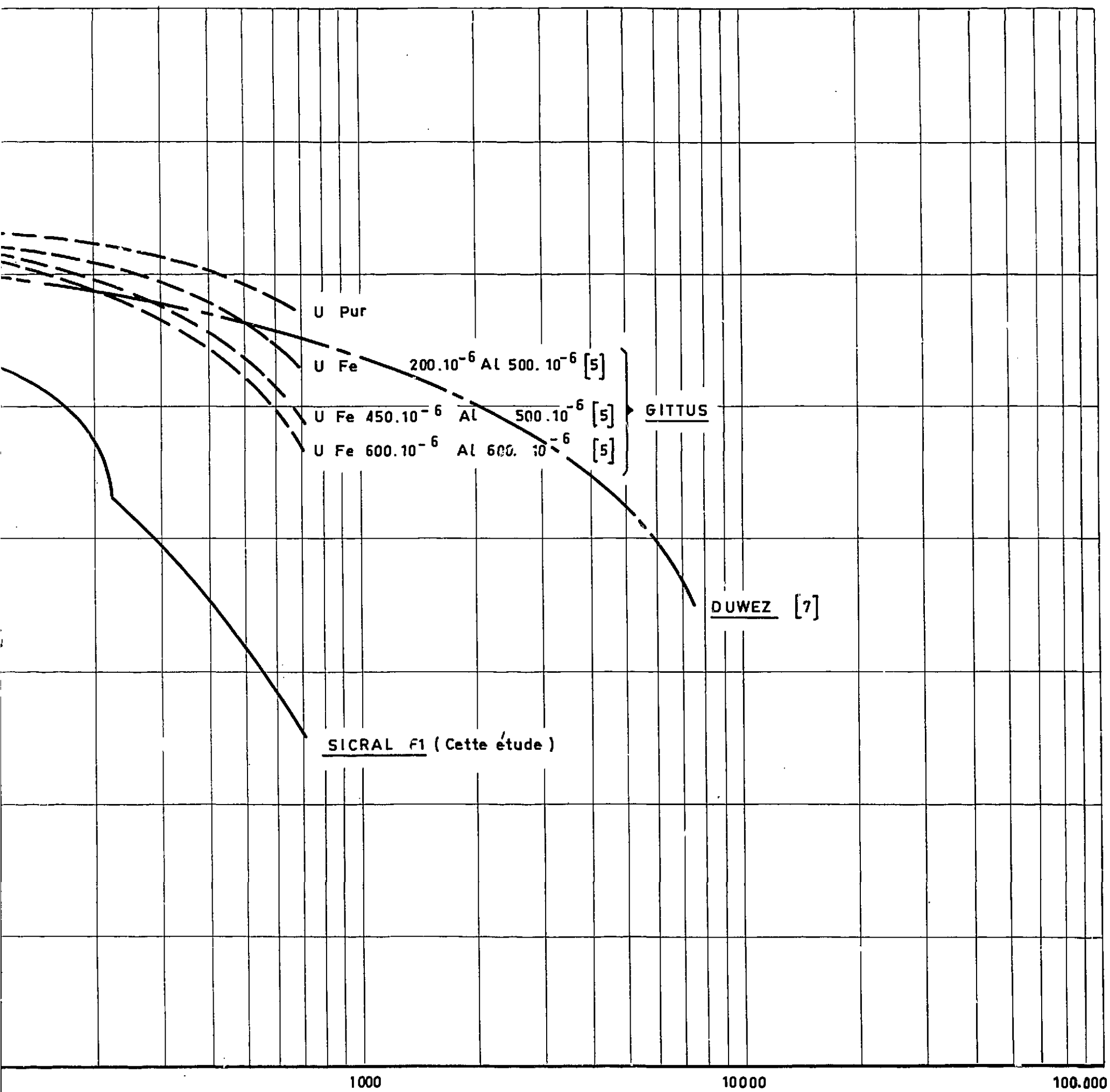


FIG.10

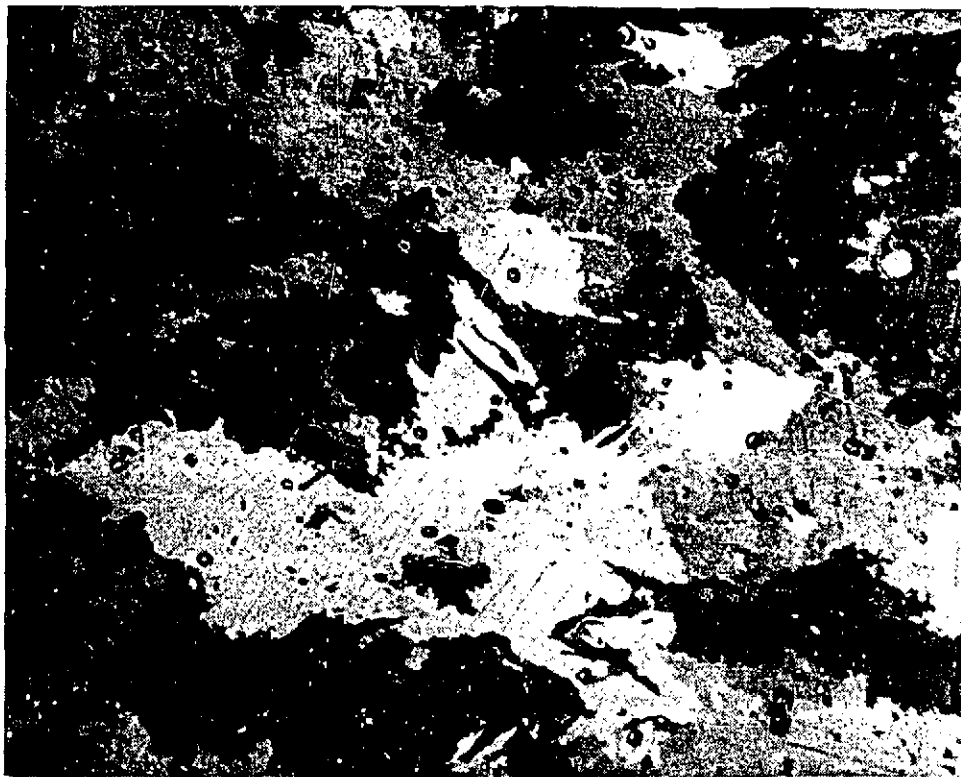


HYSTERESIS DE LA TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ - RESULTATS COMPARATIFS.



MPARATIFS.

FIG.11



x 50

SICRAL F1. A. GRAINS α DECHIQUETES APRES TREMPE

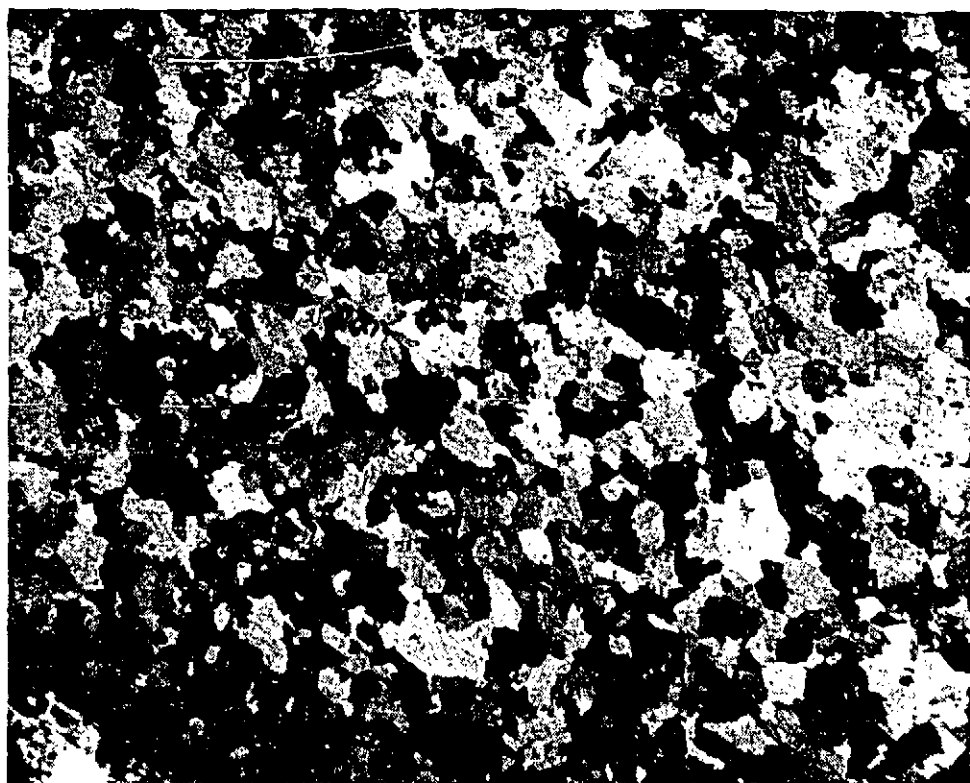
FIG. 12



x 50

SICRAL F1. A. GRAINS α EN AIGUILLES LARGES APRES TREMPE

FIG. 13



a)

x 50



b)

x 50

SICRAL F1-A- GRAINS α OBTENUS APRES TRANSFORMATION
 $\beta \rightarrow \alpha$ A 450 °C (EN HAUT) ET A 630 °C (EN BAS)

FIG. 14

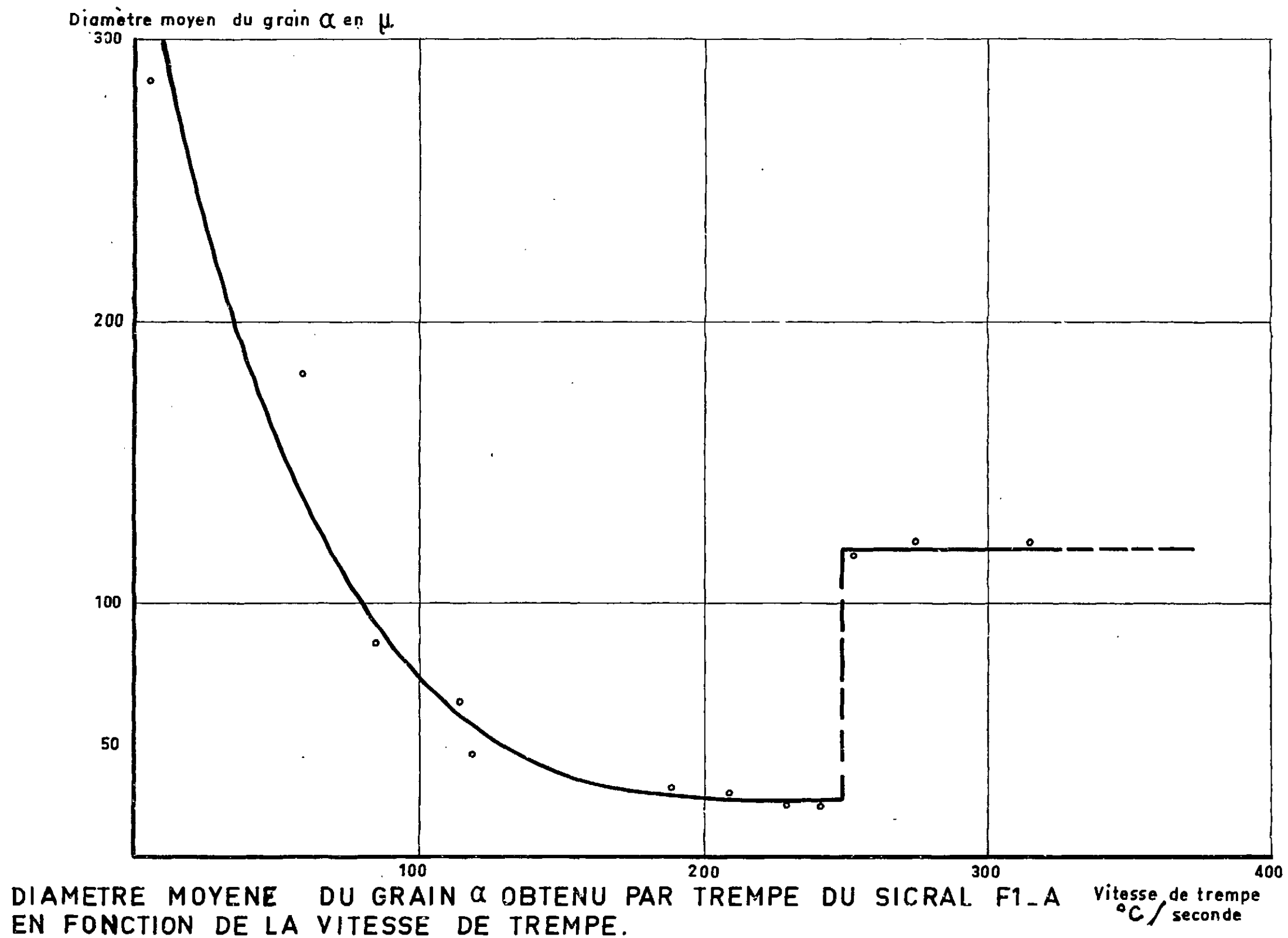
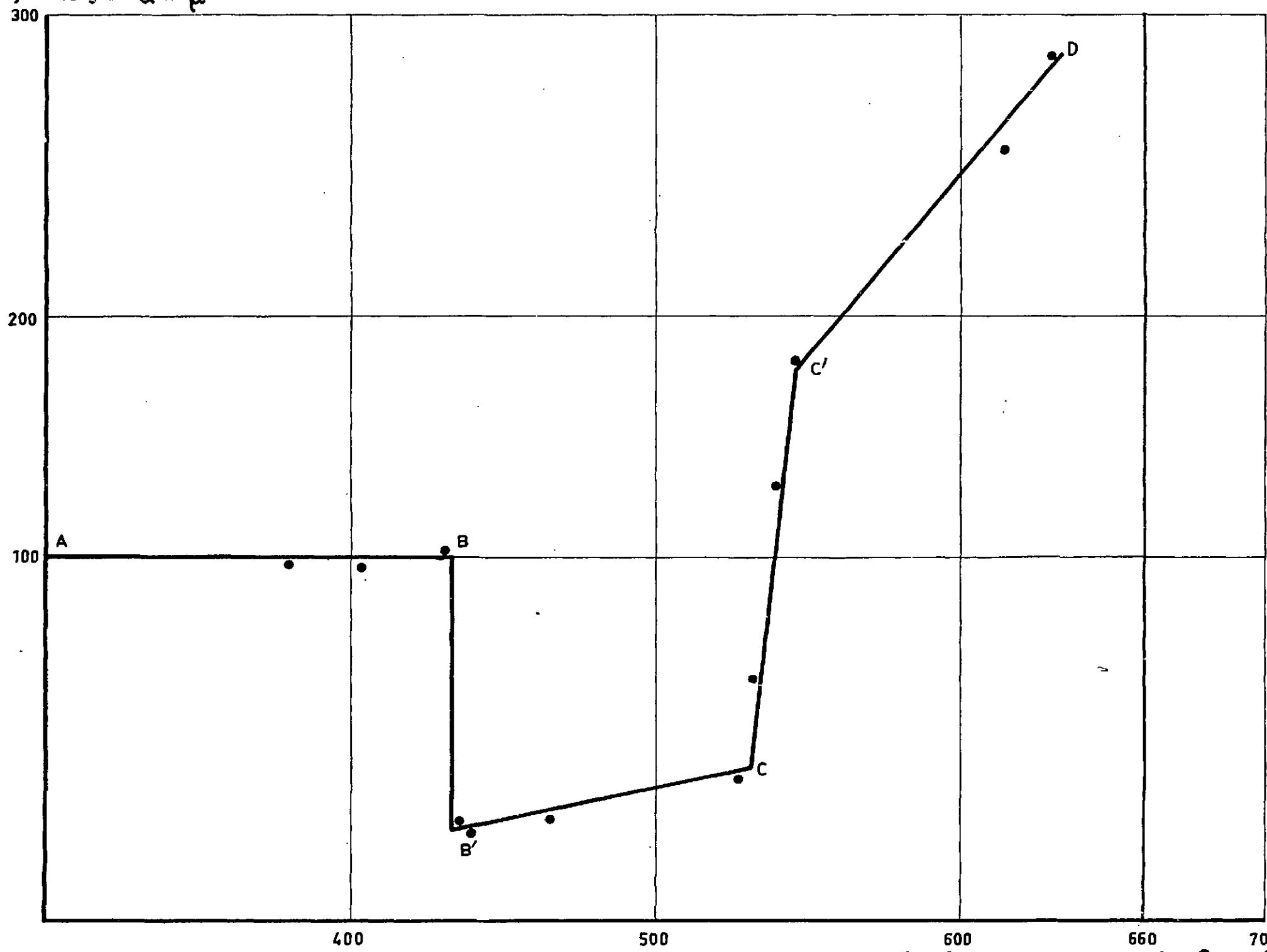


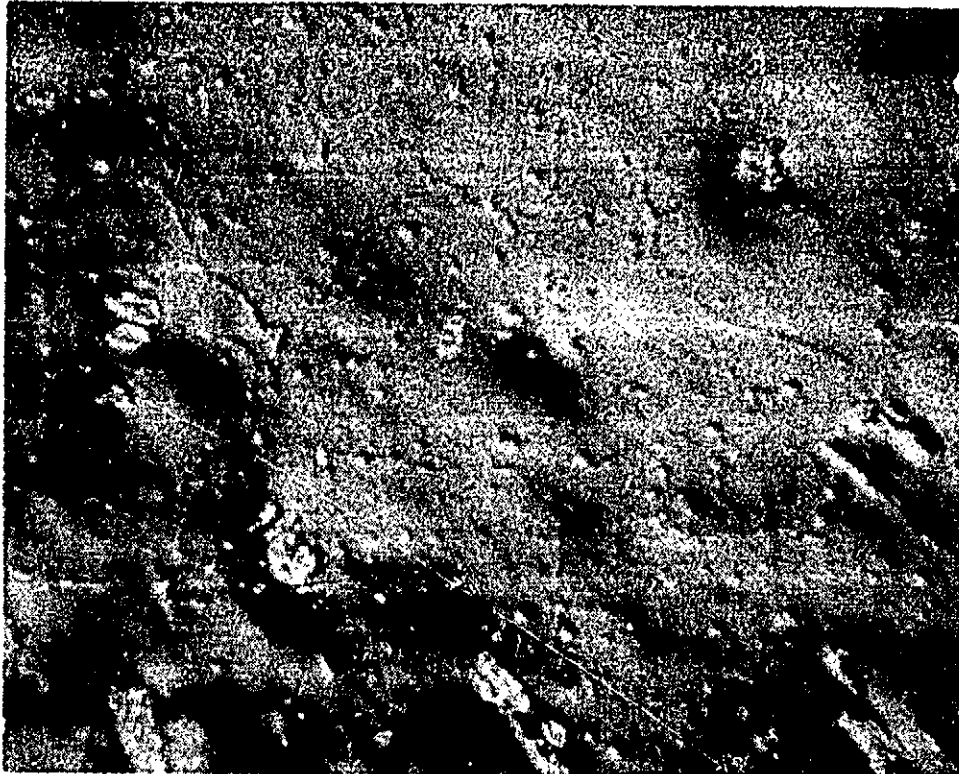
FIG.15

Ø moyen du grain α en μ



VARIATION DU DIAMETRE MOYEN DU GRAIN α
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ DU SICRAL F1

FIG. 16

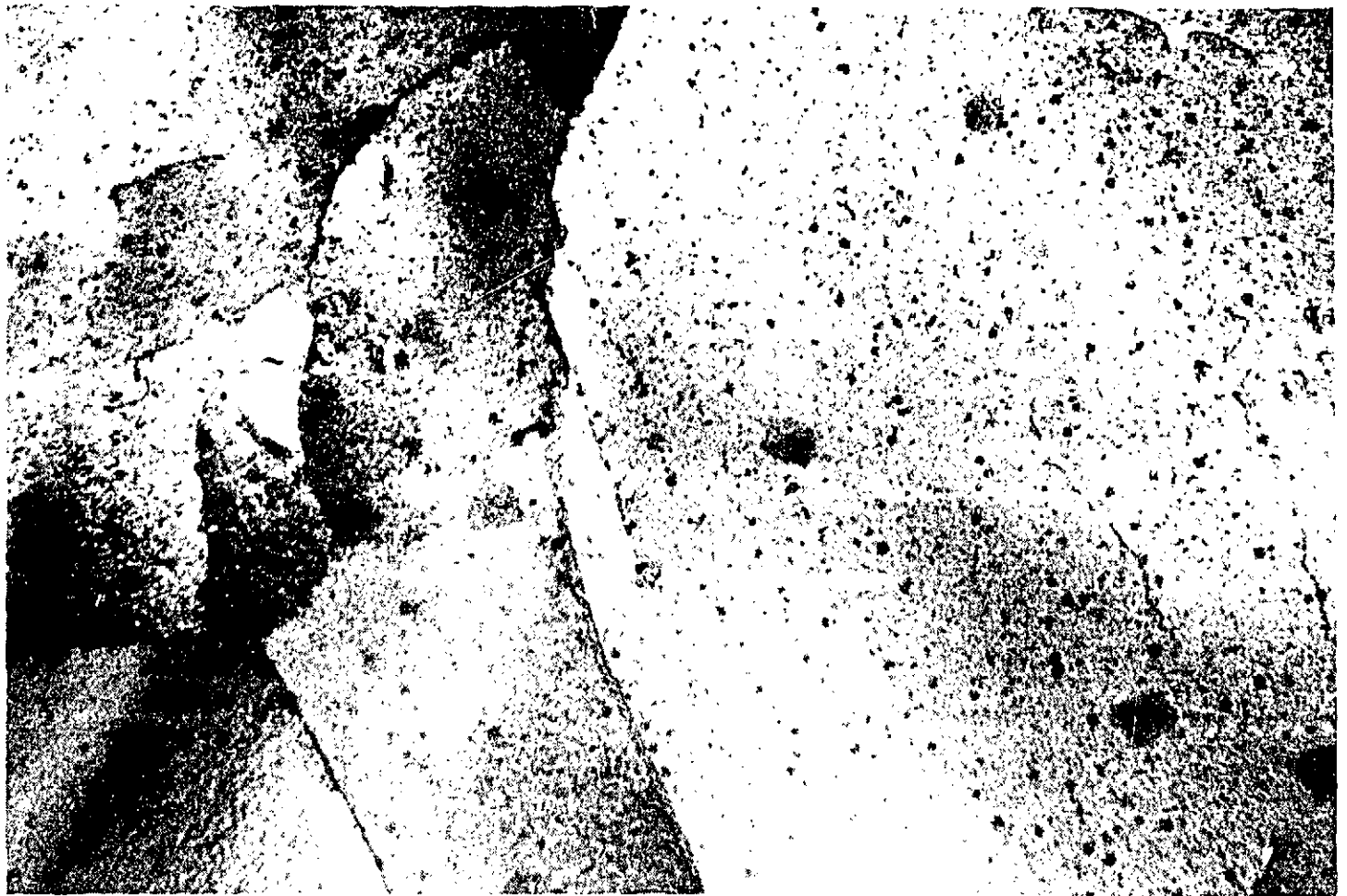


C.I.

x 450

SICRAL F1 - A- TRANSFORME $\beta \rightarrow \alpha$ A 620 °C

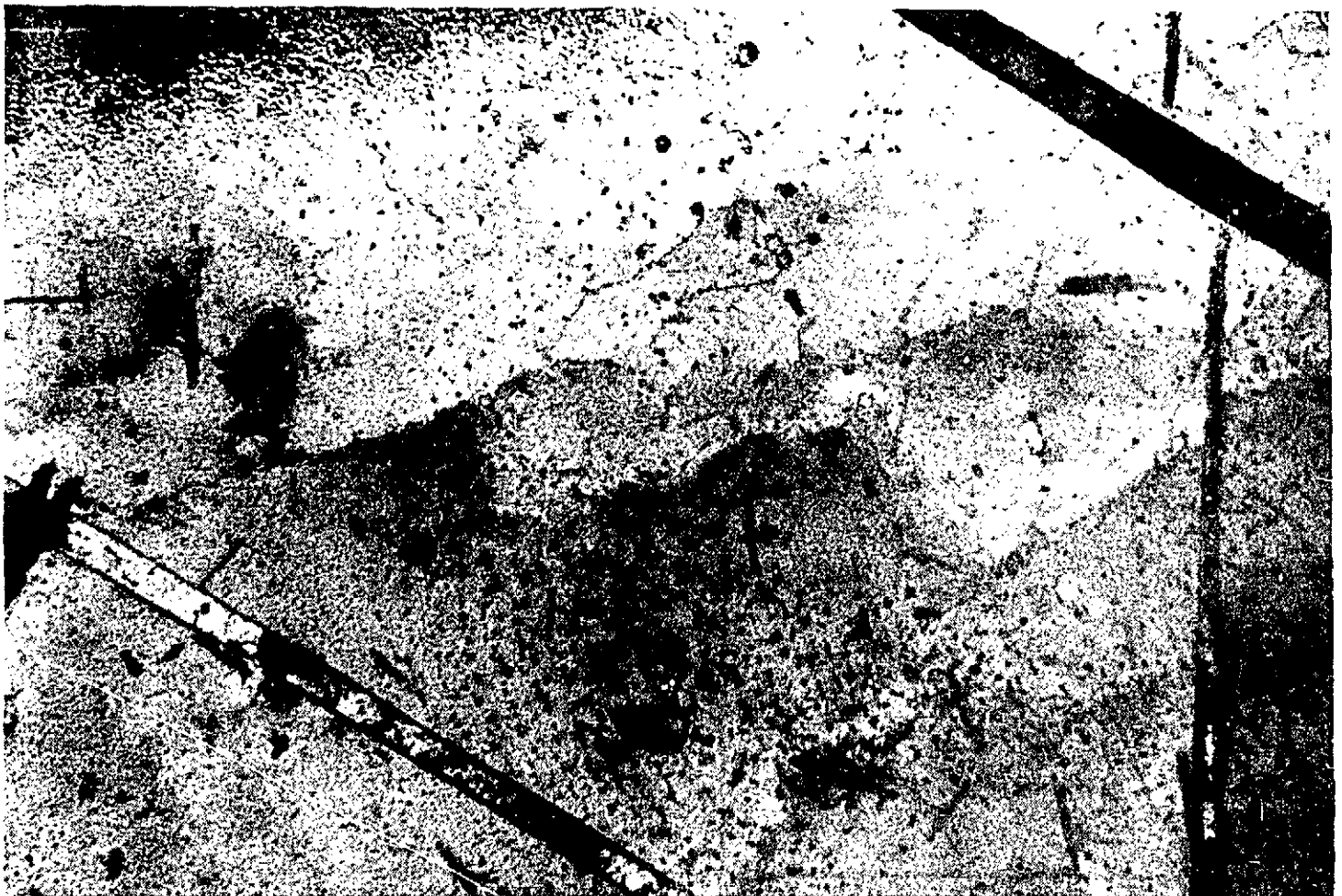
FIG. 17



× 40000

SICRAL F1-A- 850 °C 15mn → 442 °C 4mn → Tr EAU

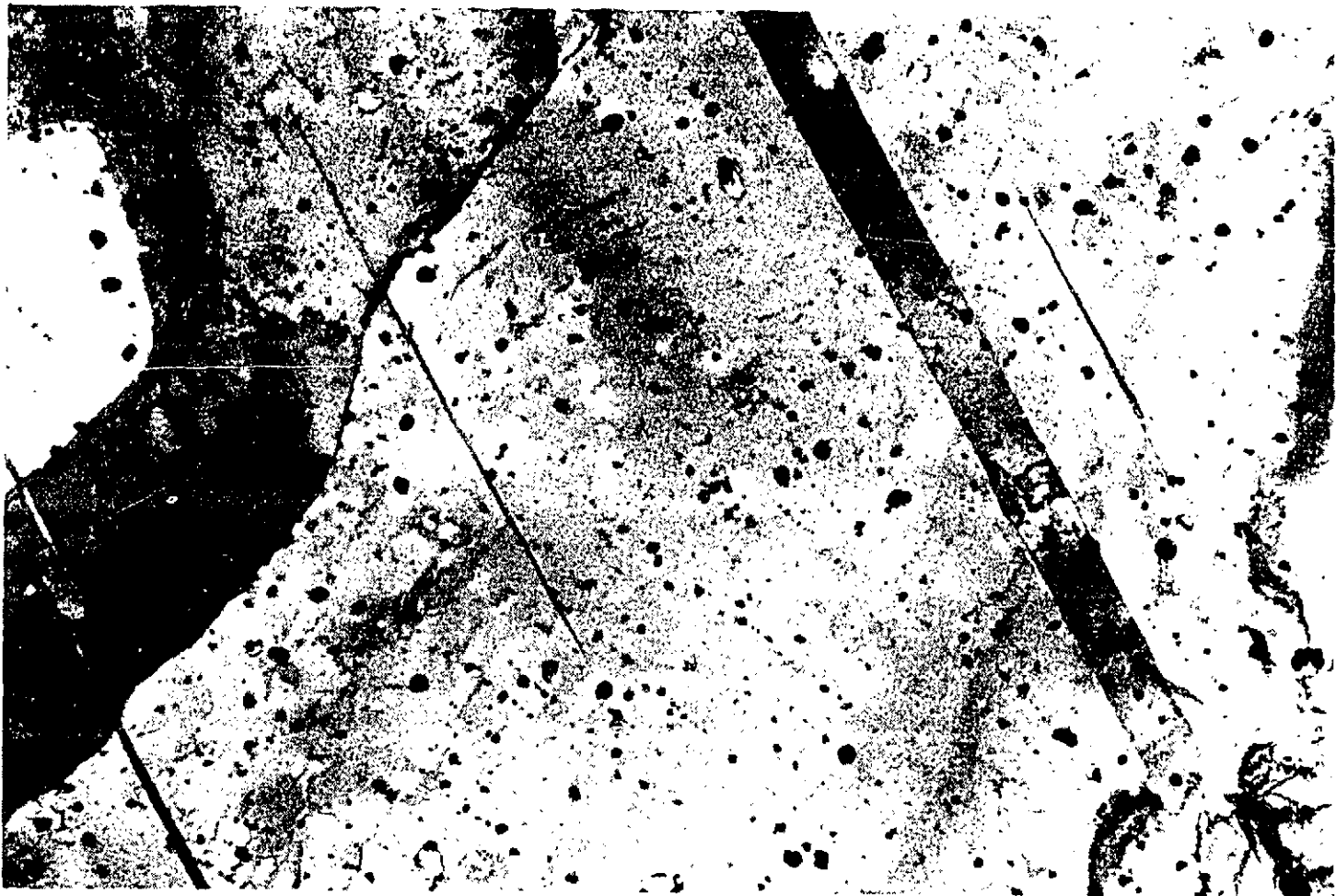
FIG. 18



× 20000

SICRAL F1-A- 850 °C 15mn → 511 °C 4mn → Tr EAU

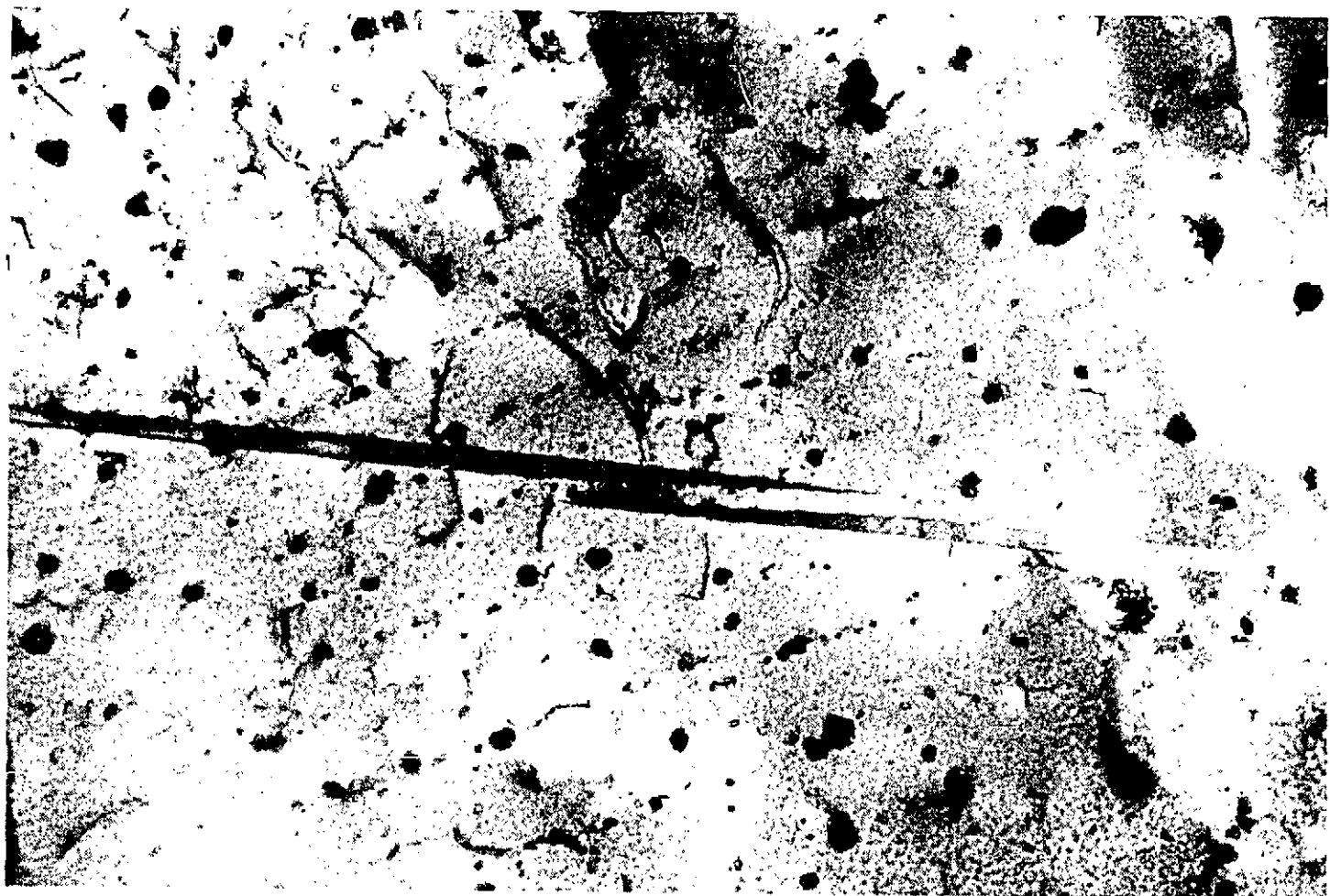
FIG. 19



x 20.000

SICRAL F1-A- 850 °C 15mn → 550 °C 4 mn → Tr EAU

FIG. 20



x 40.000

SICRAL F1-A- 850 °C 15mn → 550 °C 4 mn → Tr EAU

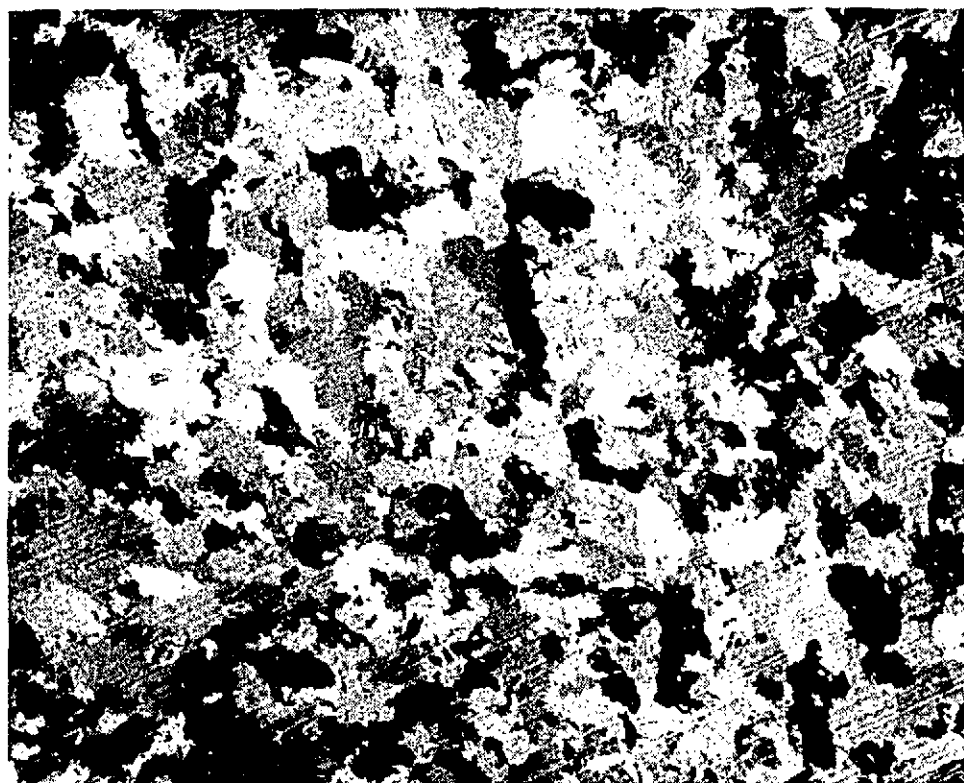
FIG. 21



a)

L. P.

x 50



b)

L. P.

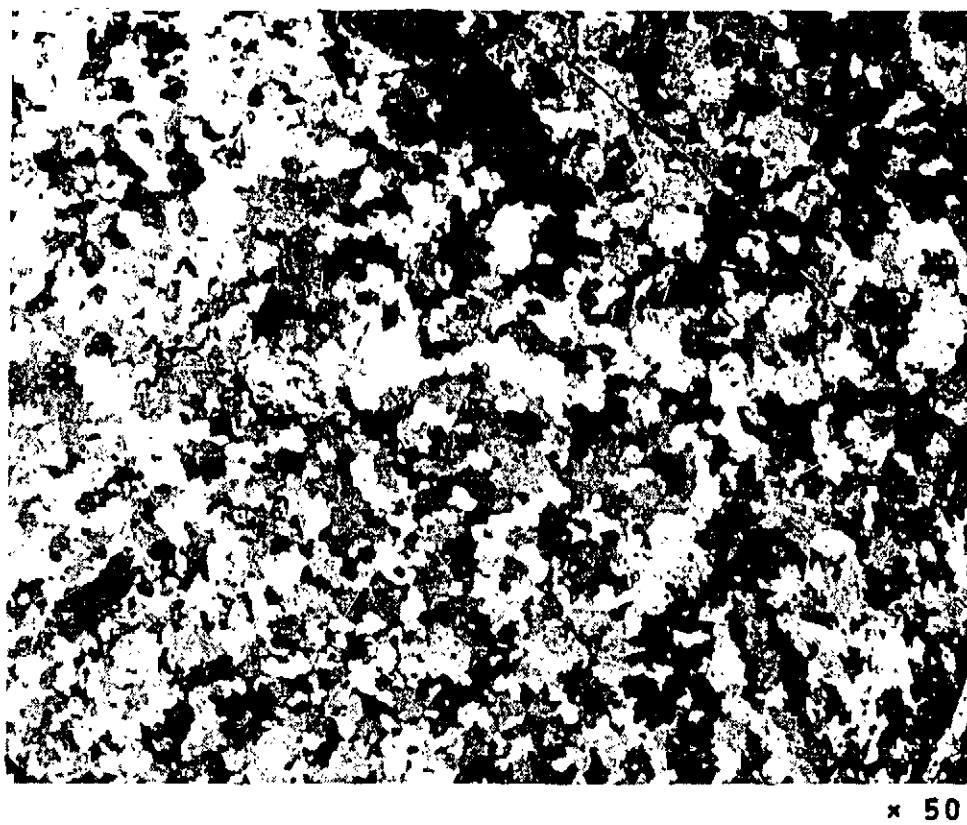
x 50

SICRAL F 1

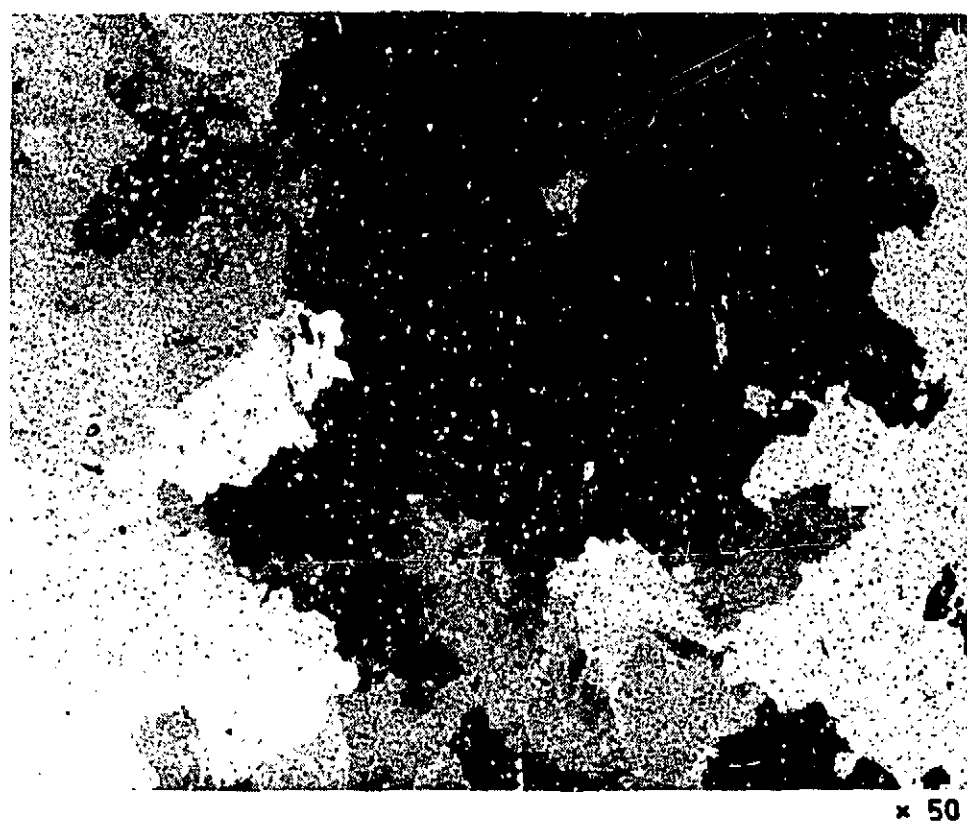
A - STRUCTURES OBTENUES APRES TREMPERIE ISOTHERME A 0 °C (EN HAUT)

ET A 5 °C < T < 430 °C (EN BAS)

FIG. 22



a)



b)

SICRAL F 1

A - STRUCTURES OBTENUES PAR TREMPE ISOTHERME A 450 °C (EN HAUT)
ET A 638 °C (EN BAS)

FIG. 23

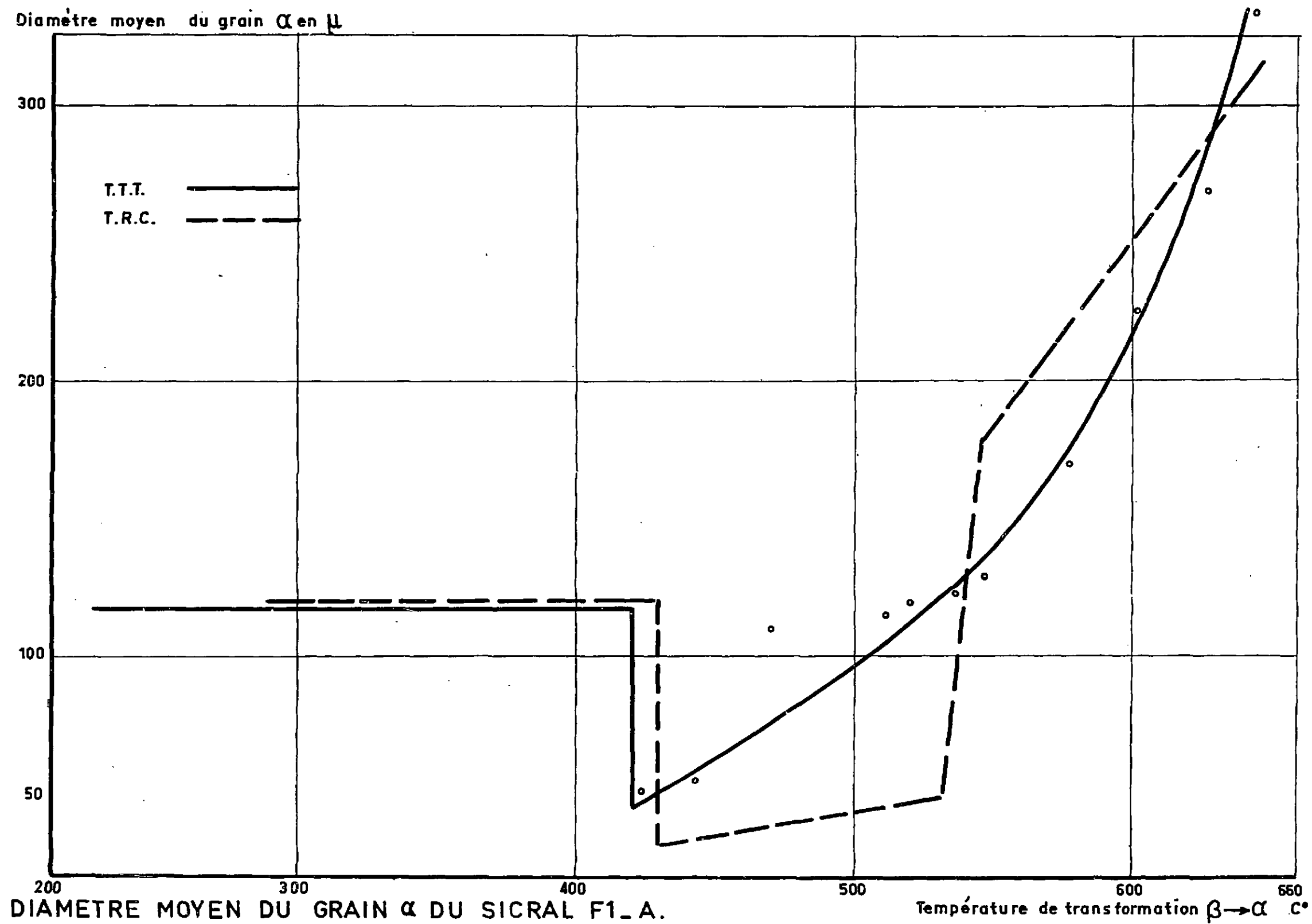


FIG.24

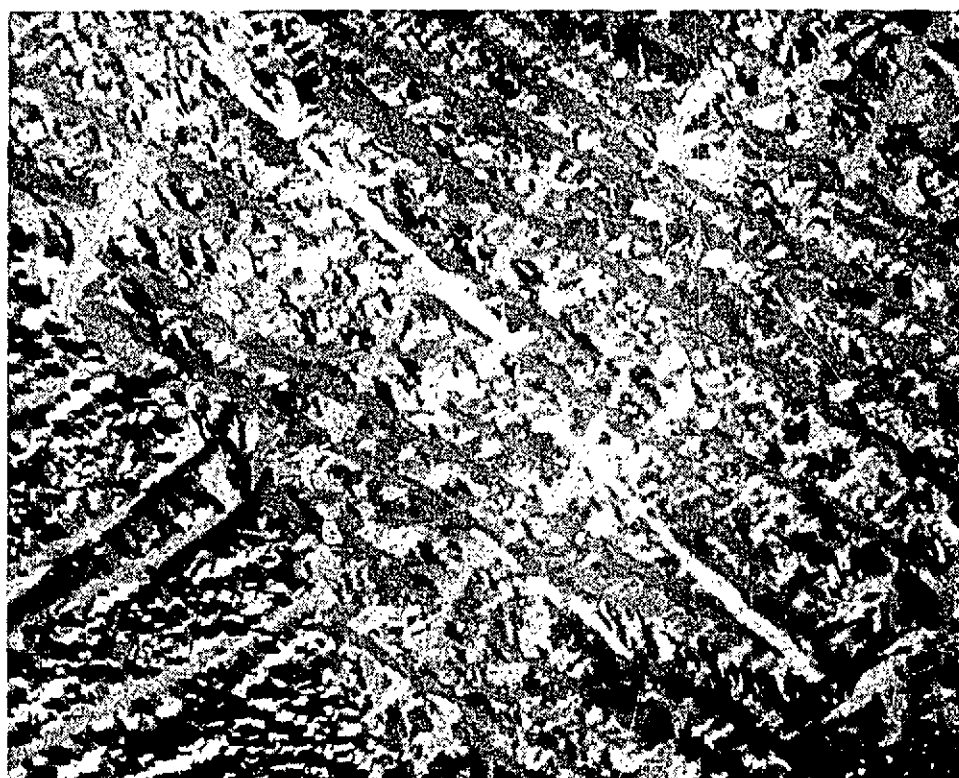


x 150

SICRAL F 1

A - STRUCTURE MARTENSITIQUE OBTENUE PAR TREMPE ISOTHERME A 0 °C

FIG. 25

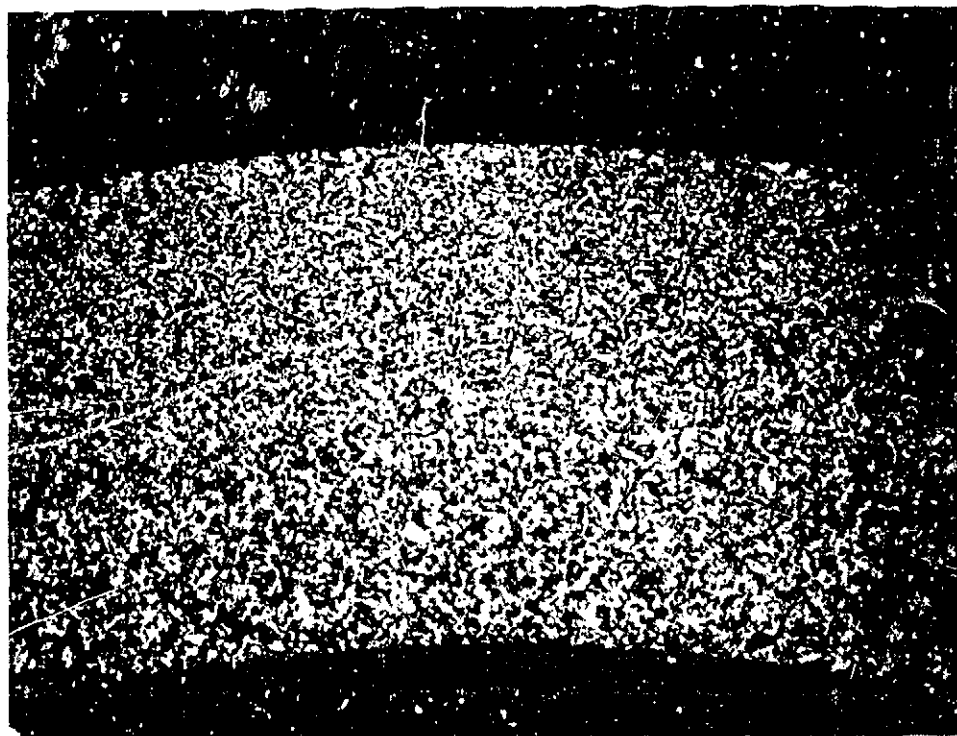


x 450

SICRAL F 1

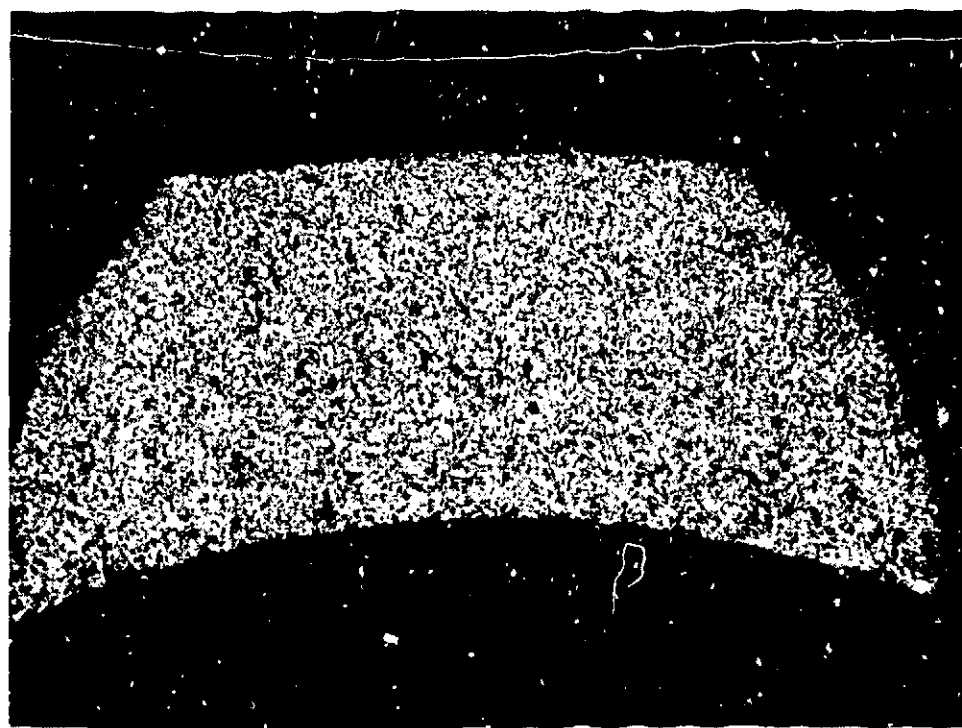
A - MEME STRUCTURE QUE CI-DESSUS, A PLUS FORT GROSSISSEMENT

FIG. 26



SECTION DE TUBE 77-95 mm MONTRANT LE GRADIENT DE GRAINS α

FIG. 27



SECTION DE TUBE 54 - 70 mm

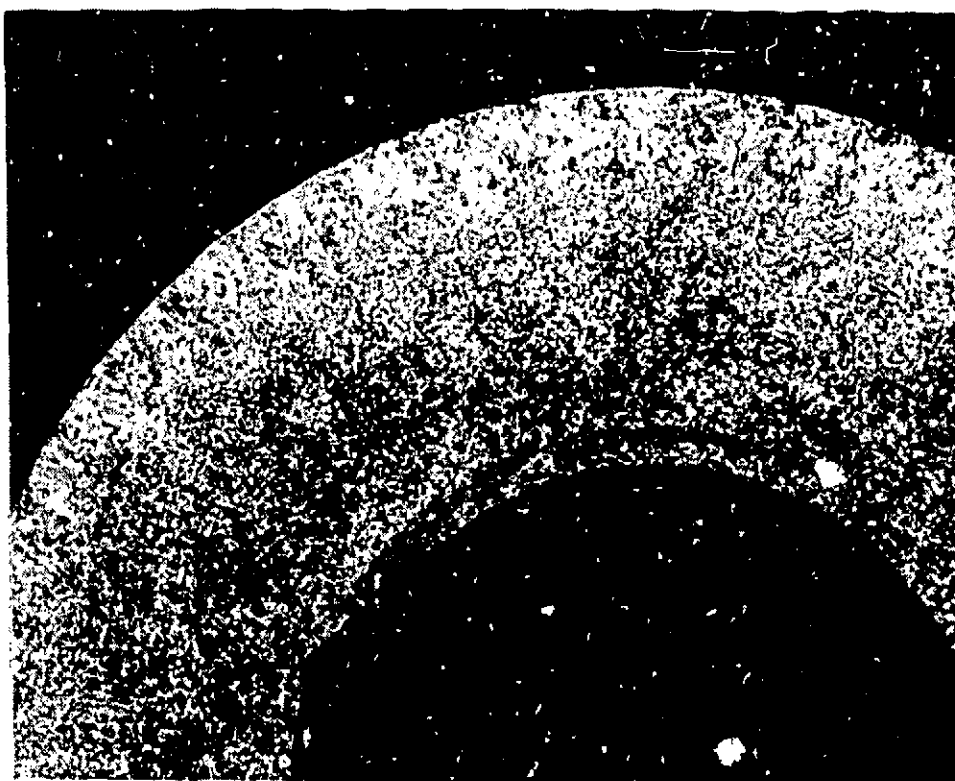
FIG. 28



x 5

SECTION D'UN TUBE EL 3 Ø 15 - Ø 29,5 EN SICRAL F 1

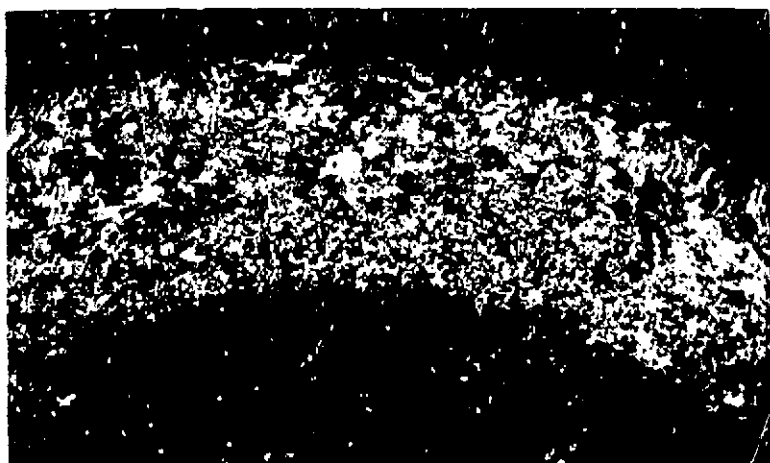
FIG. 29



x 5

SECTION D'UN TUBE EL 3 Ø 15 - Ø 29,5
MONTRANT UNE COURONNE MARTENSITIQUE EXTERNE

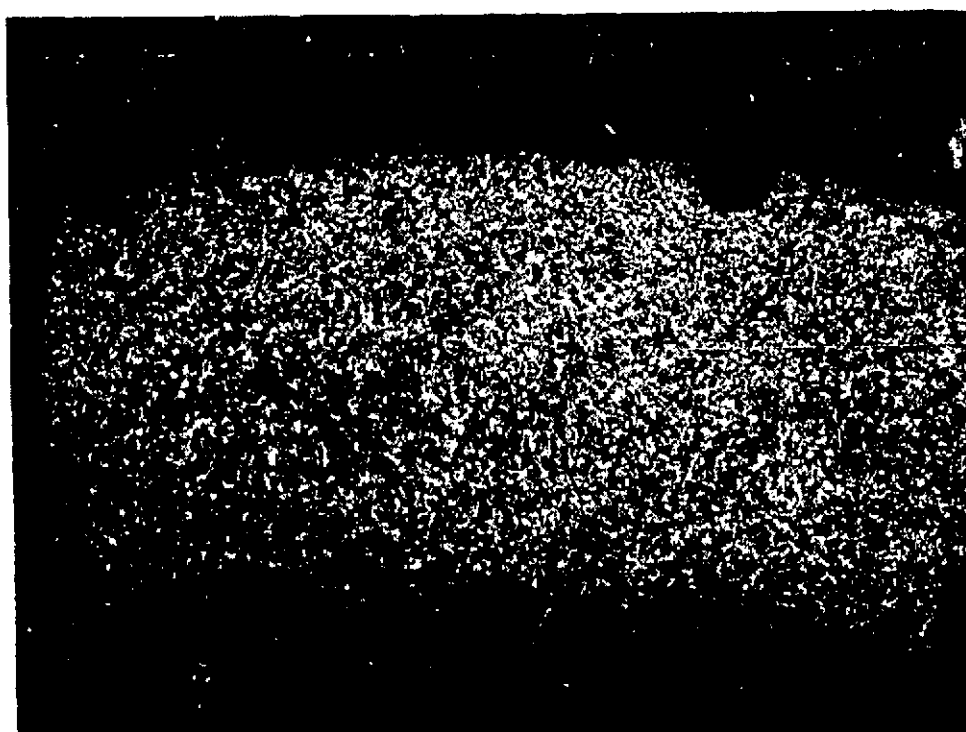
FIG. 30



x 5

MACROGRAPHIE DE LA SECTION D'UN TUBE 25-35
MONTRANT LA ZONE MARTENSITIQUE

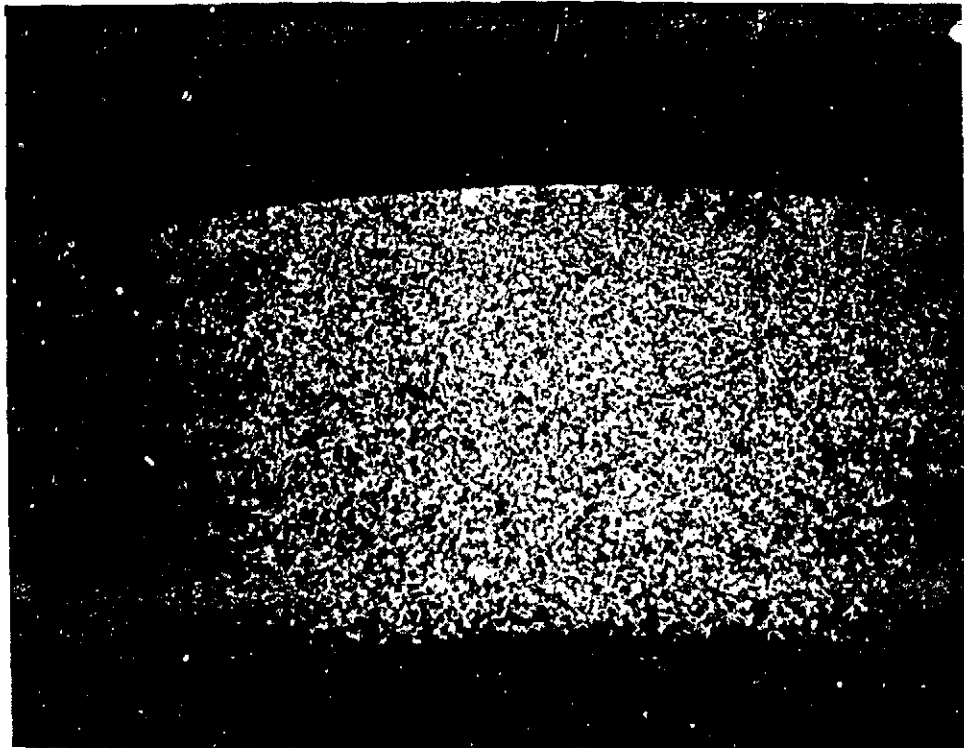
FIG. 31



x 5

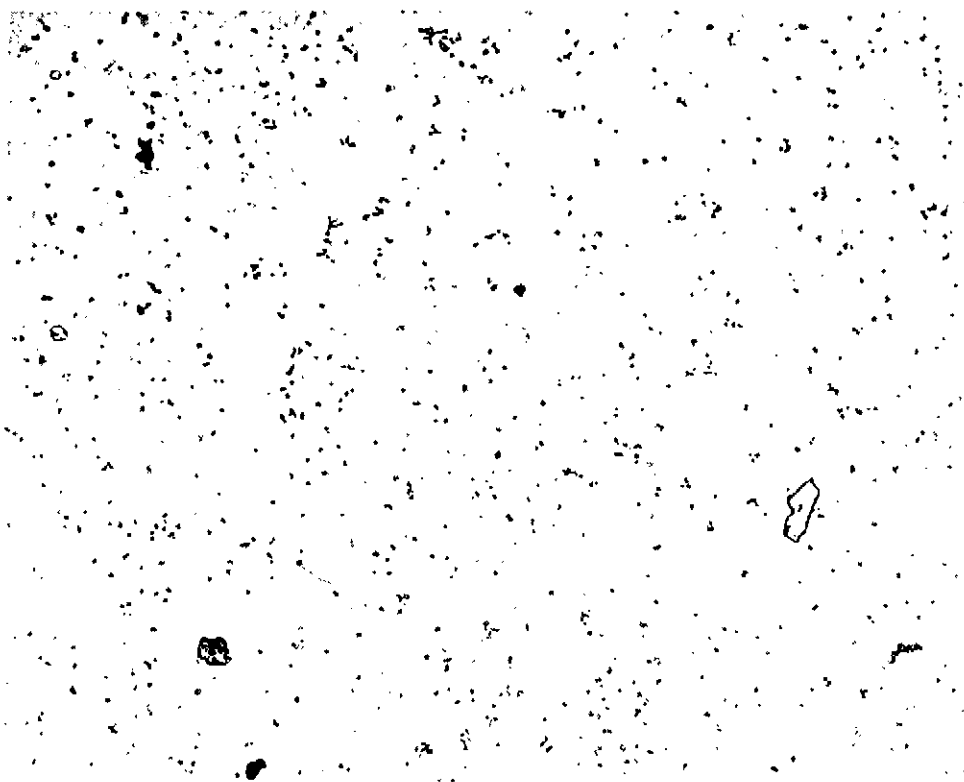
MACROGRAPHIE D'UN TUBE 77-95 TREMPÉ PAR DOUCHE
EXTERNE ET INTERNE (COMMUNIQUE PAR C.E.R.C.A.)

FIG. 32



MACROGRAPHIE D'UN TUBE 77-95 APRES TREMPER, ISSU D'UNE COULEE CENTRIFUGE (COMMUNIQUE PAR LA S.I.C.N.)

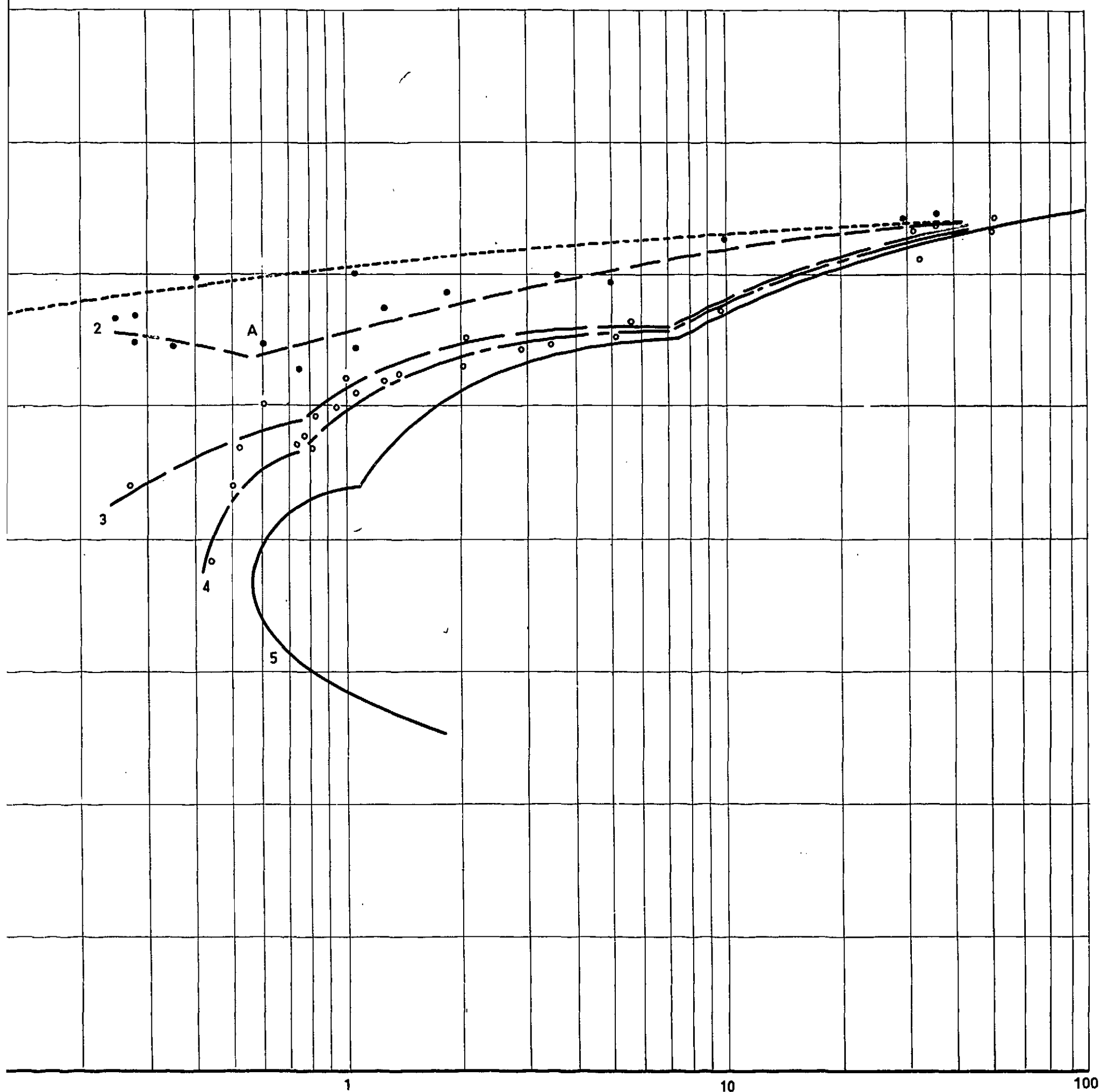
FIG. 33



x 150

REPARTITION DES CARBURES DANS LE TUBE COULE PAR CENTRIFUGATION REPRESENTE CI-DESSUS

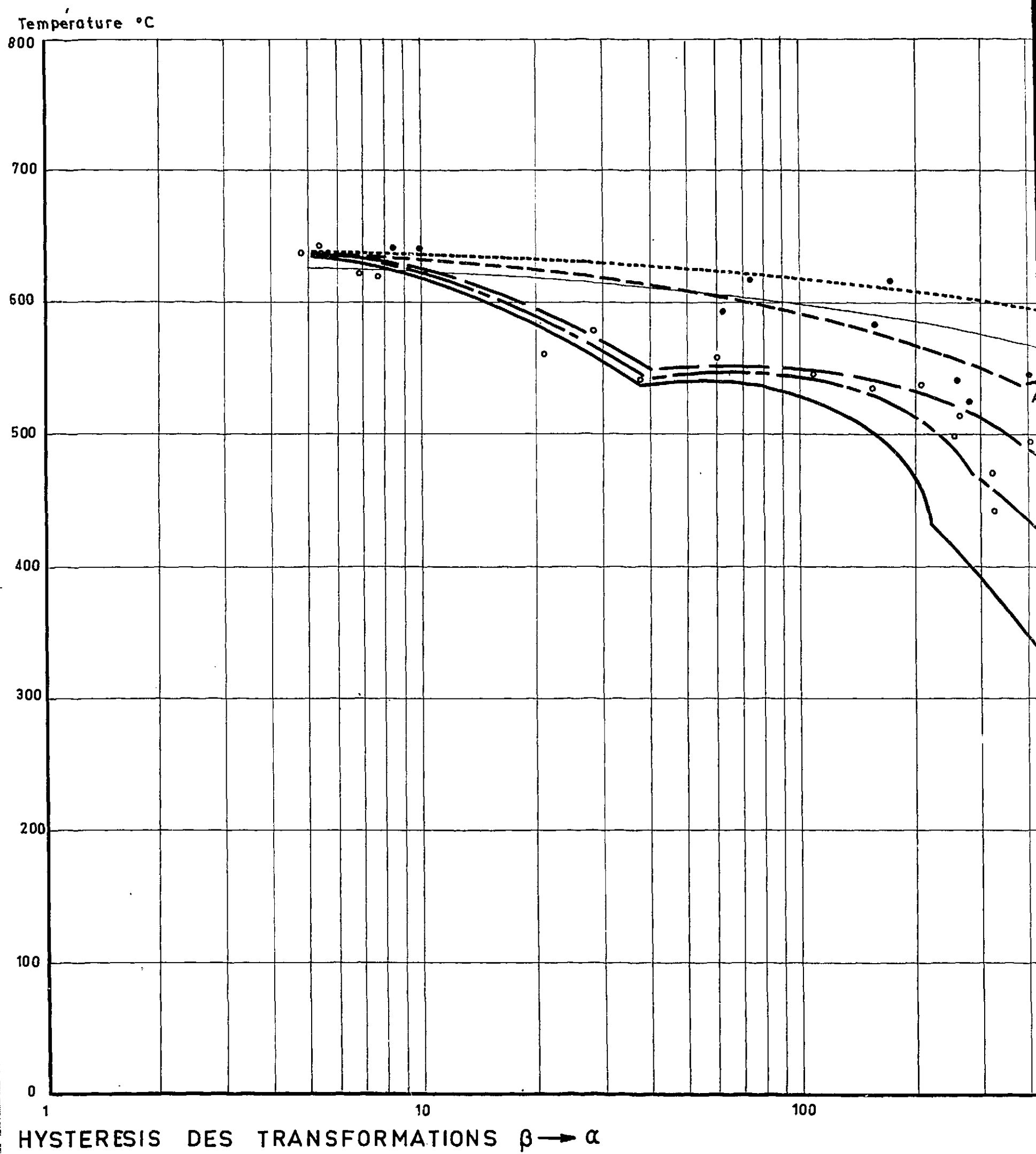
FIG. 34



LIAGES U PUR , U Fe , U Al , SICRAL F1

Temps en secondes

FIG.35



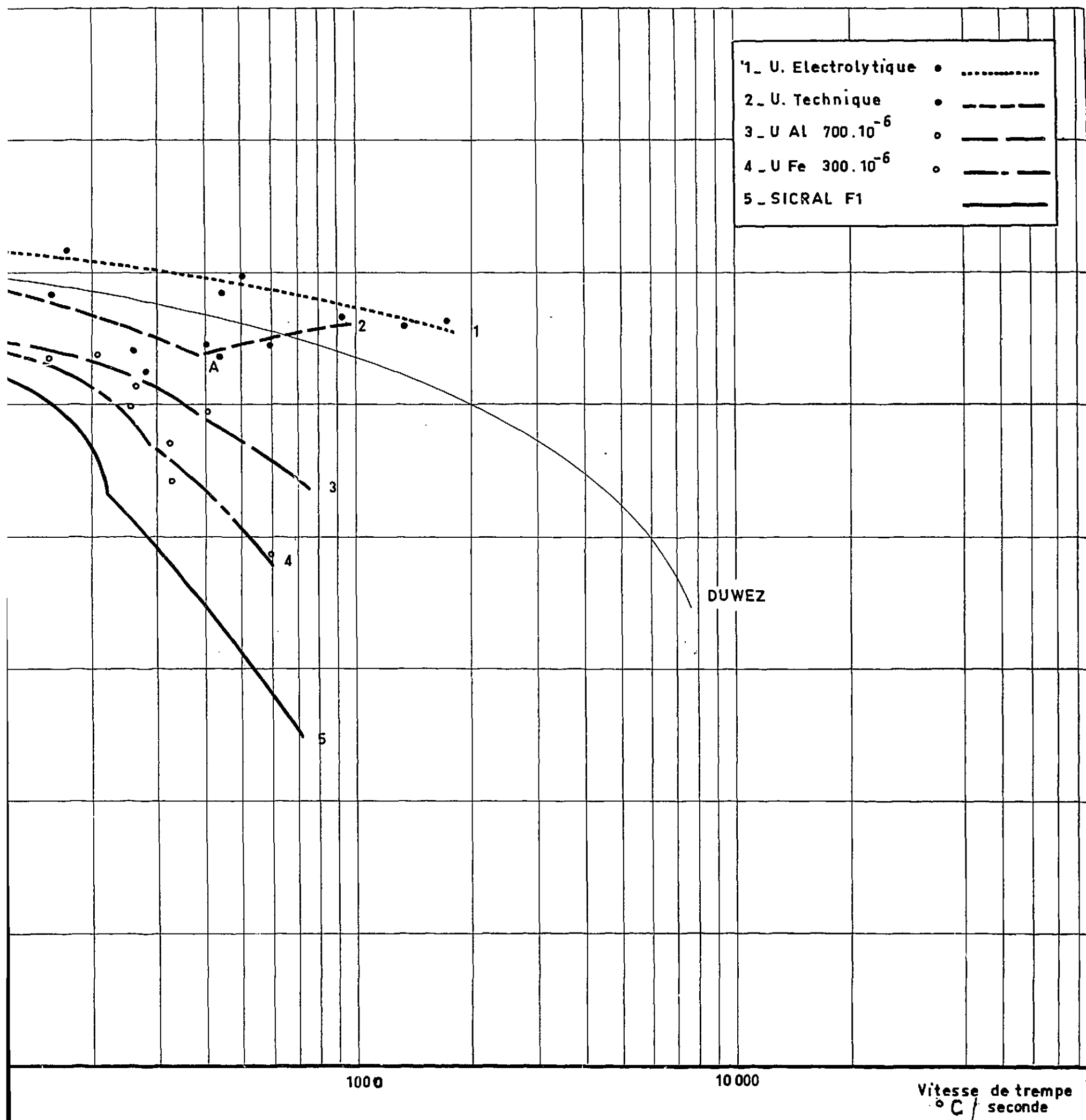
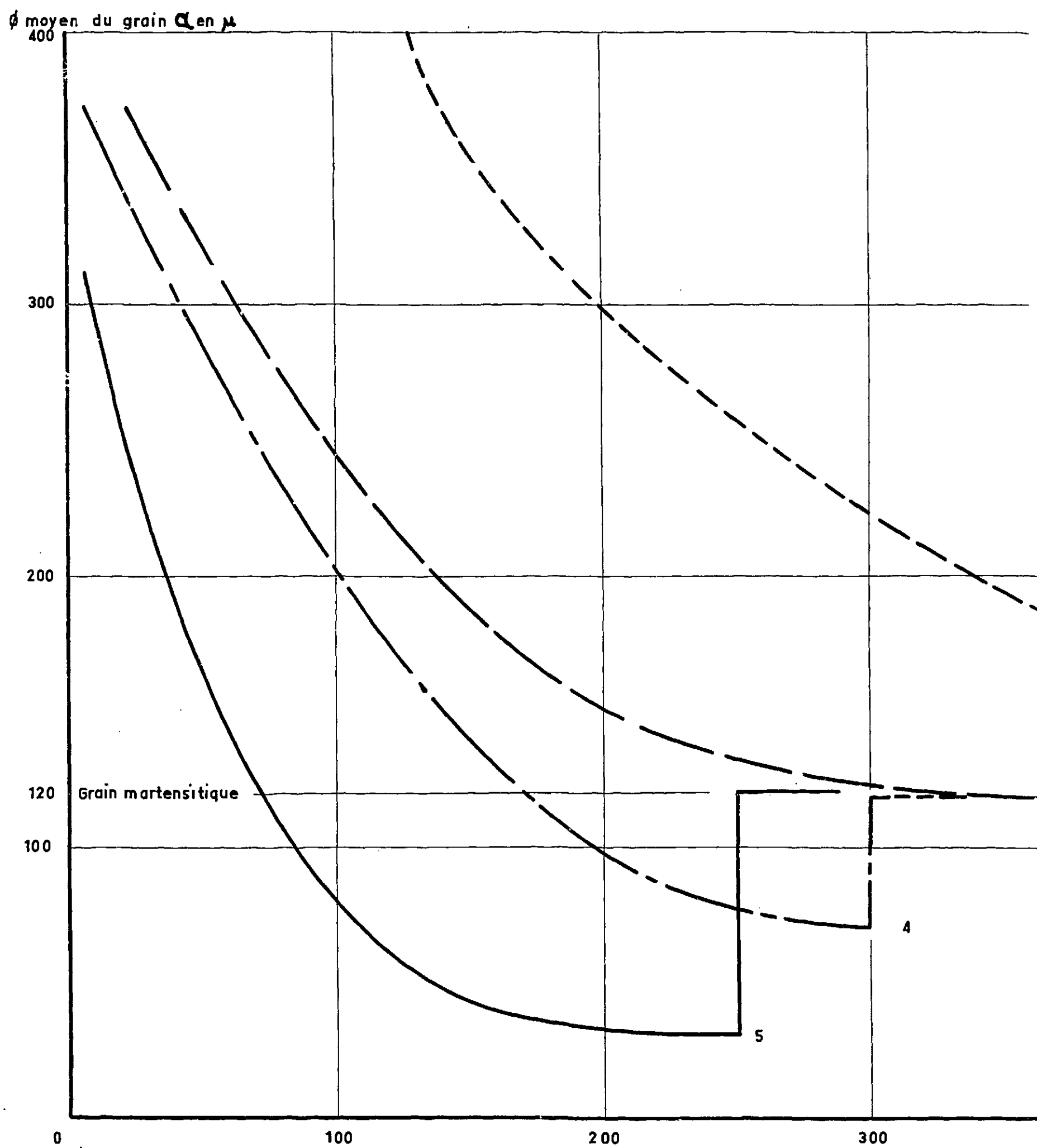
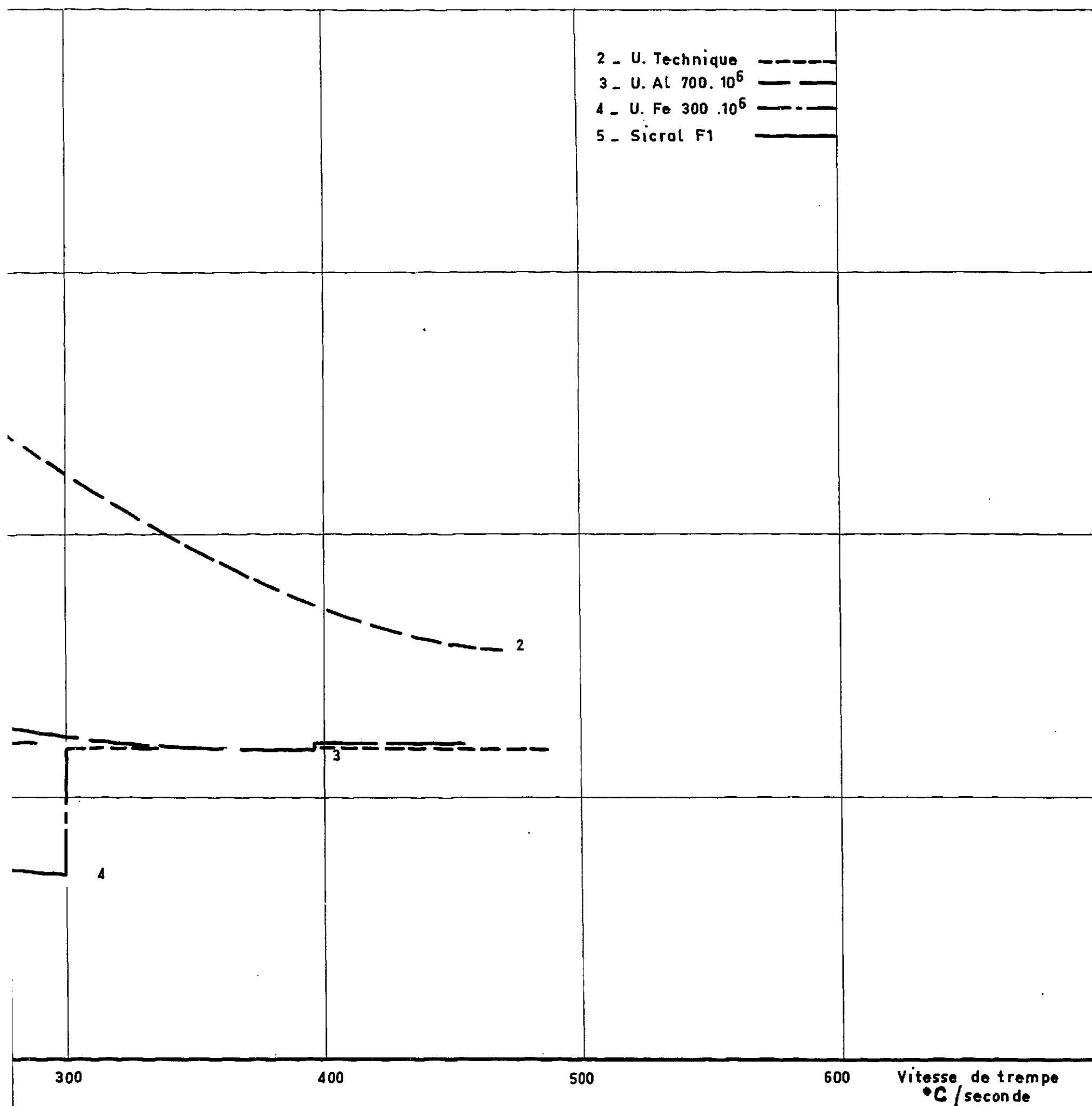


FIG. 36



INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT SUR LA TAILLE DU GRAIN



TAILLE DU GRAIN α APRES TREMPÉ.

FIG.37

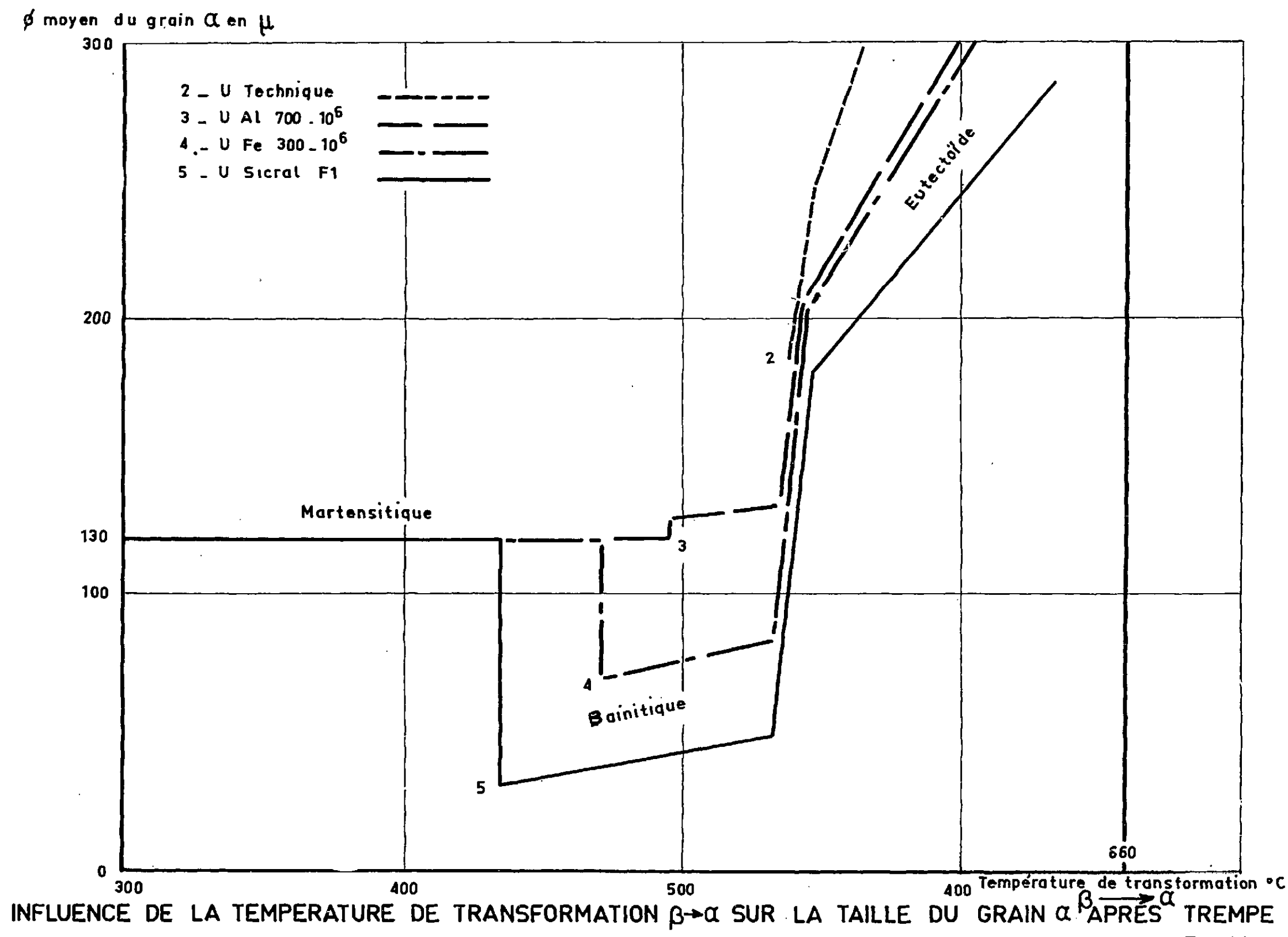
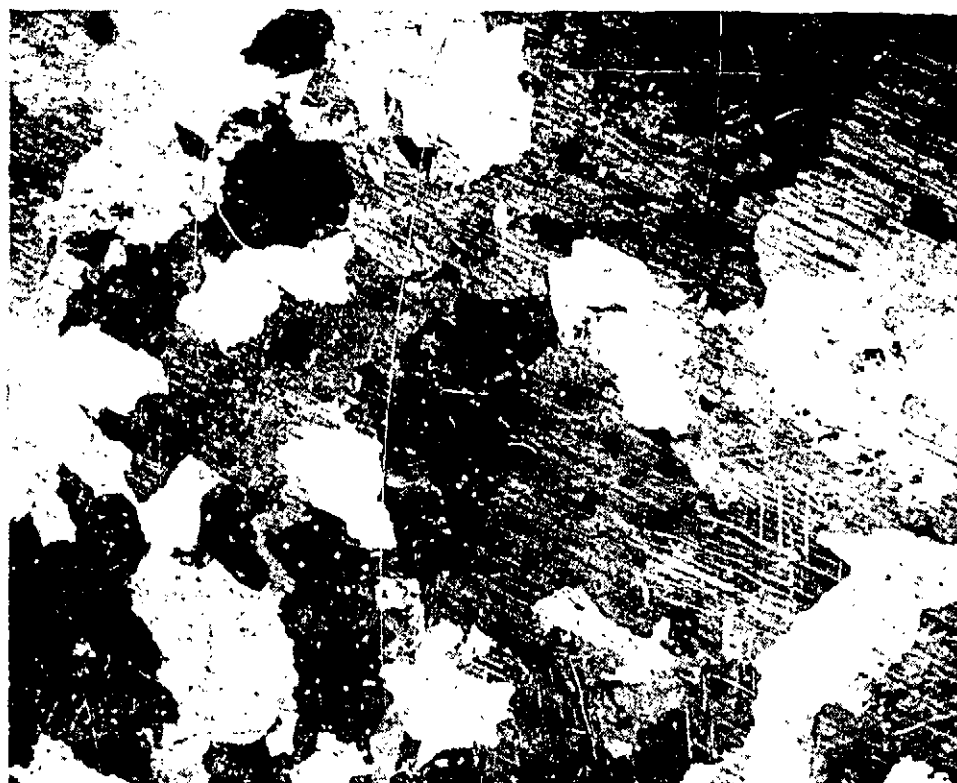
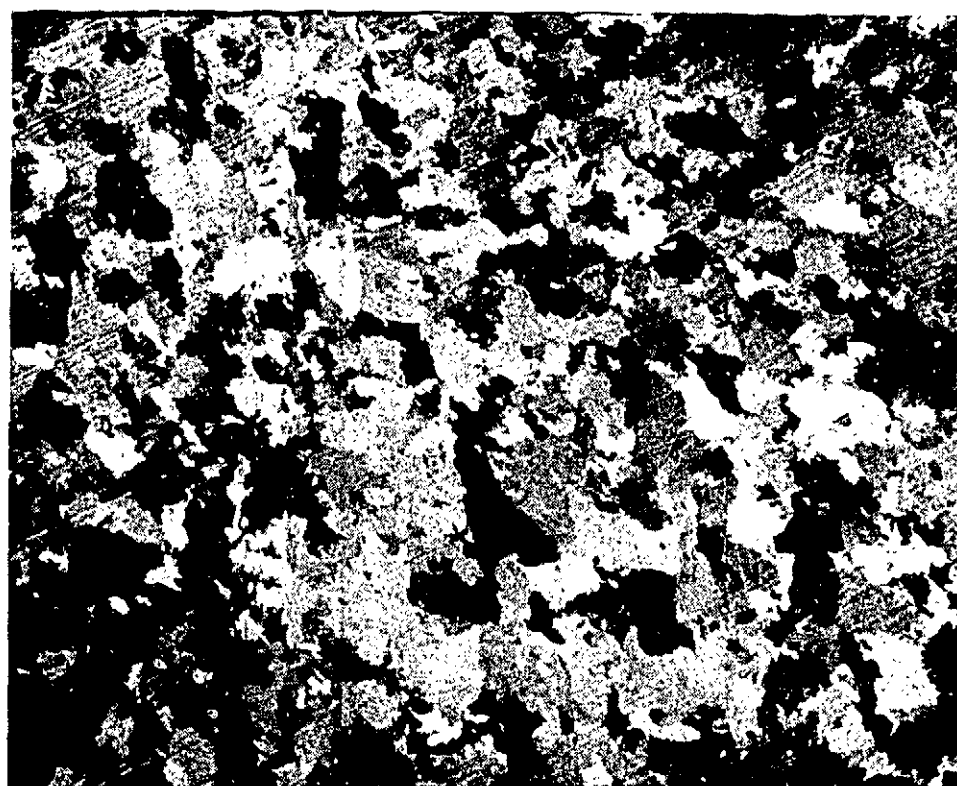


FIG. 38



x 50

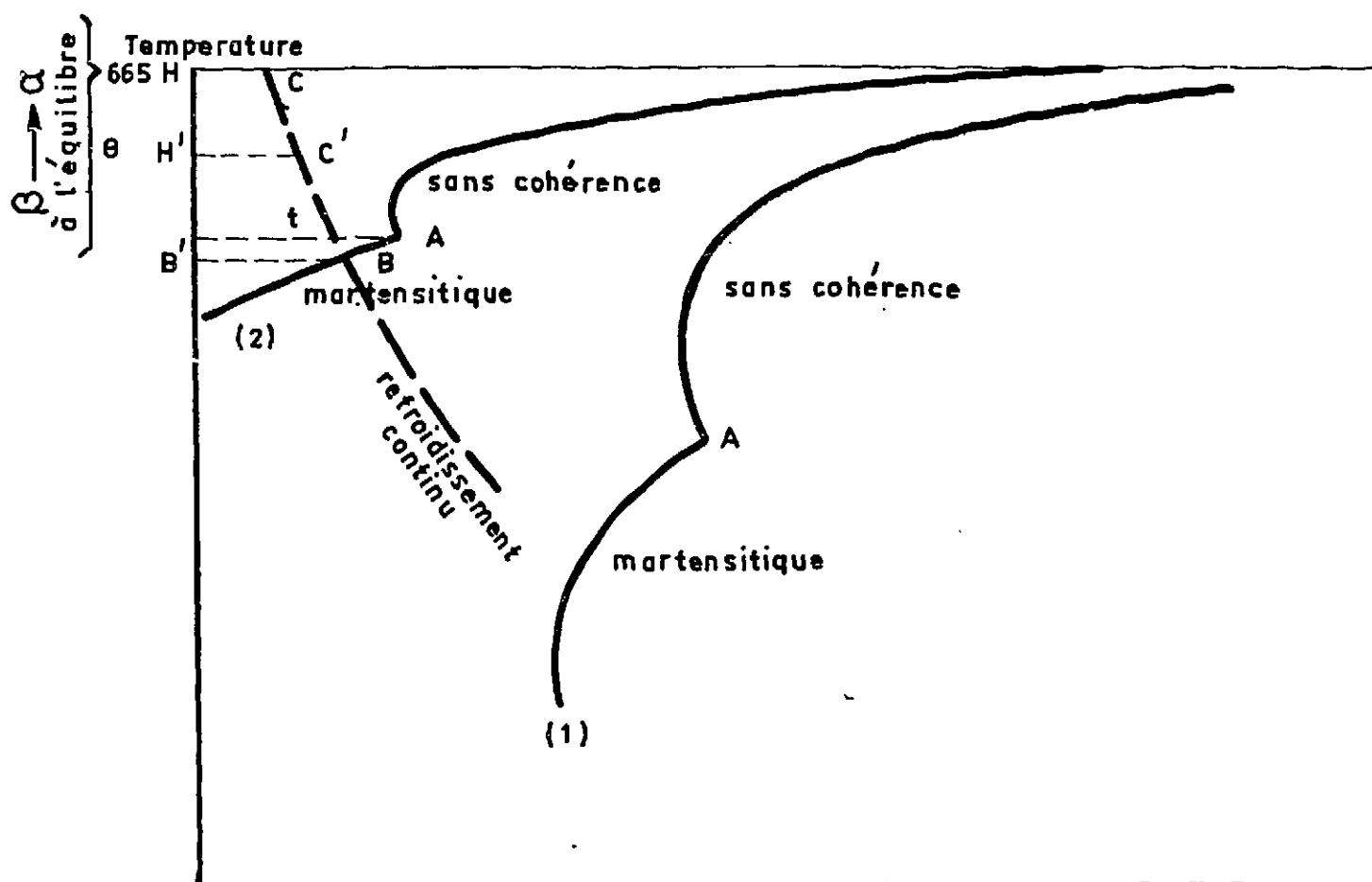
U TECHNIQUE
GRAIN α OBTENU AVEC CETTE NUANCE POUR UNE VITESSE DE 400 °C/s
FIG. 39



x 50

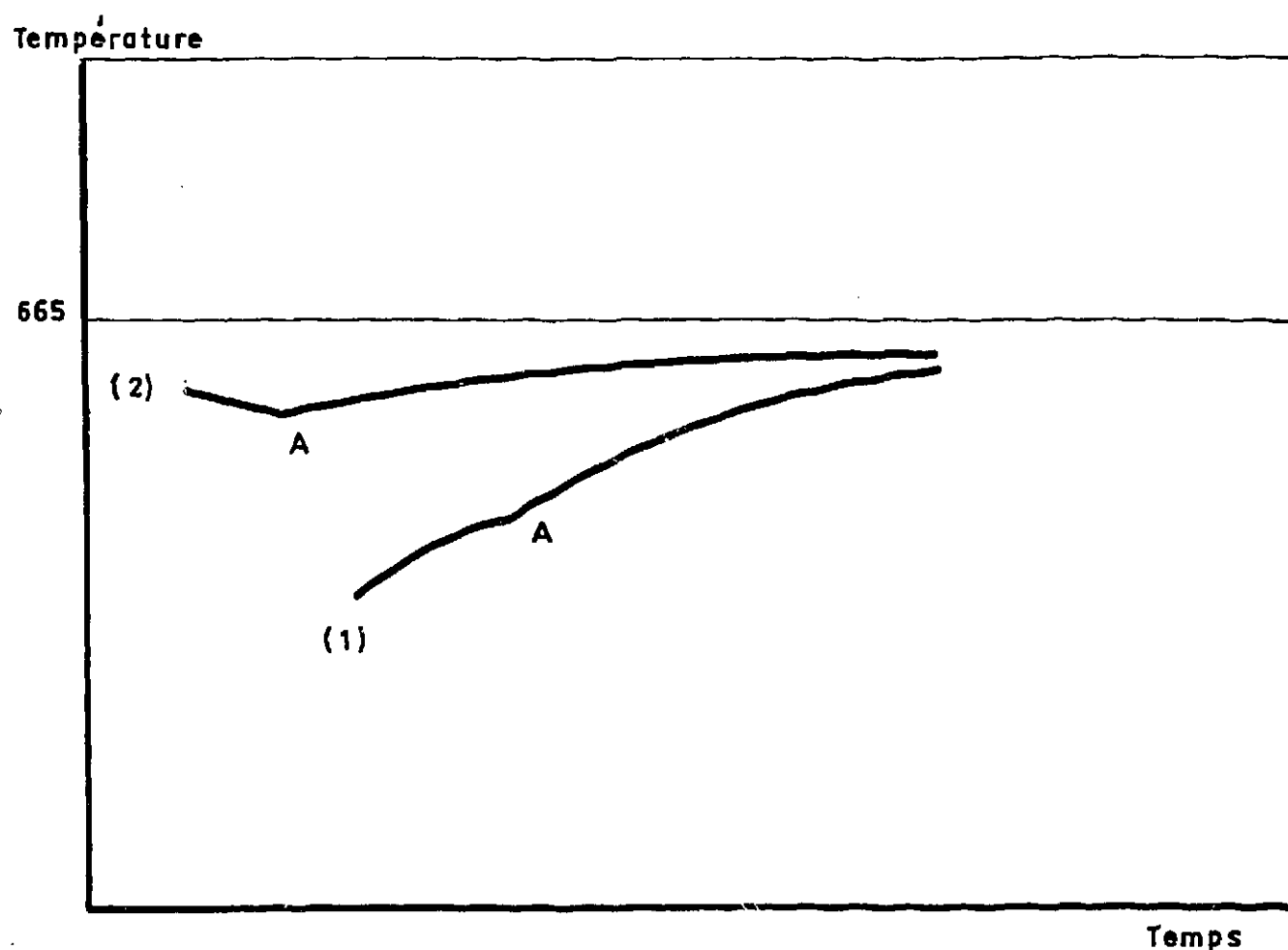
U TECHNIQUE
STRUCTURE MARTENSITIQUE OBTENUE AU-DELA DE 400 °C/s

FIG. 40



COURBES T.T.T. D'UN ALLIAGE D'URANIUM (1) ET D'UN URANIUM TRES PEU CHARGE (2).

FIG. 41



COURBES T.R.C. POUVANT CORRESPONDRE AUX COURBES T.T.T. (1) ET (2) CI-DESSUS

FIG. 42



× 50

U - ELECTROLYTIQUE REFROIDI A 5 °C /s

FIG. 43



× 50

U - ELECTROLYTIQUE REFROIDI A 1500 °C /s

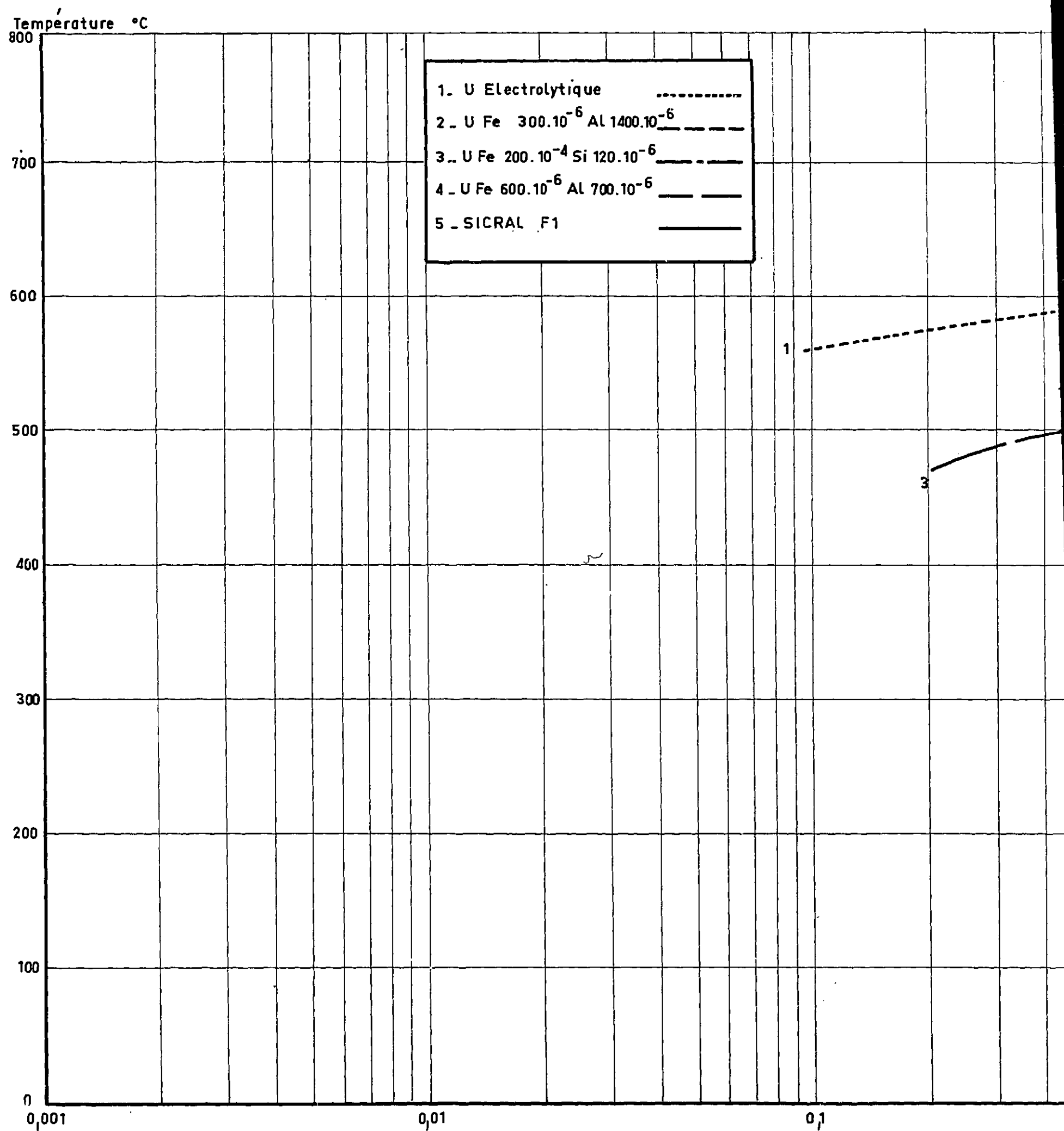
FIG. 44



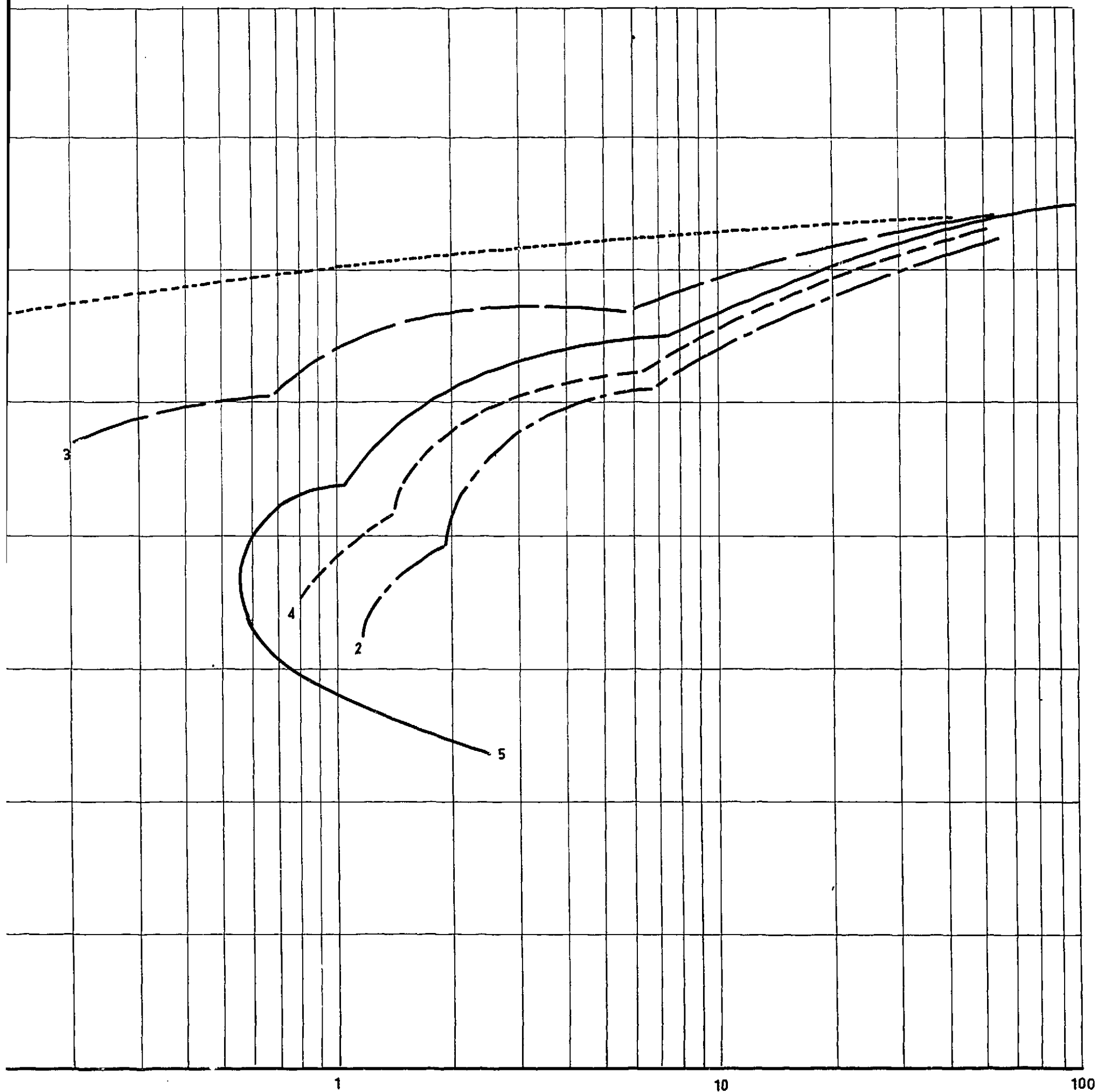
x 50

URANIUM ELECTROLYTIQUE - 850 °C 15 mn → TREMPE A - 10 °C
CLICHE PRIS A QUELQUES MICRONS DE LA SURFACE TREMPEE

FIG. 45



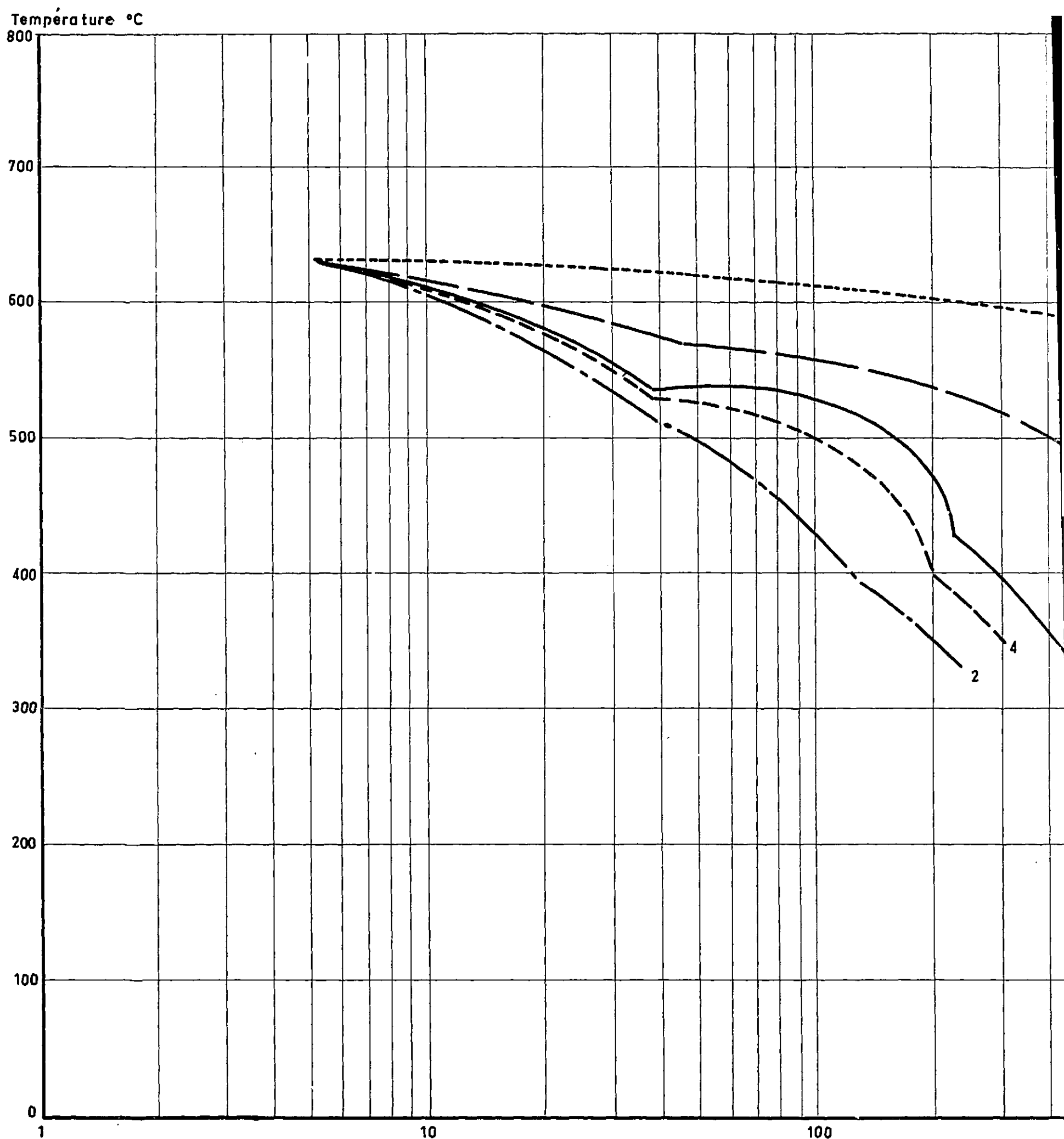
TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ POUR LES ALLIAGES VOISINS DU SICRAL F1.



RAL F1.

Temps en secondes

FIG.46



HYSTERESIS DE LA TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ POUR LES ALLIAGES VOISINS DU

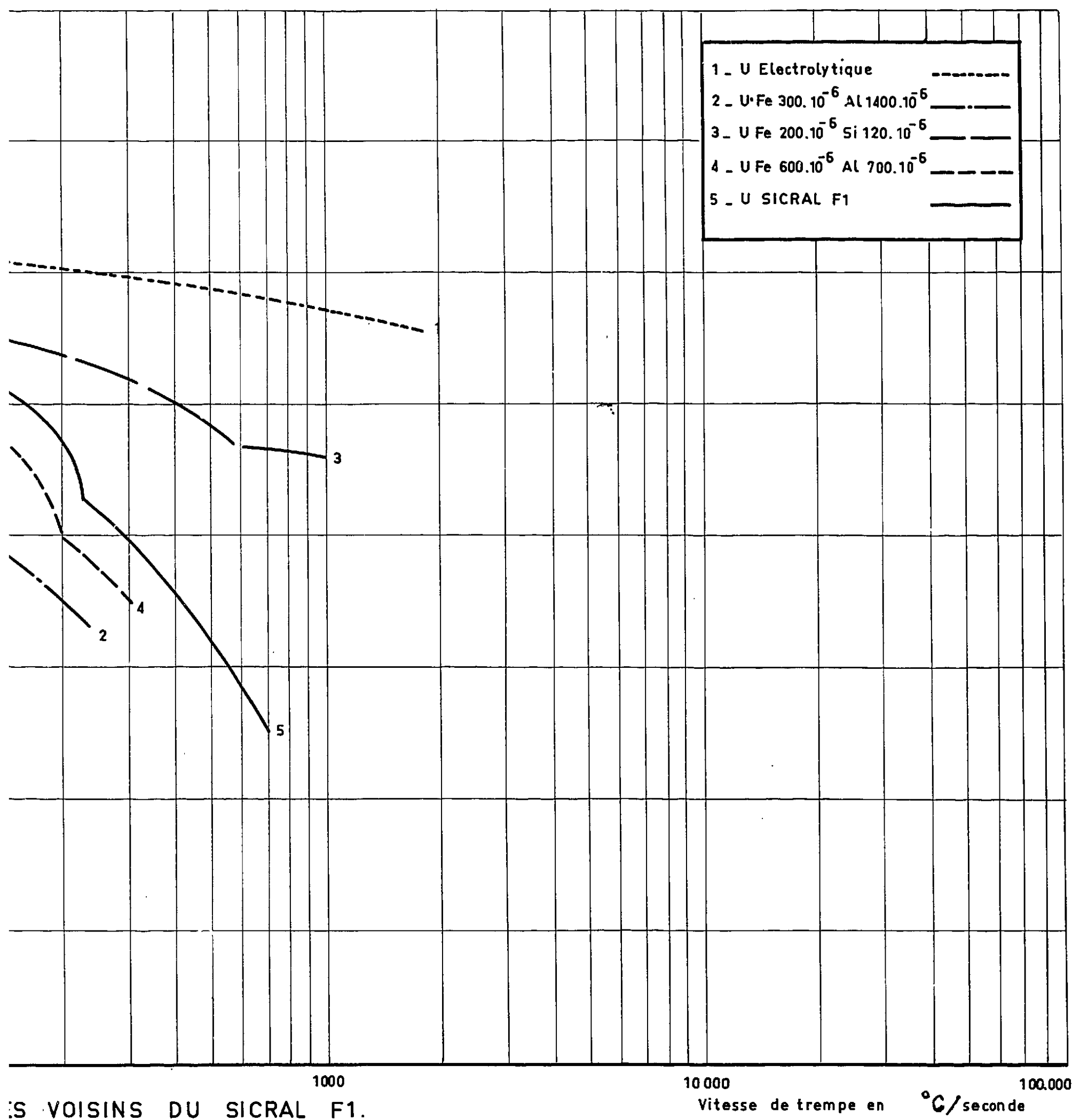
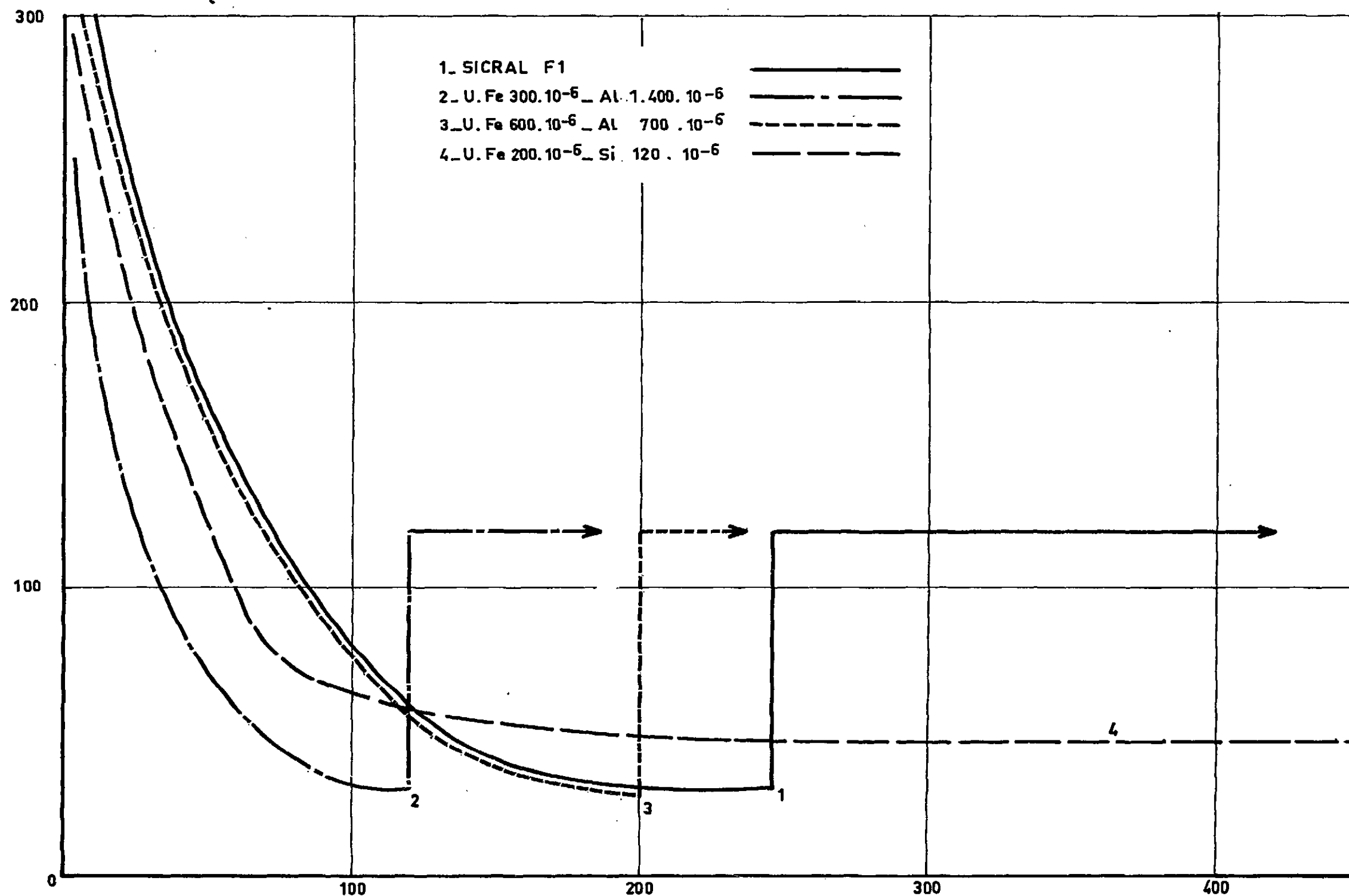


FIG.47

ϕ moyen du grain α en μ

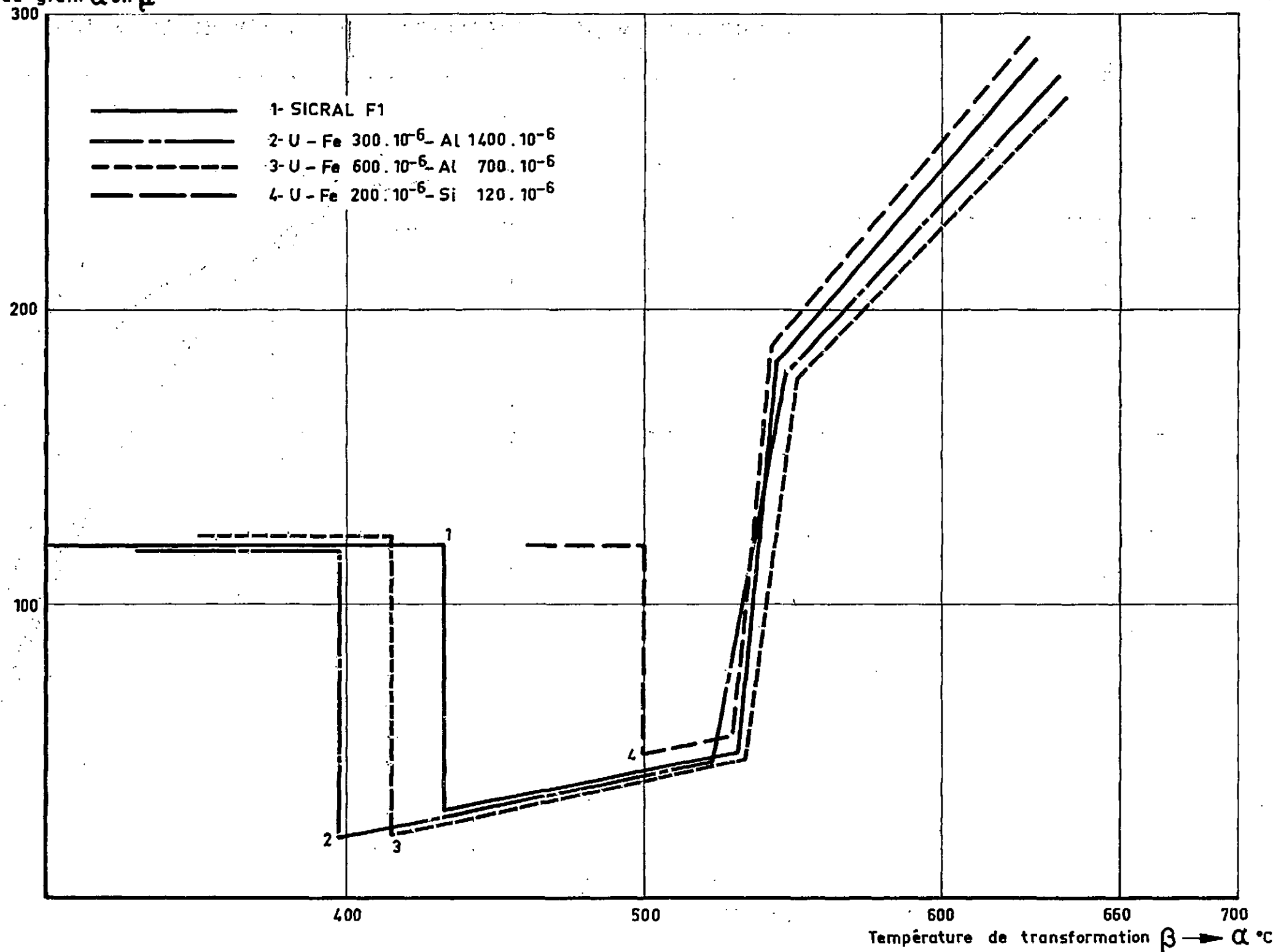


DIAMETRE MOYEN DU GRAIN α DES ALLIAGES VOISINS DU SICRAL F1

Vitesse de trempe
 $^{\circ}\text{C}/\text{seconde}$

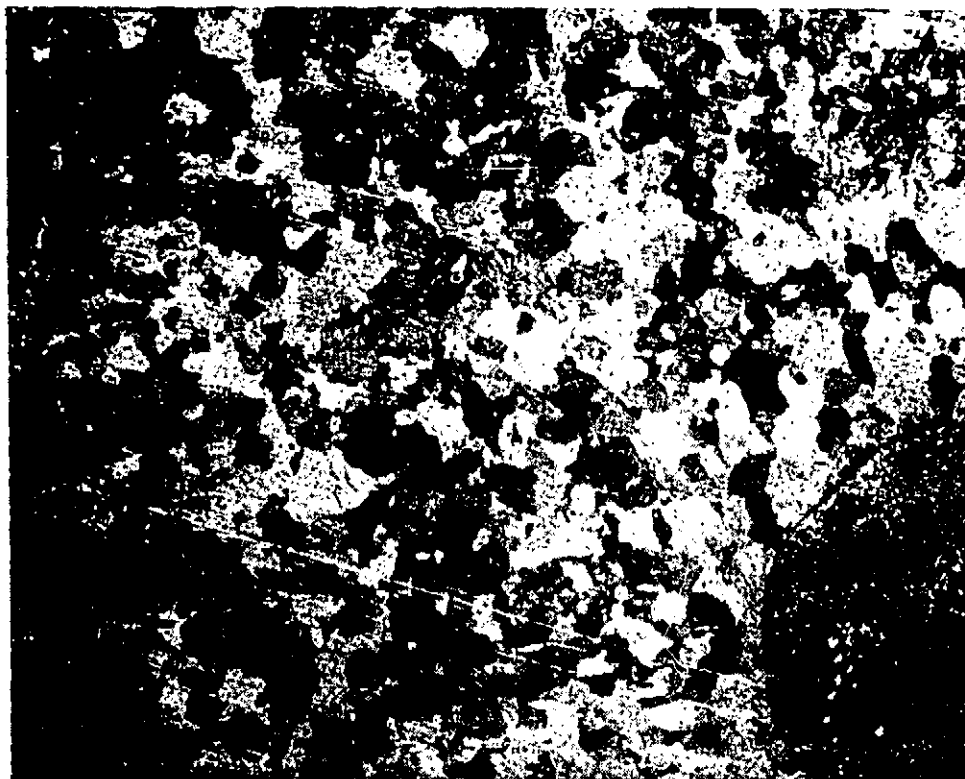
FIG. 48

Ø moyen du grain α en μ



DIAMETRE MOYEN DU GRAIN α DES ALLIAGES VOISINS DU SICRAL F1

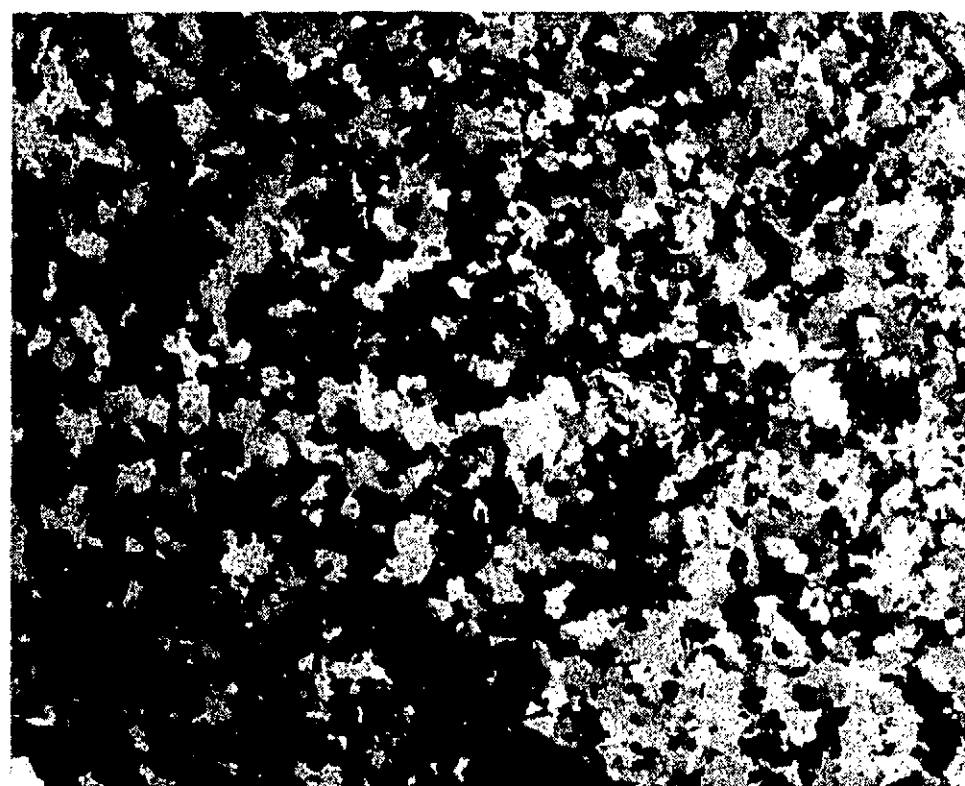
FIG.49



× 50

ALLIAGE U - Fe - Si - STRUCTURE OBTENUE A 56 °C /s

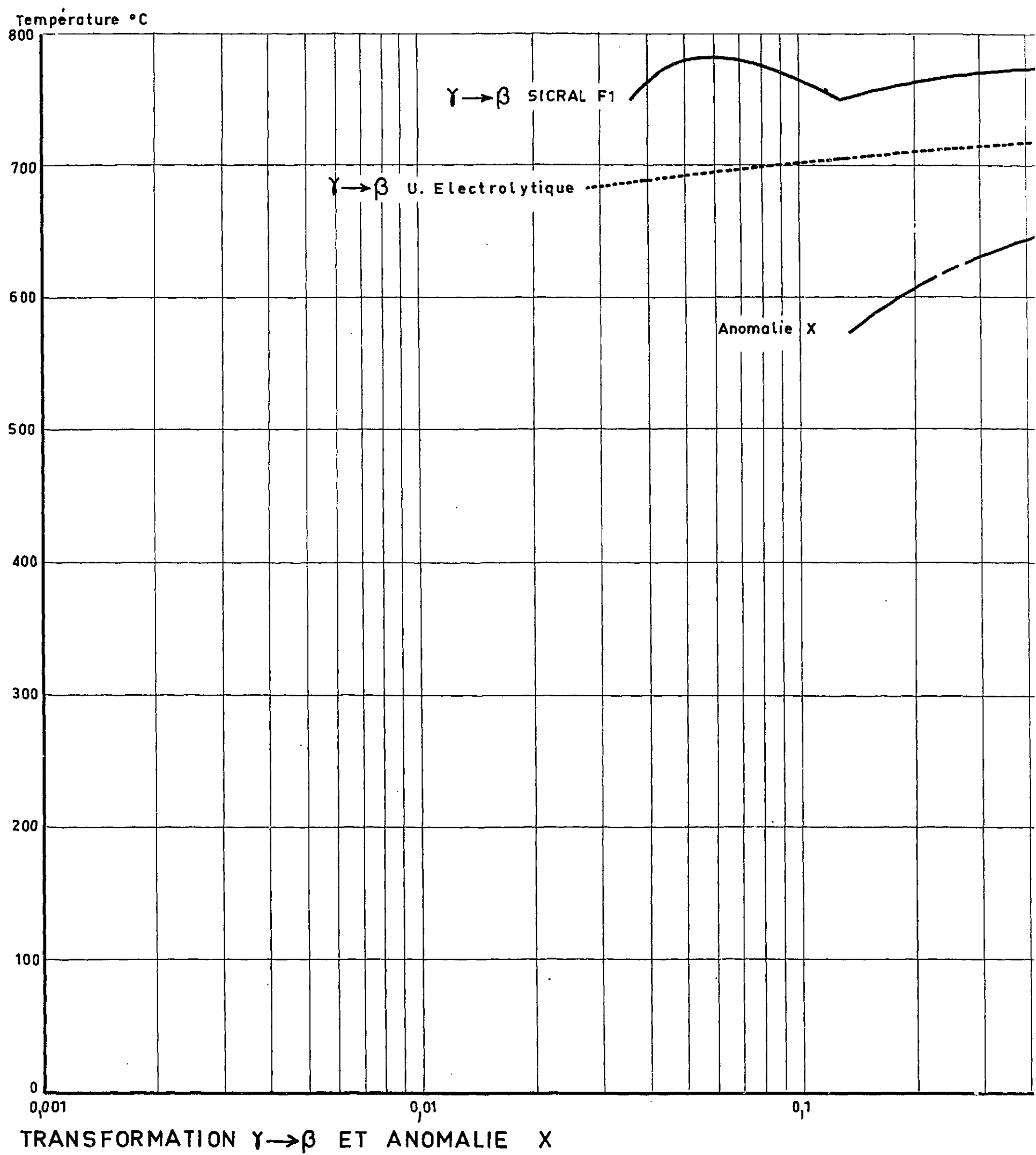
FIG. 50



× 50

ALLIAGE U - Fe - Si - STRUCTURE OBTENUE A 580 °C /s

FIG. 51



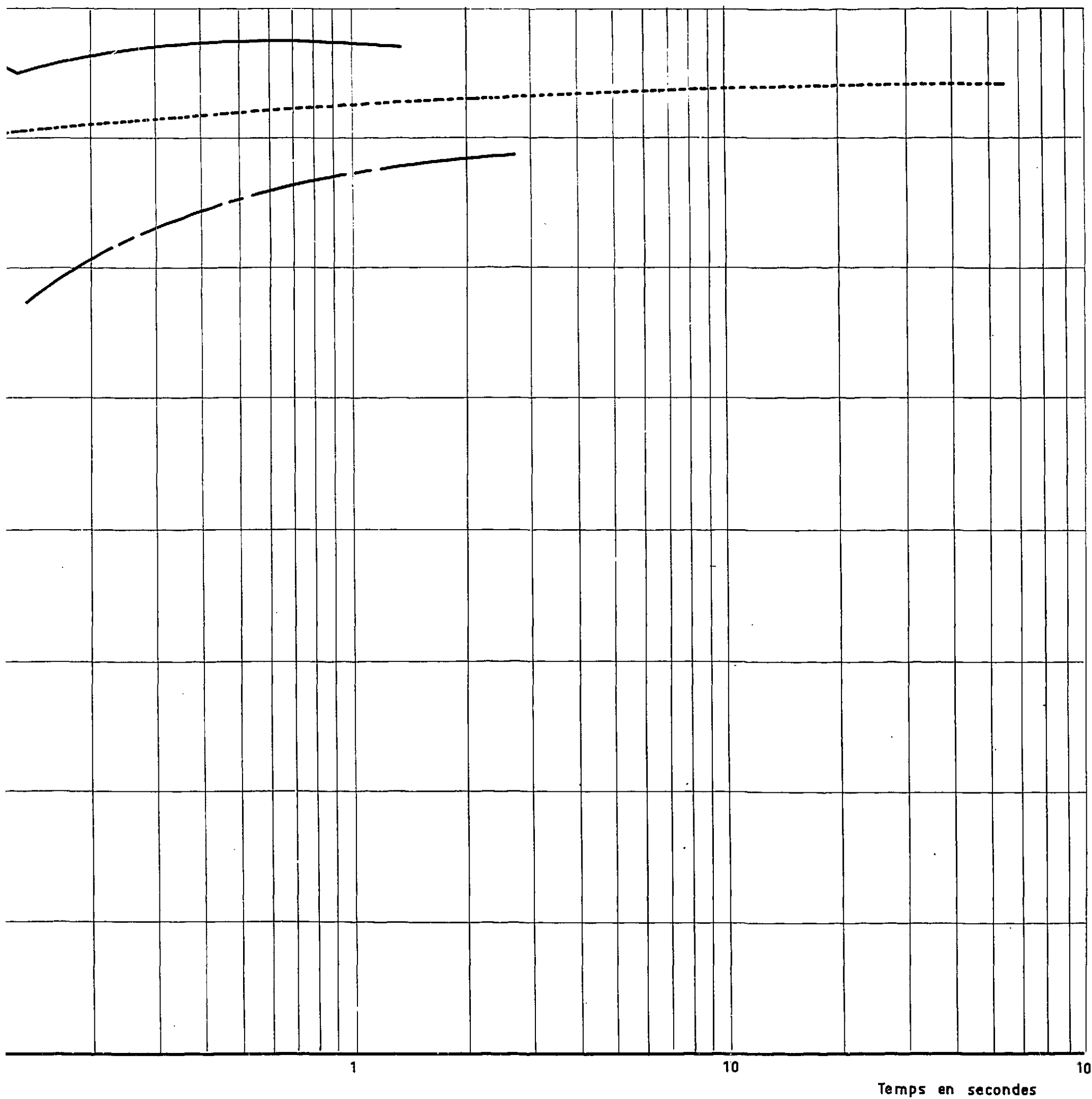
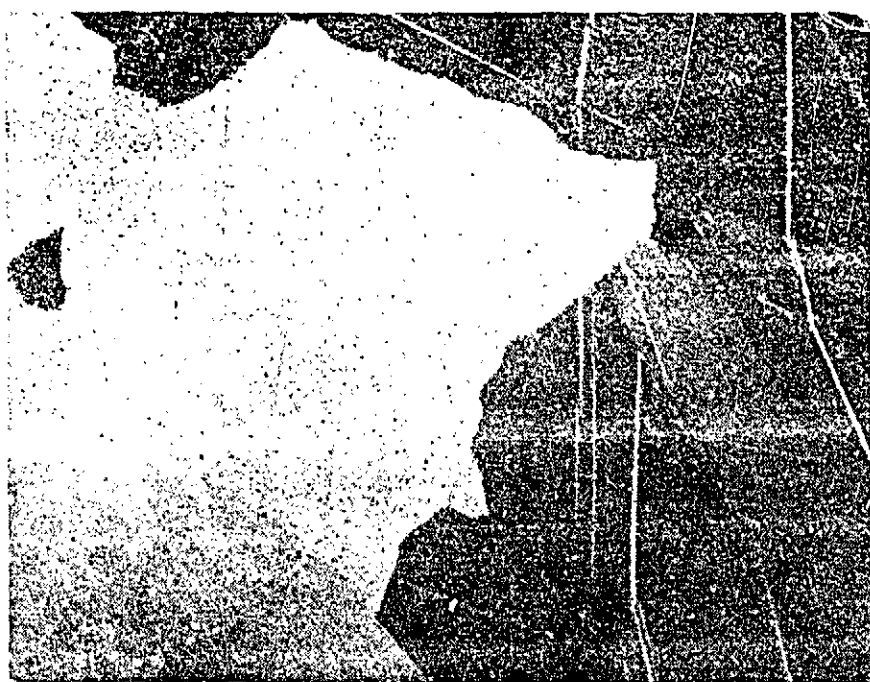
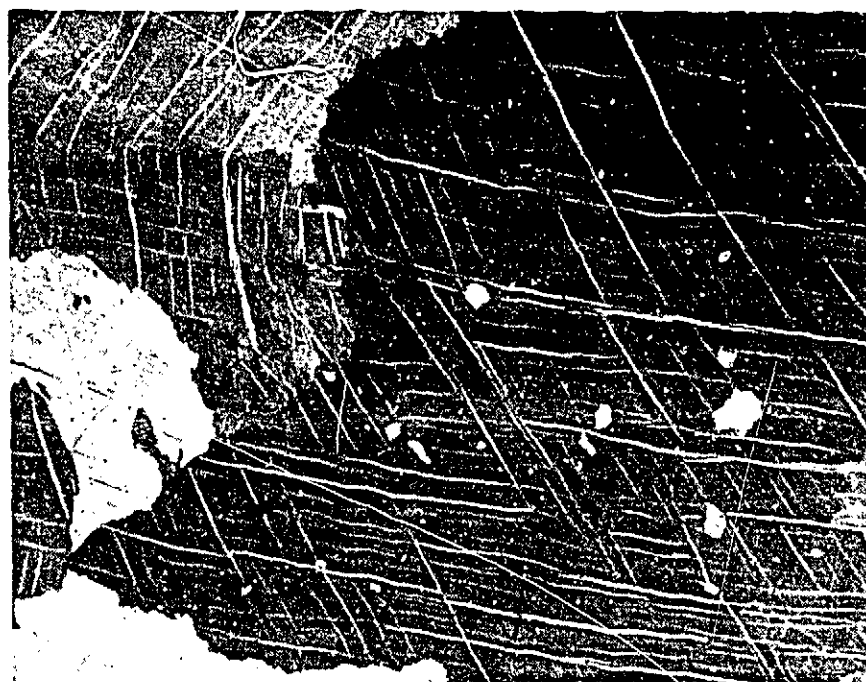


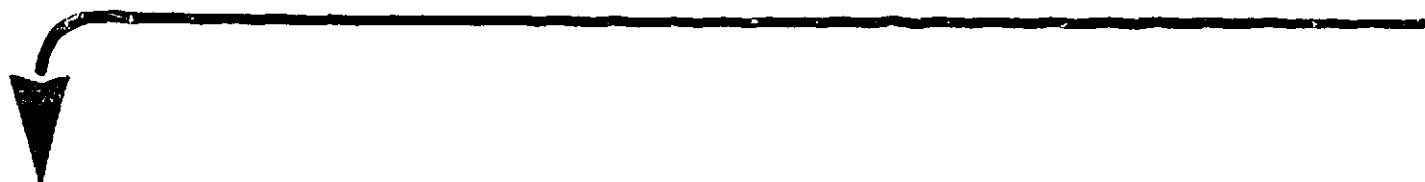
FIG.52



a - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ eutectoïde - Refroidissement très lent après fusion.



b - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ eutectoïde - Refroidissement lent (5°C/s)



g - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ martensite à aiguilles larges ($\beta \rightarrow \alpha$ vers 100 - 200 °C)

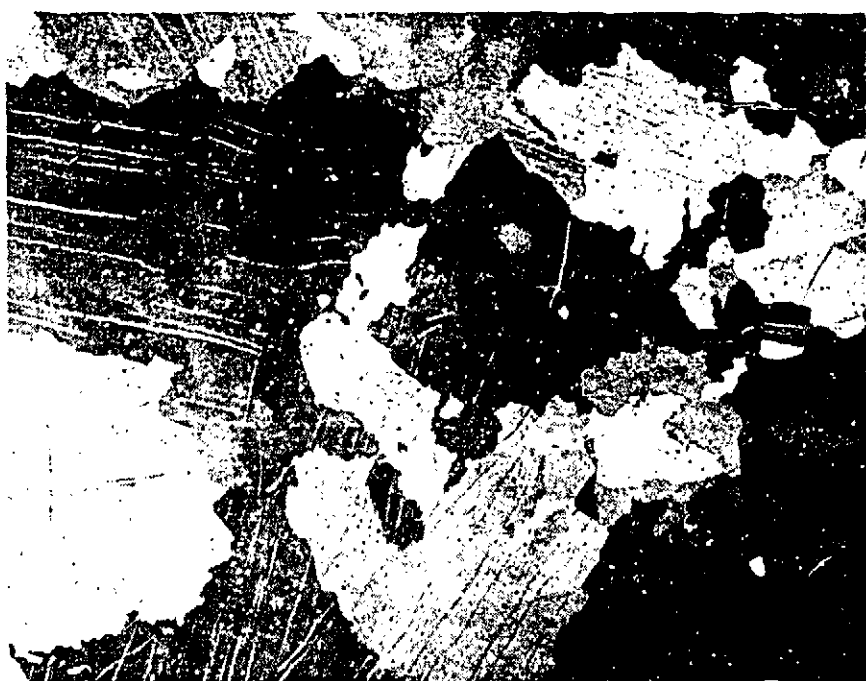


h - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ martensitique - on distingue les anciens joints β ($\beta \rightarrow \alpha$ vers 20 - 100 °C)

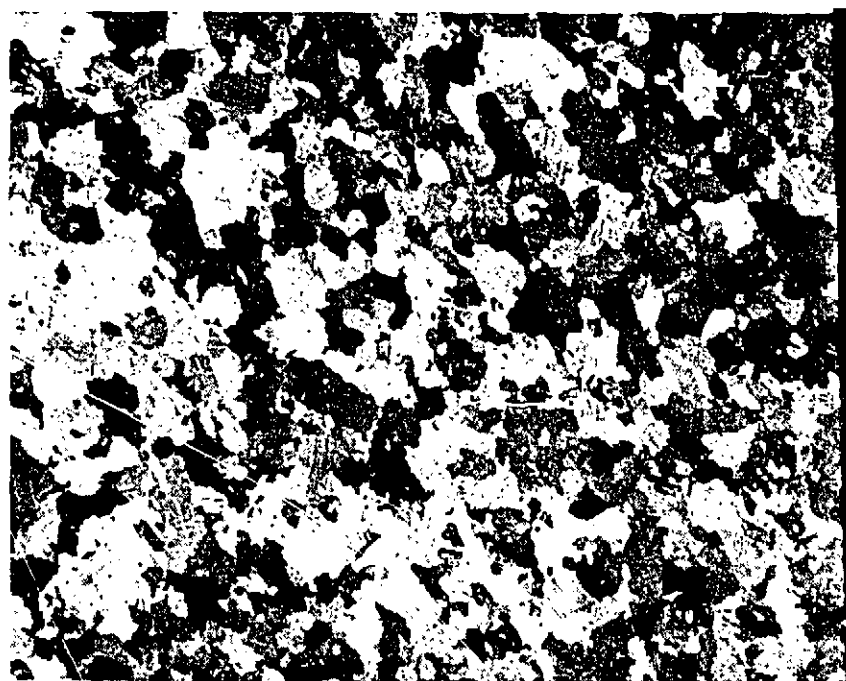
ALLIAGE U-Fe 700 . 10⁻⁶ - Al 2000 . 10⁻⁶ - c 500 . 10⁻⁶ - SUCCESSION DES TRANSFOR



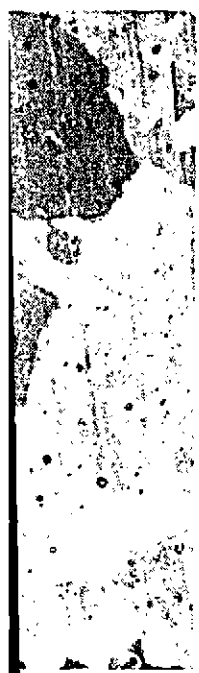
lent (5°C/s)



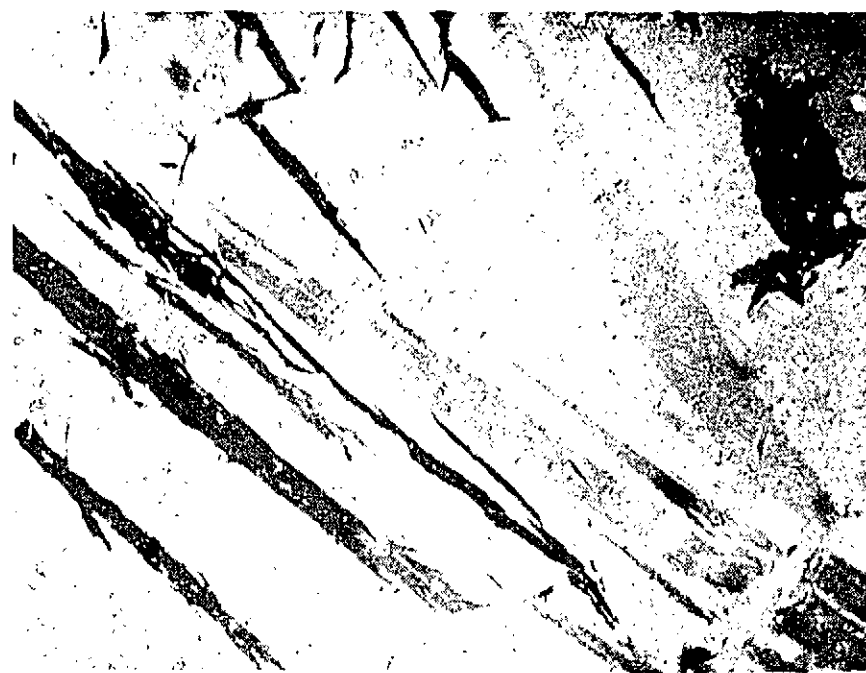
c - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ bainitique supérieure et encore un peu eutectoïde.



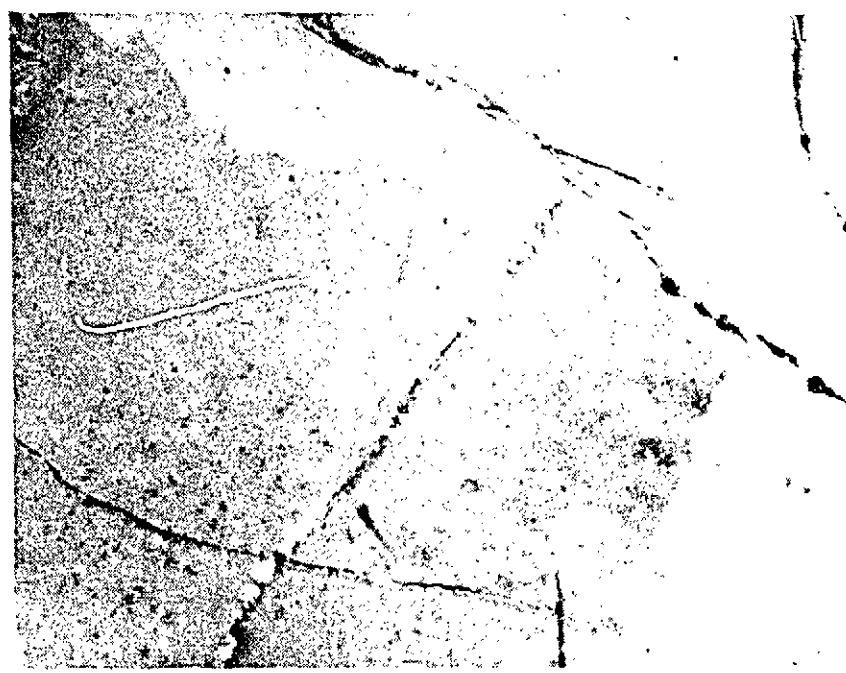
d - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ bainitique inférieure affinage du grain α



e les anciens

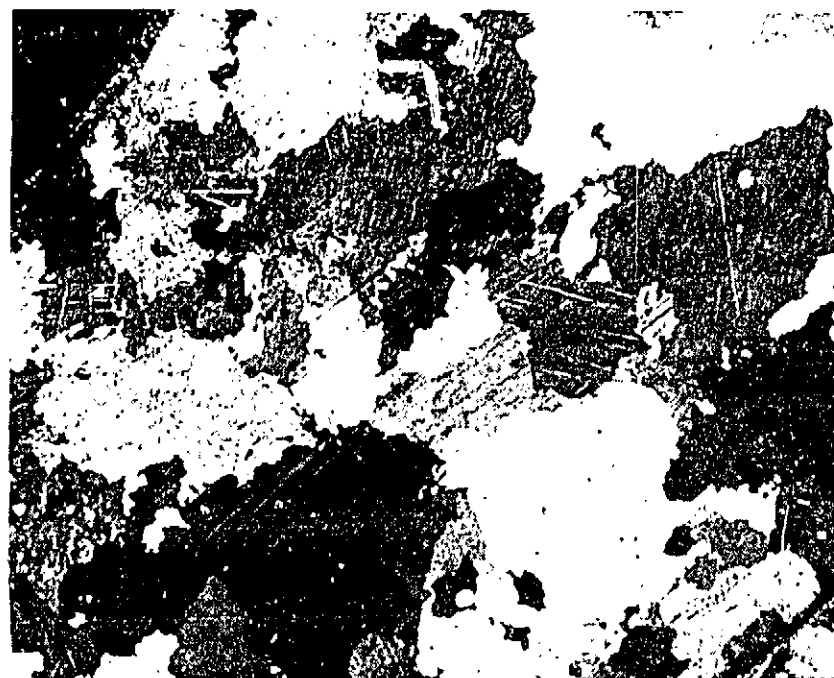


i - $\gamma \rightarrow \beta$ - on distingue dans β clair des aiguilles de α (plus foncées) martensitiques qui se forment à l'ambiante.



j - $\gamma \rightarrow \beta$ maintenu à froid - on peut noter un réseau de fissures.

TRANSFORMATIONS



e - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ martensite isotherme
($\beta \rightarrow \alpha$ vers 300 - 400 °C)

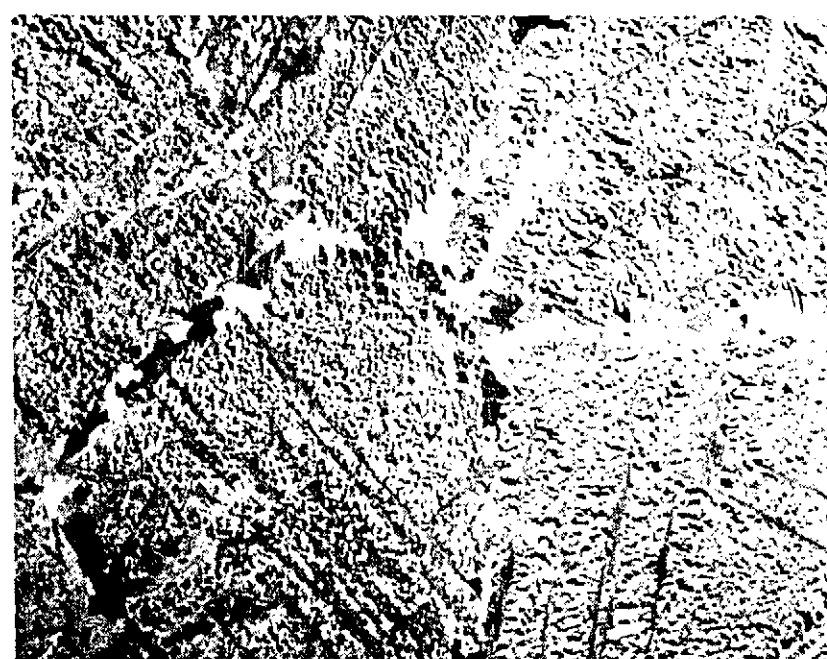


f - $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ martensite isotherme intermediaire
entre e et g.



ter un

k - $\gamma \rightarrow \beta$ comme précédamment + γ α
martensitique à aiguilles fines - on distingue
les anciens joints γ
Noter les fissures dans β



l - $\gamma \rightarrow \beta$ martensitique (< 5 °C) - on distingue
les anciens joints γ

FIN