

TRANSFORMATION ISOTHERME $\beta \rightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM PUR
ET FAIBLEMENT ALLIÉ

Sommaire. - Les diagrammes TTT décrivant la transformation isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ ont été tracés par dilatométrie isotherme pour l'uranium non allié et 21 alliages à base de chrome, silicium, molybdène, fer, aluminium, zirconium.

Le cycle thermique qui précède le palier isotherme influence la cinétique de décomposition aux températures correspondant aux mécanismes de transformation eutectofde et martensitique, mais pas dans la zone correspondant à la transformation bainitique.

La stabilité de la phase β décroît en même temps que la concentration de chrome, molybdène et silicium ; elle évolue différemment pour chacun des 3 mécanismes de transformation. Les additions ternaires, même à une concentration très faible modifient de façon considérable la stabilité. Quand la teneur décroît le mécanisme martensitique est actif à des températures de plus en plus élevées faisant progressivement disparaître la plage de température où la transformation est considérée comme étant du type bainitique.

1966 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

53 p.

$\beta \rightarrow \alpha$ ISOTHERMAL TRANSFORMATION IN PURE AND WEAKLY ALLOYED URANIUM

Summary. - The TTT diagrams describing the $\beta \rightarrow \alpha$ isothermal transformation have been made by isothermal dilatometry for pure uranium and 21 alloys based on chromium, silicon, molybdenum, iron, aluminium, zirconium.

The thermal cycle preceding the isothermal step influences the decomposition kinetics at temperature corresponding to the eutectoid and martensitic mechanisms, but not in the range where the bainitic transformation occurs.

The stability of the β phase decreases with the chromium, molybdenum and silicon concentration : it is affected differently for each of the three transformation mechanisms. The ternary additions, even at very low concentration have a considerable effect on the stability. When the concentration decreases the martensitic mechanism is active at progressively higher temperature, diminishing to the point of disappearance the temperature range where the transformation is considered as being of the bainitic mode.

1966 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

53 p.

**TRANSFORMATION ISOTHERME $\beta \rightarrow \alpha$
DANS L'URANIUM PUR ET FAIBLEMENT ALLIÉ**

par

Henri AUBERT , Claude LELONG

Rapport CEA - R 2956

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

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

Services de Technologie
Service de Recherches Métallurgiques Appliquées

**TRANSFORMATION ISOTHERME $\beta \rightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM PUR
ET FAIBLEMENT ALLié**

par

Henri AUBERT, Claude LELONG



SOMMAIRE

INTRODUCTION

I - METHODES EXPERIMENTALES

- 1.1 - Cycle thermique avant transformation
- 1.2 - Dilatomètres de trempe
- 1.3 - Matériaux utilisés

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Diagrammes TTT obtenus par refroidissement à partir de 720-740°C ou 790-820°C

- a) Uranium non allié
- b) Alliages stabilisant faiblement la phase β
- c) Alliages uranium-chrome
- d) Alliages uranium-molybdène
- e) Alliages à base de chrome et de molybdène
- f) Alliages à base de silicium

II.2 - Influence du cycle thermique précédent la transformation

- a) Refroidissement à partir de 720-740°C
- b) Refroidissement à partir de 790-820°C
- c) Réchauffement de phase β métastable trempée de 720-740°C
- d) Réchauffement de phase β métastable trempée de 800°C
- e) Conclusion

II.3 - Influence de la vitesse de refroidissement

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

- III. 1 - Cinétique de transformation en fonction du temps
- III. 2 - Influence de la température sur la cinétique de transformation
- III. 3 - Anomalie pour la vitesse de transformation entre 500 et 600°C
- III. 4 - Aptitude des additions à la stabilisation de la phase β
 - a) Stabilité en fonction de la concentration croissante d'une seule addition
 - b) Comparaison entre l'effet de divers éléments

IV - CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

TRANSFORMATION ISOTHERME $\beta \rightarrow \alpha$ DANS L'URANIUM PUR ET FAIBLEMENT ALLIE

INTRODUCTION

La connaissance de la cinétique de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'uranium pur et allié donne des indications sur la succession des mécanismes de transformation quand la température varie. Elle présente surtout un intérêt pratique en permettant de choisir pour chaque alliage le type de traitement convenable pour l'affinage du grain alpha (trempe directe ou trempe étagée).

Les diagrammes TTT de l'uranium pur et d'une vingtaine d'alliages ont été tracés par dilatométrie isotherme. Pour certains alliages, il a été déterminé l'influence d'une concentration croissante sur la stabilité de la phase β . Le cas des alliages uranium-chrome a été particulièrement étudié par suite de leur aptitude à stabiliser la phase β et l'absence de composé intermétallique dans le diagramme d'équilibre ; l'absence de phases nouvelles devant en principe faciliter la compréhension des mécanismes de transformation. Pour les alliages uranium-chrome, il a été étudié l'influence du cycle thermique précédent la transformation sur la cinétique de décomposition $\beta \rightarrow \alpha$.

Une partie des diagrammes correspond à des alliages ternaires ou plus complexes. Il s'est agi alors d'étudier l'influence simultanée de plusieurs additions

ou de tracer le diagramme TTT d'alliages qui au point de vue structure et propriétés présentaient de l'intérêt comme combustible des réacteurs nucléaires.

I - METHODES EXPERIMENTALES

1.1 - Cycle thermique avant transformation

Il est possible de réaliser la transformation isotherme $\beta \rightarrow \alpha$ après 4 cycles thermiques différents correspondant aux schémas : figures 1 a - 1 b - 1 c - 1 d.

- Schéma 1 a - L'éprouvette est chauffée jusqu'à la température de stabilité de la phase β , puis refroidie brutalement par plongée dans un bain métallique chauffé à la température de décomposition choisie.

- Schéma 1 b - L'éprouvette est chauffée en phase γ avant trempe étagée. Pour ces alliages, la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ est rapide et se fait pendant le refroidissement jusqu'au palier isotherme, elle n'interfère donc pas avec la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

- Schéma 1 c - Réchauffement rapide à partir de la température ambiante jusqu'à la température de décomposition isotherme choisie de la phase β métastable. Le procédé s'applique aux alliages pour lesquels la phase β peut être facilement stabilisée à température ambiante par trempe à l'eau à partir du domaine de stabilité de cette phase β .

- Schéma 1 d - Réchauffement rapide à partir de la température ambiante de la phase β métastable retenue à température ambiante par trempe à partir de la phase γ .

La majorité des essais a été réalisée par refroidissement à partir des phases β ou γ jusqu'au palier isotherme (Fig. 1 a et 1 b) ; ceci correspond au cycle thermique habituel lors de la trempe des éléments combustibles des réacteurs atomiques. Les essais type 1 b - 1 c - 1 d ont servi à montrer l'influence des paramètres thermiques sur la cinétique de transformation.

1.2 - Dilatomètres de trempe

Pour réaliser les expériences correspondant aux schémas 1 a et 1 b, il a été réalisé un dilatomètre de trempe qui ne sera pas décrit ici. Les éprouvettes sont des plaques minces (épaisseur 0,8 à 1 mm - largeur 4 à 5 mm - longueur utile 25 mm). Ces éprouvettes sont chauffées en phase β (Fig. 1 a) ou γ (Fig. 1 b) par induction, sous flux d'argon, et trempées dans un bain métallique où elles subissent le recuit isotherme. Leur longueur est enregistrée continuellement.

Temps de mise en température des éprouvettes dans le bain métallique à mieux que 10°C (mesuré sur les enregistrements dilatométriques).

730°C à 500-600°C : 4 à 5 s

800°C à 500-600°C : 5 à 6 s

730°C à 100-500°C : 5 à 7 s

800°C à 100-500°C : 6 à 8 s

Si on compte le temps de mise à température à partir de 660°C, il faut enlever 2 secondes.

Pour réaliser les expériences correspondant aux schémas 1 c et 1 d, il a été réalisé un dilatomètre qui a déjà été décrit par ailleurs [1]. Les temps de réchauffage de l'éprouvette à partir de 25°C sont respectivement :

- jusqu'à 100°C : 12 s
- jusqu'à 300°C : 15 s
- jusqu'à 500°C : 18 s
- jusqu'à 600°C : 21 s

1.3 - Matériaux utilisés

Les alliages ont été préparés à partir d'uranium de pureté technique sauf pour l'alliage à 0,25 at % de Cr préparé à partir d'uranium électrolytique.

Les fusions ont été faites soit au four à arc à électrode de tungstène, soit dans un four à résistance avec un creuset en glucine et un moule en graphite ; l'uranium électrolytique avait été préparé à partir de dendrites refondues par bombardement électronique.

Les lingots ont ensuite été laminés à chaud entre 300 et 600°C, l'épaisseur étant ramenée de 8-10mm jusqu'à 0,8-1mm.

Les plaques laminées ont subi un recuit d'homogénéisation de 48 h à 800°C avant d'être découpées en éprouvettes de dilatométrie.

Le tableau I donne la composition des alliages cités, sauf celle de l'alliage UZr 1 % at qui contient 0,425 % en poids de zirconium au lieu de 0,39 prévus.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le temps zéro est défini comme l'intersection sur enregistrements dilatométriques des tangentes aux courbes de refroidissement (ou réchauffement) et de début de palier isotherme comme indiqué sur la figure 2.

Sur certains diagrammes TTT, on a noté aussi les courbes correspondant à 50 et 95 % de transformation pour mieux mettre en évidence la cinétique ; en effet, à certaines températures la transformation est rapide au départ puis se termine très lentement.

COMPOSITION DES METAUX ET ALLIAGES ETUDES

atomes %	Teneur nominale		Teneurs en p.p.m. données par l'analyse									
		poids %	Cr	Fe	Ni	Mo	Mn	Al	Si	Cu	Be	C
	Uranium électrolytique		< 3	6	< 3		< 2	< 20	< 10	< 5	0,2 à 1	36
	Uranium technique		< 4	32	< 4	< 20	7	< 50	50	52	< 0,2	200
Cr 0,25	Cr 0,06	600	11	< 4		< 2	< 20	65	11	1		
Cr 0,50	Cr 0,11	1050	90	30		6	80	< 10	25			
Cr 0,75	Cr 0,165	1700	80	100		7	80	10	30			
Cr 1,5	Cr 0,33	2980	50	27		7	175	12	24			
Mo 0,25	Mo 0,10	12	42		1000		57	12				320
Mo 0,70	Mo 0,28	5,5	23	< 4	2850	4	< 20	100	10	2		
Mo 1,2	Mo 0,49	5	48	8	4900	< 2	180	65	5			
Si 0,42	Si 0,049	15	85	20		2,5	60	495	< 5			
Si 0,7	Si 0,082	23	80	11	10	5	160	760	25			
Si 0,7 - Cr 0,12	Si 0,08 - Cr 0,03	266	22	20		< 2	< 20	780	< 5			
Si 0,7 - Fe 0,10	Si 0,08 - Fe 0,03	15	287	20		12	80	735	30			
Si 0,7 - Mo 0,07	Si 0,08 - Mo 0,03		30	9	294	3	< 20	835	< 10	3		
Si 0,7 - Mo 0,13	Si 0,08 - Mo 0,06		19		529			739				
Si 0,42 - Cr 0,22 - Al 1	Si 0,05 - Cr 0,05 - Al 0,12	535	25				1295	507				
Si 0,34 - Cr 0,1 - Al 0,7 - Fe 0,13	Si 0,04 - Cr 0,02 - Al 0,08 - Fe 0,03	195	290				790	345				360
Si 0,34 - Cr 0,5 - Mo 0,6	Si 0,04 - Cr 0,11 - Mo 0,24	1100			2400			385				
Cr 0,5 - Mo 0,5	Cr 0,11 - Mo 0,2	1300	60	25	2100	8	100	30	19			
Cr 0,5 - Mo 0,07	Cr 0,11 - Mo 0,03	1100	15	8	300	3	< 20	30	< 5			
Cr 0,5 - Mo 0,5 - Fe 0,21	Cr 0,11 - Mo 0,2 - Fe 0,05	1000	483	15	2260	9	80	25	15			
Cr 0,5 - Mo 0,5 - Fe 0,25	Cr 0,11 - Mo 0,2 - Fe 0,06	1020	587		2100							330
Cr 0,5 - Mo 0,5 - Fe 0,42	Cr 0,11 - Mo 0,2 - Fe 0,1	1080	950		1980							240
Al 0,7 - Fe 0,17	Al 0,077 - Fe 0,04	< 4	396	6		< 2	770	30	< 5			

TABLEAU I

II. 1 - Diagrammes TTT obtenus par refroidissement à partir de 720-740°C (Fig. 1 a) ou 790-820°C (Fig. 1b)

a) Uranium non allié

Les figures 3 et 4 montrent les diagrammes obtenus pour l'uranium de haute pureté et l'uranium technique. Il y a peu de différence, mais pour l'uranium de haute pureté la température maximale à laquelle est observée la transformation se trouve 5°C plus haut (650 et 655°C). Les temps d'incubation et de transformation sont beaucoup plus courts que ceux donnés par JEPSON et al [2]. Ces auteurs ont pu tracer les diagrammes jusqu'à 450°C pour l'uranium de haute pureté et l'uranium technique ; pourtant malgré la faible inertie thermique et la rapidité de réponse de notre appareillage, nous avons trouvé que la décomposition $\beta \rightarrow \alpha$ était trop rapide pour être étudiée en isotherme au-dessous de 615°C. Pour cette même raison, il n'a pas été observé 2 courbes en forme de C superposées pour l'uranium technique comme sur le diagramme présenté par JEPSON et al.

b) Alliages stabilisant faiblement la phase β

La figure 5 montre le diagramme de l'alliage UAI 0,7 - Fe 0,17 at % par rapport à l'uranium non allié ; la fin de transformation est retardée mais le début est presque inchangé. Le zirconium a une faible aptitude à la stabilisation de la phase β comme le montre le diagramme de l'alliage UZr 1 at % (Fig. 6).

c) Alliages uranium-chrome

Les diagrammes TTT correspondant aux alliages UCr 0,25 ; UCr 0,50 et UCr 0,75 trempés à partir de la phase β sont représentés figures 7-8 et 9. On voit que le chrome est un élément retardant fortement la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ même à une concentration de 0,25 at %. La stabilité de la phase β augmente avec la teneur en chrome.

Pour 0,5 at % de Cr (Fig. 8), on observe successivement 2 courbes en forme de C quand la température décroît. Entre 250 et 350°C, la fin de transformation est très lente ; ceci est caractéristique de la cinétique des alliages

d'uranium pour la partie supérieure de la courbe en C inférieure, la mise en évidence expérimentale en étant malaisée pour les alliages se décomposant très lentement à ces températures.

Pour 0,75 at % de Cr, les 2 courbes en C sont bien séparées, la vitesse de transformation se ralentit nettement au-dessous de 525°C, la courbe inférieure s'aplatit et n'intéresse plus qu'une zone étroite de température.

Pour l'alliage à 1,5 at % de chrome, la concentration dépasse la solubilité en phase β , la trempe a donc été faite à partir de la phase γ (fig. 10). Comparée à celle de l'alliage UCr 0,75 %, la décomposition est plus lente seulement en dessous de 525°C. La courbe en C inférieure n'est plus observée, tout au moins pour des temps de quelques heures.

WHITE [3] a tracé par dilatométrie de trempe, les diagrammes des alliages UCr 0,3, 0,45 et 0,6 atomes pour cent ; JEPSON et al [2], la courbe de l'alliage UCr 0,5 ; DIXON et BURKE [4] ont tracé par mesure de résistivité la courbe de UCr 0,5. Nos diagrammes sont en accord assez moyen avec ces résultats, la différence étant essentiellement que nous observons des temps de transformation et surtout d'incubation plus courts.

d) Alliages uranium-molybdène

Les figures 11 - 12 et 13 montrent les diagrammes TTT des alliages UMo 0,25-0,55 et 1,2 atomes pour cent. Contrairement aux deux autres, l'alliage UMo 1,2 a été trempé à partir de 800°C pour éviter de chevaucher le domaine biphasé $\beta + \gamma$.

La comparaison entre les figures 7 et 11 ainsi que 9 et 12 montre que le molybdène est un moins bon stabilisant que le chrome.

La courbe en C inférieure, à peine marquée pour l'alliage UMo 0,70, devient nettement visible avec 1,2 atomes pour cent de molybdène (Fig. 12 et 13).

Le diagramme de UMo 0,5 diffère notablement de celui tracé par DOLDON [5] mais est en bon accord avec celui de JEPSON et al [2] pour la

fin de transformation ; par contre nous trouvons les temps d'incubation plus courts d'un facteur 10.

Le diagramme UMo 1,2 est en très bon accord avec celui que LEHMANN a tracé par trempe suivie d'examen micrographique [6].

e) Alliages à base de chrome et de molybdène

L'addition de molybdène aux alliages uranium-chrome ralentit nettement la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ comme il apparaît sur la figure 17 (UCr 0,5-Mo 0,07) et la figure 15 (UCr 0,5-Mo 0,5). L'effet est plus qu'additif comme déjà observé pour cette famille d'alliages par JEPSON et al [2]. Par exemple, l'alliage UCr 0,5-Mo 0,07 (total 0,57 %) est plus stable que l'alliage contenant 0,75 % de chrome ou 0,70 % de molybdène.

Les figures 16-17-18 montrent l'influence de 0,21-0,25 et 0,42 at % de fer sur l'alliage UCr 0,5-Mo 0,5. La comparaison avec la figure 15 montre que lorsque la teneur en fer croît de 0,02 à 0,21 atomes pour cent, la décomposition est considérablement accélérée, on gagne un facteur 10 sur le temps de début et de fin de transformation. Une concentration croissante de fer jusqu'à 0,42 at % ne diminue plus ensuite que très légèrement la stabilité de la phase β .

Pour les alliages contenant 0,5 % de chrome et de molybdène avec ou sans fer, la transformation correspondant à la courbe en C inférieure n'a pas été observée en des temps atteignant une heure aux températures inférieures à 400°C.

La figure 19 montre l'effet de 0,42 atomes pour cent de silicium sur le diagramme TTT de l'alliage UCr 0,5-Mo 0,5. En comparant aux figures 15 et 18, on est amené aux conclusions suivantes :

- Aux températures correspondant à la courbe en C supérieure 0,42 at % de silicium augmentent par un facteur 10 le temps de transformation de l'alliage UCr 0,5-Mo 0,5 contrairement à 0,42 at % de fer qui le diminuent par un facteur 10.

- Aux températures correspondant à la courbe en C inférieure le silicium accroît la vitesse de transformation.

f) Alliages à base de silicium

Le silicium est un stabilisant de la phase β assez moyen comme le montrent les diagrammes des alliages USi 0,42 et USi 0,7 (Fig. 20 et 21).

La figure 22 (USi 0,7-Cr 0,12), la figure 23 (USi 0,7-Fe 0,10), la figure 24 (USi 0,7-Mo 0,07), la figure 25 (USi 0,7-Mo 0,13) montrent l'influence d'environ 0,1 atome pour cent de chrome, fer ou molybdène sur l'alliage USi 0,7 %. On voit que le fer n'améliore pas la stabilité, par contre le chrome a un effet stabilisant extrêmement marqué aux températures correspondant à la courbe en C supérieure. Le molybdène a un effet stabilisant encore plus marqué que le chrome au-dessus de 500°C. Il est à noter que les alliages à base de silicium sont particulièrement sensibles à la présence de quantités très faibles de certains métaux qui modifient de façon considérable la cinétique de transformation.

Les figures 26 et 27 correspondent aux diagrammes des alliages USi 0,42-Cr 0,22-Al 1 et USi 0,34-Cr 0,1-Al 0,7-Fe 0,13. La décomposition beaucoup plus lente du premier est attribuée à l'absence de fer et à la concentration en chrome double de celle du second alliage.

II. 2 - Influence du cycle thermique précédent la transformation sur la cinétique de transformation

Comme signalé au début de ce chapitre, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ peut être effectuée après 4 cycles thermiques différents correspondants aux schémas 1 a, 1 b, 1 c, 1 d. Il est donc important de connaître l'influence de chacun des 4 cycles thermiques sur la cinétique de transformation. L'étude a été faite sur l'alliage UCr 0,75 % qui présente dans une large gamme de températures des vitesses de transformation ni trop lentes, ni trop rapides. Les 4 diagrammes TTT ont été tracés à partir d'éprouvettes prélevées dans la même plaque.

a) Refroidissement à partir de 720-740°C : schéma 1 a.

Déjà cité : figure 9.

b) Refroidissement à partir 700-820°C : schéma 1 b.

La figure 28 montre la comparaison avec le diagramme en pointillés

tracé suivant schéma 1a. La transformation $\gamma \rightarrow \beta$ se fait rapidement pendant le refroidissement et n'est pas observée.

- La courbe en C supérieure n'est pratiquement pas affectée lorsque la trempe est faite à partir de la phase γ au lieu de la phase β .

- Il a été noté quelques points correspondant à la fin de transformation pour le C inférieur, mais il n'a pas été possible de tracer les courbes correspondant à cette zone de température ; en effet, pendant la transformation l'éprouvette se fissure et il en résulte un allongement qui masque la contraction due à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Cette fissuration est attribuée aux contraintes supplémentaires induites dans la phase β lors du passage rapide $\gamma \rightarrow \beta$, contraintes qui s'ajoutent aux contraintes de refroidissement créées par l'anisotropie de dilatation de la phase β suivant les axes a et c et à celles créées par le changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$. Il a d'ailleurs été noté que la phase β stabilisée à température ambiante par trempe à l'eau est considérablement plus fissurée si la trempe est faite à partir du domaine γ au lieu du domaine β .

Les conclusions suivantes ont pu quand même être tirées pour la décomposition aux températures correspondant au C inférieur après trempe de 800°C :

- Le temps d'incubation est nul, les tensions et déformations dans la phase β ayant pour effet d'induire la transformation martensitique.

- La décomposition est nettement plus rapide.

c) Réchauffement de phase β métastable trempée à partir de 720-740°C : schéma 1c

La figure 29 montre le diagramme obtenu comparé avec la référence constituée par la figure 9.

- Pour la courbe en C supérieure, la transformation est plus rapide au-dessus de 550°C.

- La courbe inférieure prend une allure dissymétrique correspondant à une transition brutale dans la vitesse de transformation quand la température dépasse 250°C.

d) Réchauffement de phase β métastable à partir de 800°C : schéma 1d

La figure 30 montre la comparaison avec le diagramme tracé suivant schéma 1a. La courbe supérieure est pratiquement inchangée. La courbe inférieure est déplacée vers les temps plus courts, la vitesse croît jusqu'à 275°C avec un ralentissement très brutal au-dessus de cette température.

e) Conclusion

La figure 31 groupe sur le même diagramme les points correspondant à 50 % de transformation pour l'alliage UCr 0,75 % après les 4 cycles thermiques décrits. Il s'en déduit que :

- Entre 400 et 500°C, le temps pour avoir 50 % de phase α ne dépend pas du cycle thermique. Ceci tendrait à prouver qu'à ces températures où la transformation est supposée du type bainitique [1] la vitesse de germination n'est pas affectée par le cycle thermique qui précède la transformation.

- Au-dessus de 550°C, la transformation est du type eutectoïde (croissance sans cohérence) le passage de la phase β à température ambiante accroît nettement la vitesse de transformation, très probablement en amenant de nombreux germes à une température où la vitesse de germination spontanée est faible car on est proche de la température d'équilibre.

- La courbe inférieure correspondant à la transformation martensitique est très fortement affectée par le type de cycle thermique. Ceci est normal puisque une telle transformation est facilement induite par les contraintes dans la phase β , contraintes qui varient avec la méthode de trempe.

II.3 - Influence de la vitesse de refroidissement depuis la température de solubilisation jusqu'au palier isotherme

Lorsque les barreaux de diamètre 30 à 35 mm utilisés comme combustibles des réacteurs subissent la trempe étagée en bain de sel, le refroidissement jusqu'au palier isotherme est beaucoup plus lent que pour les petites éprouvettes utilisées pour la dilatométrie isotherme. Il a donc été cherché l'influence de vitesses lentes de mise en température sur la cinétique de transformation.

Le dilatomètre de trempe a été modifié de telle façon que l'éprouvette au lieu d'être plongée dans le bain métallique est descendue brusquement dans un tube en silice dont l'extrémité fermée plonge dans le bain métallique. Le refroidissement depuis la température de recuit jusqu'au palier isotherme est ainsi beaucoup plus lent.

A partir de 740°C, on descend à 200°C en 180 s
à 500°C en 60 s
à 600°C en 40 s

Ces vitesses sont voisines de celles observées lors de la trempe étagée de barreaux d'alliages d'uranium.

Trois alliages ont été étudiés :

- UCr 0,75 trempé de 720-740°C
- UCr 1,5 trempé de 800°C
- USi 0,9-Cr 0,12 trempé de 720-740°C

En comptant le temps zéro comme convenu chapitre II, les diagrammes TTT de ces alliages ont été retracés. Il a été tenu compte soit de la transformation à 50 %, soit de la fin de transformation car le début s'est produit parfois avant équilibre de la température.

On a abouti aux conclusions suivantes :

- Pour la courbe en C supérieure, de 450 à 600°C, la vitesse de mise en température plus lente n'a pas eu d'influence sur le temps de transformation.
- Aux températures correspondant à la courbe en C inférieure le temps de transformation a été multiplié par 1,5 à 3 ; ce ralentissement dans la zone de transformation martensitique est attribué à une élimination des contraintes induites dans la phase β .

Cette conclusion est un peu simpliste. Pour les alliages cités et d'autres plus riches en éléments d'addition, il a été observé que lors de passages encore plus lents de la zone 650-600°C des phénomènes secondaires (par exemple précipitation) peuvent se produire avec possibilité soit de ralentissement, soit d'accélération de la transformation entre 600 et 400°C.

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

III. 1 - Cinétique de transformation en fonction du temps

Les courbes représentant la fraction transformée en fonction du temps ont la forme en S, caractéristique des transformations dans les solides.

Nous avons observé que très grossièrement, ces sigmoïdes sont à peu près symétriques par rapport au temps nécessaire pour avoir 50 % de transformation, sauf dans la zone correspondant à la partie inférieure du C inférieur. Dans cette zone, la transformation commence avec une vitesse normale, se ralentit puis se termine très lentement. Ceci avait déjà été observé par WHITE [3] et il est clair que la cinétique est modifiée par un phénomène secondaire, très probablement les contraintes accumulées à des températures où la variation d'énergie libre due à la transformation est faible.

Il est d'usage courant, et ceci a été fait plusieurs fois, dans le cas des alliages d'uranium [1], [3], [10], [11] de transformer ces sigmoïdes en droites en utilisant l'une des 3 échelles de coordonnées proposées par AUSTIN et RICKETT [8] ou JOHNSON [9] .

$$\log \frac{x}{1-x} = kt + C ; \log \frac{x}{1-x} = k \log t + C ; \log \ln \frac{1}{1-x} = k \log t + C$$

Divers auteurs ont cherché à donner une base théorique à ces relations en les dérivant des vitesses de germination et de croissance ; une grosse difficulté provient du fait que la vitesse de germination évolue de façon compliquée et mal connue en fonction du temps.

Nos essais ont montré qu'avec chaque système de coordonnées on obtient des droites seulement pour une gamme limitée de températures de chaque courbe en C et que la coïncidence n'est jamais bonne. L'interprétation directe des courbes à l'aide des théories déjà très approximatives de la cinétique de

transformation, ne peut donc apporter que des renseignements de valeur douteuse. Ce point sera développé dans une autre publication.

III. 2 - Influence de la température sur la cinétique de transformation

Les courbes correspondant au temps nécessaire pour avoir 50 % de phase α en fonction de l'inverse de la température absolue ont été tracées pour plusieurs alliages :

- Alliages uranium-chrome : (Fig. 32)
- Alliages uranium-molybdène : (Fig. 33)
- Alliage UCr 0,5 - Mo 0,07 : (Fig. 34)

Précisons que pour ces courbes le temps zéro correspond à la mise en température de l'échantillon suivant définition de la figure 2 (il ne serait ni meilleur ni pire de prendre comme origine le temps d'incubation dont la définition a toutefois l'inconvénient de faire intervenir la sensibilité de l'appareillage).

Pour la branche inférieure de la courbe en C supérieure il a déjà été montré, (Fig. 31) que le temps pour avoir 50 % de phase α est sensiblement le même quel que soit le cycle thermique subi par l'échantillon. L'énergie d'activation qui peut être déduite de la pente de la partie linéaire est donc de même indépendante de ce cycle. Le tableau II donne les résultats obtenus à ces températures.

Composition	Zone de température où	Q pour 50 % α
	Q a été évalué	cal/mol
UCr 0,5	400 à 525°C	26 200
UCr 0,75	400 à 475°C	44 400
UCr 0,75	512 à 550°C	39 600
UCr 1,5	450 à 500°C	49 400
UMo 1,1	425 à 525°C	31 200
UCr 0,5 Mo 0,07	425 à 550°C	24 000

On remarquera que dans le cas des alliages uranium-chrome l'énergie d'activation mesurée croît avec la teneur en chrome. Ceci tendrait à prouver que cette valeur Q ne peut être assimilée à un paramètre physique simple comme par exemple l'énergie d'activation pour la diffusion du chrome en phase α ou β .

Dans le cas du C inférieur correspondant à la transformation martensitique la forme des courbes $\log \frac{t}{50\%} = f(\frac{1}{T})$ varie beaucoup avec le cycle thermique subi par l'éprouvette (schéma 1 a, 1 b, 1 c ou 1 d). La pente de la partie linéaire variant aussi il est difficile de l'interpréter comme une grandeur physique. Le chiffre trouvé est toujours nettement plus faible que ceux cités précédemment pour les températures plus élevées ; par exemple pour l'alliage UCr 0,5% trempé suivant schéma 1 a on a trouvé $Q = 9200$ cal/mole.

III.3 - Anomalie pour la vitesse de transformation entre 500 et 600°C

Sur les diagrammes TTT de certains alliages, et plus facilement sur les courbes correspondant à 50 pour cent de transformation, on voit parfois apparaître un ralentissement de la vitesse de transformation localisé en température dans un intervalle de 20 à 25°C.

Le phénomène est très peu marqué dans le cas des alliages uranium-chrome (Fig. 32) :

- pour UCr 0,5 % il n'a pas été observé
- pour UCr 0,75 et 1,5 % il a été observé entre 500 et 525 °C

après dilatométrie isotherme suivant schéma 1 a, cette discontinuité étant quelque peu abaissée en température si on opère par réchauffement de phase β métastable.

Le phénomène est par contre beaucoup plus net avec les alliages ternaires contenant du silicium, la discontinuité est alors observée entre 550 et 575°C ou 575 et 600°C (Fig. 22 - 24 - 25 - 26).

De telles anomalies ont déjà été vues par DIXON et BURKE [1] entre 500 et 525°C dans le cas de la transformation de l'alliage UCr 0,5 % étudiée par mesures de résistivité ; ainsi que par COLOMBIE et FOURRE [12]

entre 550 et 615°C dans le cas d'alliages UCrSi ; UCrGe ; UCrSiZr et UCrGeZr étudiés par dilatométrie.

Ces deux groupes d'auteurs ont conclu que cette discontinuité marquait le passage du mécanisme de transformation sans cohérence (eutectoïde) au mécanisme, avec cohérence (bainitique). Cette explication reste encore à confirmer :

- Pour les alliages que nous avons étudiés, les examens micrographiques, après transformation isotherme, ne montrent pas une relation nette entre le changement de structure (grains à contours arrondis - grains aciculaires) et la transition sur le diagramme TTT. Ces examens montrent, par contre, que le passage du mécanisme à croissance sans cohérence au mécanisme avec cohérence, se fait progressivement entre 575 et 500°C, zone où une partie des grains α peuvent franchir les anciens joints β .

- On remarquera ensuite que pour tous les alliages où la discontinuité est présente la phase β est sursaturée et que la transition est prononcée seulement dans le cas où l'on a plusieurs additions formant entre elles des composés réfractaires mis facilement hors solution (Si-Mo ; Si-Cr ; Si-Zr) ; elle n'a pas été observée dans les alliages UMo et UMo Cr qui précipitent lentement en phase β ou α ni avec les alliages uranium-silicium binaires (Fig. 20 et 21).

III.4 - Aptitude des additions à la stabilisation de la phase β

Nous avons choisi arbitrairement de caractériser la stabilité de la phase β à différentes températures par le temps nécessaire pour atteindre 50 % de transformation.

a) Stabilité en fonction de la concentration croissante pour une même addition

Les figures 35 et 36 montrent l'évolution du temps pour avoir 50 % de phase α quand la teneur en chrome croît de 0,25 à 1,5 at % et la teneur en molybdène de 0,25 à 1,2 at %. La courbe de l'uranium électrolytique est montrée en référence.

Pour le molybdène comme pour le chrome, la stabilité croît avec la concentration, et l'effet global de la concentration sur le diagramme TTT

est très voisin pour chacune de ces additions. Sont confirmées ainsi les conclusions admises au cours d'expériences antérieures [1] et schématisées (fig. 37) :

- quand la concentration décroît, la courbe en C supérieure est déplacée vers les temps plus courts. La température correspondant à la vitesse maximale de transformation varie peu avec la composition.

- La courbe en C inférieure correspondant à la transformation martensitique est beaucoup plus fortement influencée par la concentration. Quand celle-ci décroît elle est déplacée vers la gauche c'est-à-dire les temps plus courts et vers le haut c'est-à-dire les températures plus élevées.

On voit par exemple sur la figure 35 que la transformation est martensitique :

$A_t < 225^\circ C$ avec 0,75 at % Cr

$A_t < 375^\circ C$ avec 0,50 at % Cr

$A_t < 575^\circ C$ avec 0,25 at % Cr

Il est donc confirmé que, quand la concentration baisse la transformation martensitique se fait à température de plus en plus élevée ; la transformation supposée bainitique (branche inférieure de la courbe en C supérieure) occupe un domaine de température de plus en plus restreint, puis disparaît ; la transformation avec croissance sans cohérence (branche supérieure du C supérieur) n'est affectée que par le chevauchement progressif de la transformation martensitique, elle peut subsister aux températures élevées pour une concentration très faible ou même nulle.

On remarquera (Fig. 34) que dans la zone de transformation eutectoïde la stabilité de la phase β de l'alliage UCr 0,25 % est plus grande que celle des alliages 0,5 et même 0,75 at %. Ceci est attribué au fait que l'alliage à 0,25 % a été préparé avec de l'uranium de haute pureté et que l'initiation de la précipitation en est rendue moins aisée.

b) Comparaison entre l'effet de divers éléments

La figure 38 montre l'effet d'une teneur voisine de 0,5 at % pour Cr, Mo, Si, Zr.

On voit que le molybdène est plus efficace que le chrome au-dessus de 525°C ceci est attribué à la plus grande solubilité du molybdène qui se met plus difficilement hors solution ; à température plus basse, le chrome est beaucoup plus efficace pour retarder la transformation martensitique. Le silicium est beaucoup moins stabilisant que le chrome ou le molybdène, le zirconium est très peu efficace.

c) Effet simultané de plusieurs additions

L'effet simultané de plusieurs additions sur la stabilité d'une phase en dessous de sa température d'équilibre est assez souvent cité ou classé dans la littérature métallurgique comme additif ou plus qu'additif. Examinons d'abord ce qui se passe dans le cas plus simple d'une concentration croissante d'un seul élément. L'examen des figures 35 et 36 amène aux conclusions suivantes :

- L'aptitude à la stabilisation varie beaucoup avec le mécanisme de transformation qui entre en action. Par exemple, dans le cas des alliages uranum-chrome de concentration croissante, la stabilité croît beaucoup plus vite aux températures correspondant à la transformation martensitique (courbe en C inférieure) que pour les deux mécanismes correspondant à la courbe en C supérieure.

- Aux températures correspondant à chacun des 3 mécanismes, la stabilité définie par le temps pour avoir 50 % de transformation croît beaucoup plus vite que la teneur atomique. Par exemple, figure 35, quand la concentration en chrome croît de 0,5 à 0,75 %, le rapport des temps de transformation croît :

A 200°C d'un facteur 15

A 500°C d'un facteur 2

A 625°C d'un facteur 5

L'aptitude à la stabilisation d'une seule addition est donc déjà difficile à caractériser quantitativement. L'effet de plusieurs additions simultanées est encore plus malaisé à interpréter :

- Des additions de 0,1 ou 0,2 atomes pour cent à l'uranium pur, n'ont qu'un effet négligeable sur la stabilité de la phase β ; les mêmes additions

faites à un alliage binaire accroissent par un facteur 5 à 100 ou au contraire font décroître le temps de transformation de cet alliage. Le cas des alliages UCr et USi est frappant à cet égard :

L'alliage binaire USi 0,7 % est peu stable, l'ajout de 0,12 at % de chrome accroît d'un facteur 100 le temps de transformation entre 400 et 600°C (Fig. 21 et 22). De même (Fig. 25) l'ajout de 0,13 at % de molybdène augmente considérablement la stabilité au-dessus de 475°C.

L'alliage binaire uranium-chrome à 0,5 atomes pour cent voit sa stabilité au-dessus de 400°C multipliée par 5 par l'introduction de 0,07 at % de molybdène (Fig. 8 et 14) ; 0,5 at % de molybdène donnant un facteur 13 (Fig. 15).

L'addition simultanée de molybdène et silicium à l'alliage uranium-chrome confère une grande stabilité à la phase β au-dessus de 300°C (Fig. 19).

- les faibles additions ternaires retardent beaucoup plus la transformation aux températures correspondant à la courbe en C supérieure que dans la zone de transformation martensitique.

- le fer a pour effet général d'accélérer la transformation dans la zone correspondant à la courbe en C inférieure (Fig. 15 et 16).

IV - CONCLUSION GENERALE

Ce rapport a un but descriptif, il est essentiellement une compilation des diagrammes TTT qui ont été tracés ces dernières années suivie d'une étude de l'influence de divers paramètres, tels que :

- L'effet du traitement thermique qui précède la transformation $\beta \rightarrow \alpha$
- L'effet d'une concentration croissante de divers éléments d'addition sur le diagramme TTT et la zone de température correspondant à chaque mode de transformation.
- L'effet de plusieurs additions simultanées.

Une discussion plus générale de ces résultats expérimentaux sera faite ultérieurement. Ont été déduites les conclusions suivantes :

Les diagrammes TTT que nous avons tracés pour l'uranium non allié, et les alliages à très faibles teneurs, correspondent à des temps de transformation nettement plus courts que ceux tracés par d'autres auteurs.

Dans le cas des alliages stabilisant assez longtemps la phase β comme par exemple UCr 0,1 %, nous avons trouvé parfois une transformation plus rapide que d'autres auteurs. Ceci peut s'expliquer, par des différences mineures de composition et aussi par la manière de définir le temps zéro, convention rarement précisée dans la littérature.

- La présence, pour les alliages d'uranium à faible teneur de 2 courbes en forme de C superposées, apparaît une règle générale. L'existence de 2 mécanismes de transformation dans la zone correspondant à une seule courbe en C supérieure n'est pas mise en doute pour des raisons décrites ailleurs ; mais l'étude de la cinétique de transformation à ces températures ne met pas en évidence une transition brutale d'un mécanisme à un autre, mais au contraire un passage progressif.

Les irrégularités observées sur les courbes de certains alliages entre 550 et 600°C, ne peuvent être interprétées sans ambiguïté comme l'évidence du passage d'un mécanisme à l'autre.

- Le cycle thermique précédent la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (trempe étagée du domaine de stabilité des phases β ou γ , ou réchauffement de phase β métastable) influence la cinétique de décomposition à haute et basse température (transformation eutectoïde et martensitique), mais pas dans la zone de température intermédiaire correspondant à la transformation supposée du type bainitique.

- Dans le cas des alliages binaires, la stabilité de la phase β croît avec la concentration aux températures correspondant à chacun des 3 mécanismes. Elle varie différemment pour chacun des 3 mécanismes. Globalement la stabilité décroît dans l'ordre chrome, molybdène, silicium.

Une addition ternaire aussi faible que 0,07 à 0,1 atome pour cent, peut modifier considérablement la stabilité de la phase β des alliages binaires.

- L'étude de l'évolution des diagrammes TTT en fonction de la concentration, confirme que quand la teneur décroît, le mécanisme martensitique est actif à température de plus en plus élevée faisant progressivement disparaître la zone de transformation bainitique. Il vient finalement chevaucher la zone de transformation sans cohérence, celle-ci continuant à exister aux températures les plus élevées.

Manuscrit reçu le 23 décembre 1965

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AUBERT H.
Rapport CEA R-2186 - 1962
- [2] JEPSON M.D. et al
A/Conf. 15/P/27 - 1958
- [3] WHITE D.W. Jr.
J. of Metals - Novembre 1955
- [4] DIXON P.H. - BURKE J.
AERE-R-4431 - 1964
- [5] DOLDON R.
IGR-TN/C-370 - 1956
- [6] LEHMANN J.
Rapport CEA R-1261 - 1959
- [7] AUBERT H - GERLAND J.
Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie LVI n° 4 - 1959
- [8] AUSTIN J.B. - RICKETT R.L.
Metals Technology 5 - Techn. publ. 964 - Septembre 1938
- [9] JOHNSON W.A.
Trans. AIME, 150, p.208 - 1942
- [10] DELAPLACE J.
Rapport CEA R-1399 - 1960
- [11] DIXON P.H. - BURKE J.
AERE-R-4431 - 1964
- [12] COLOMBIE M. - FOURE M.
Journées d'automne 1964 - A paraître dans les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie

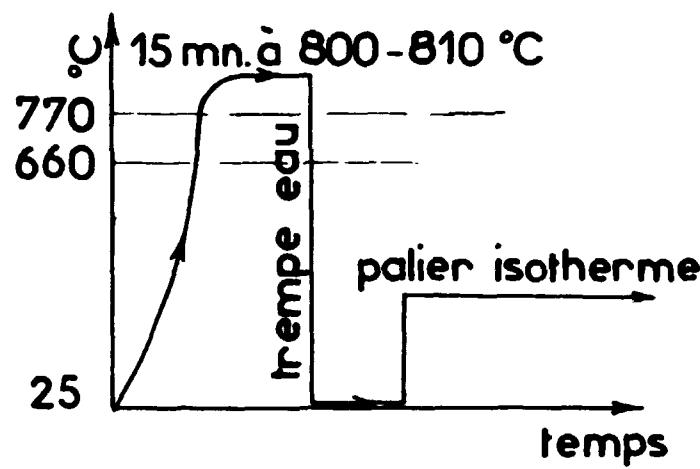
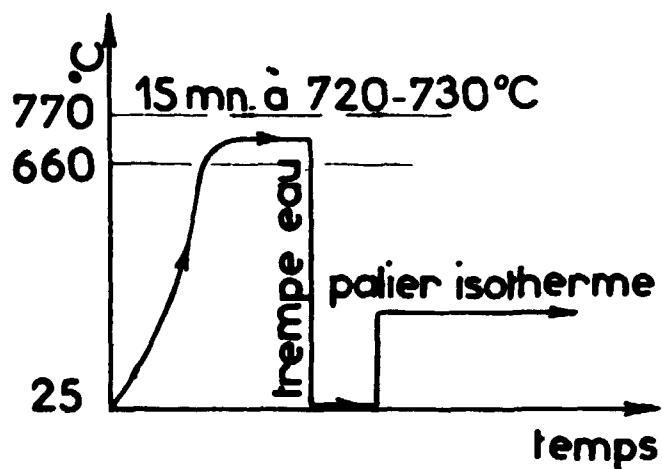
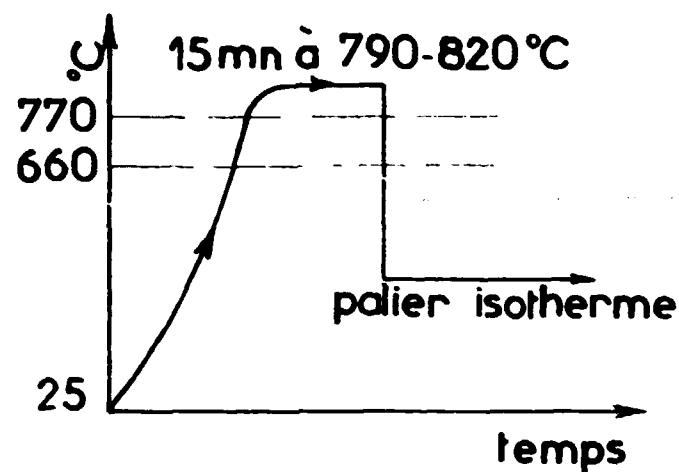
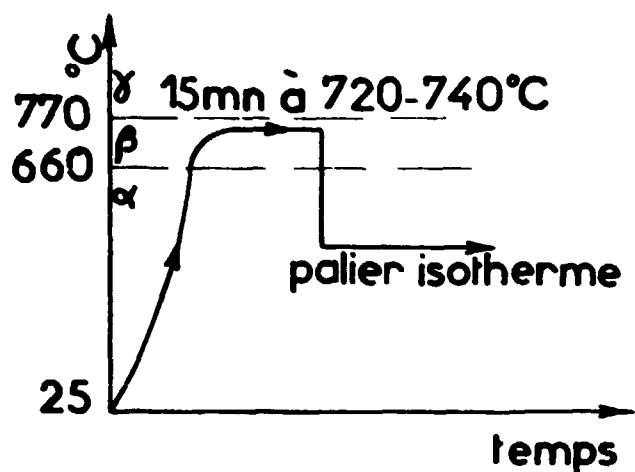


Fig. 1 – Schémas des cycles thermiques possibles avant transformation

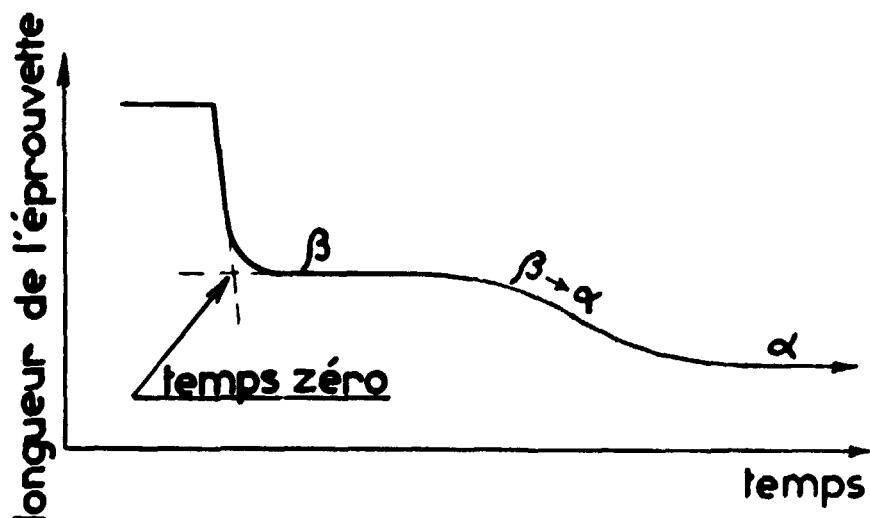
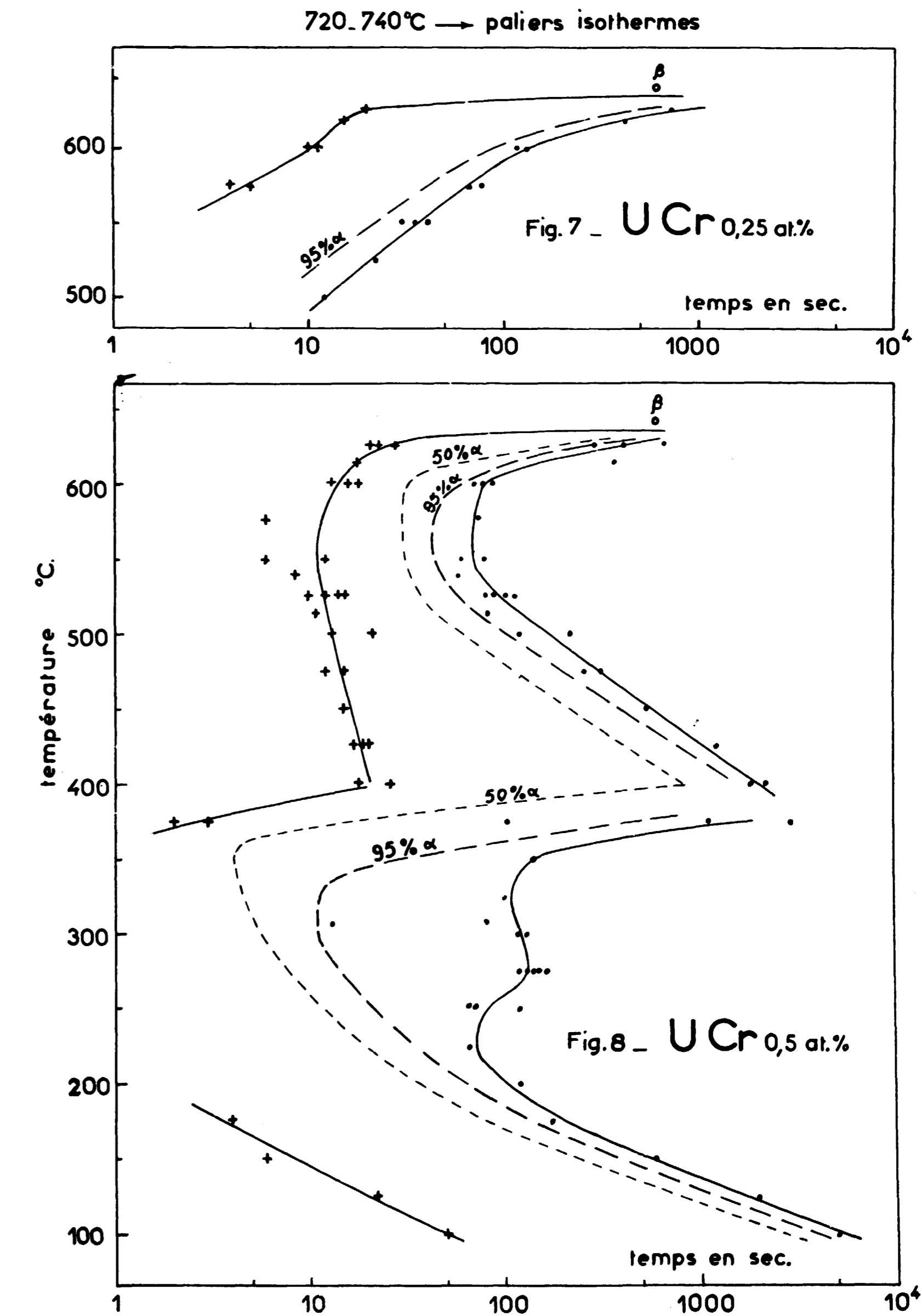
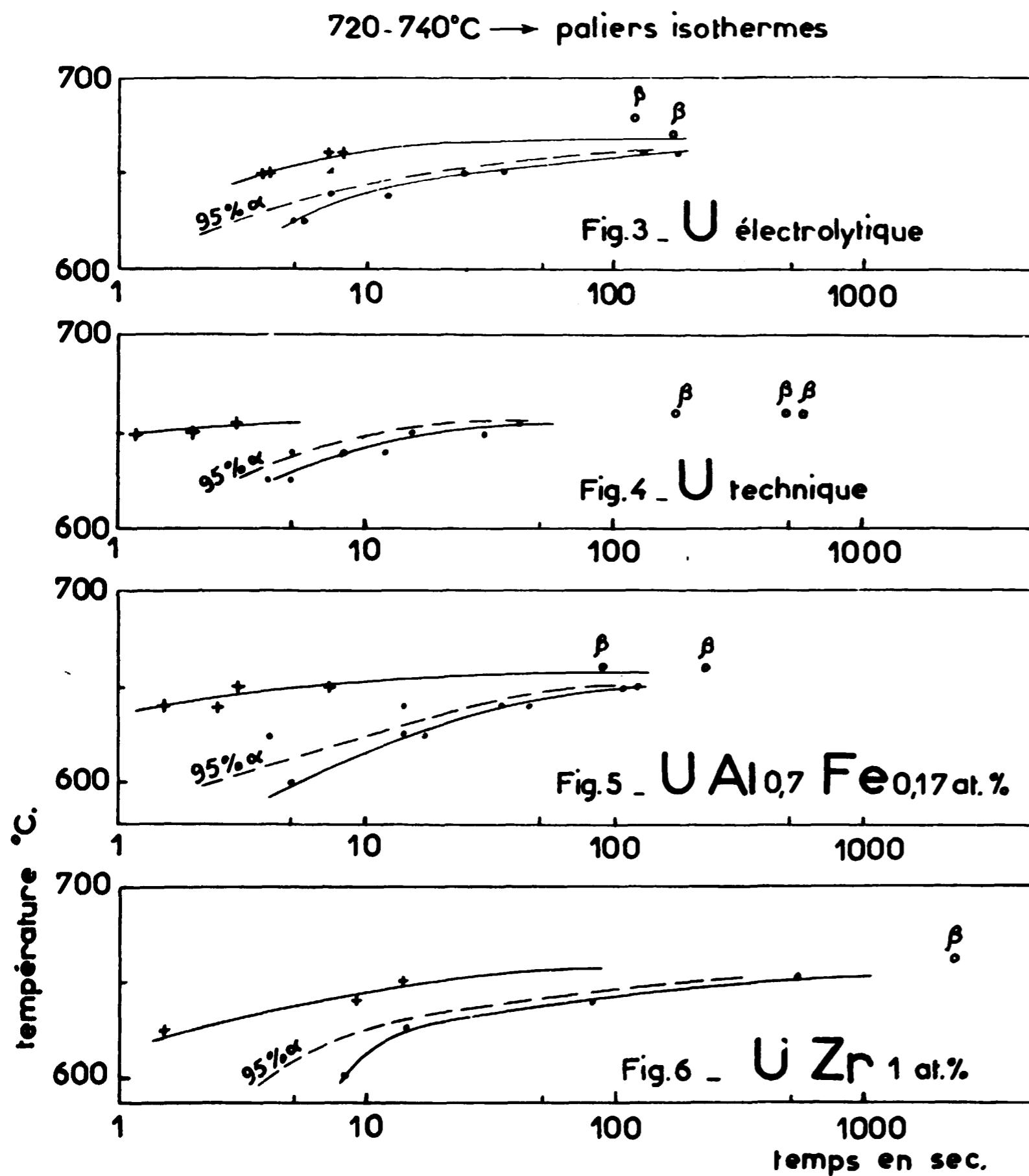
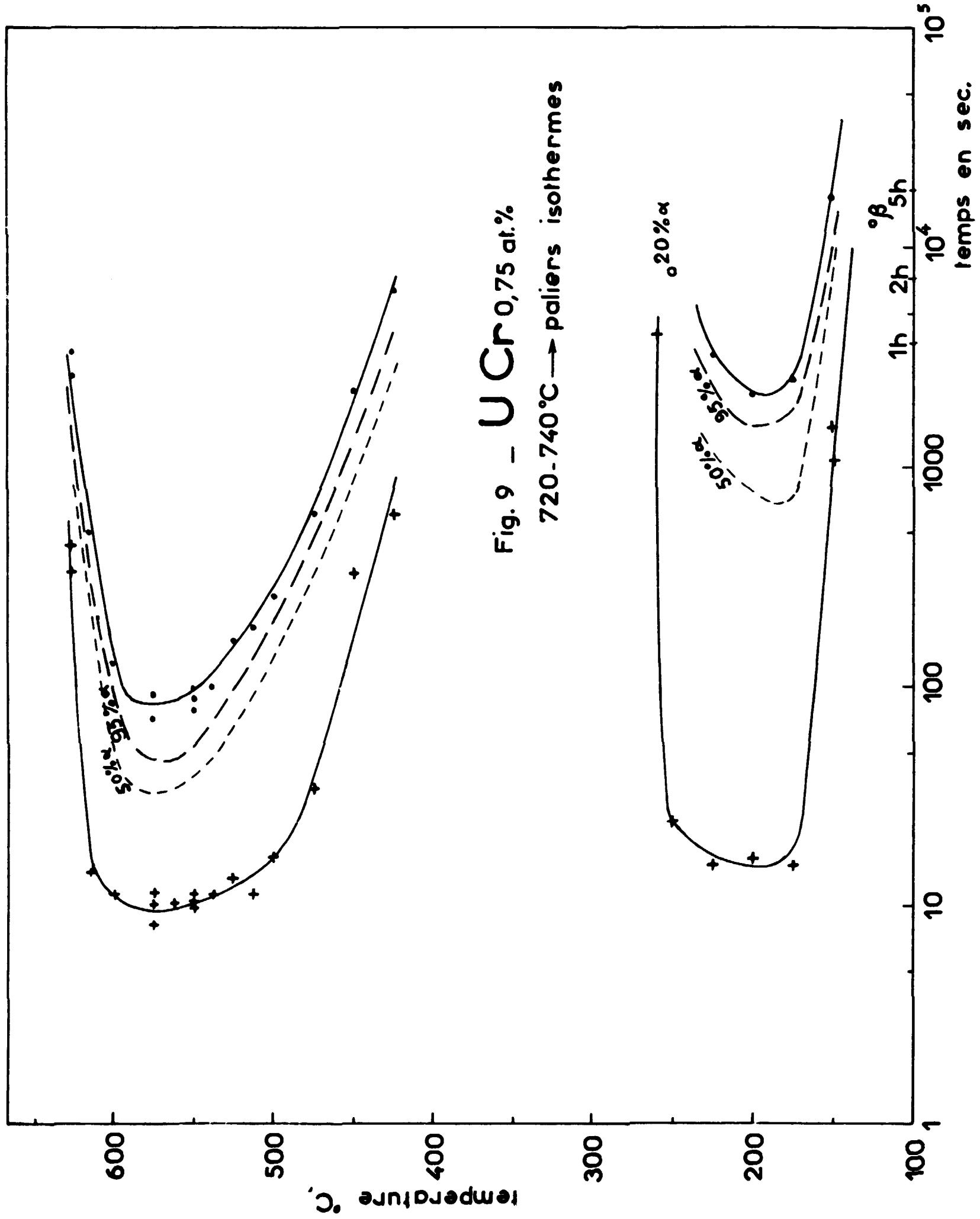
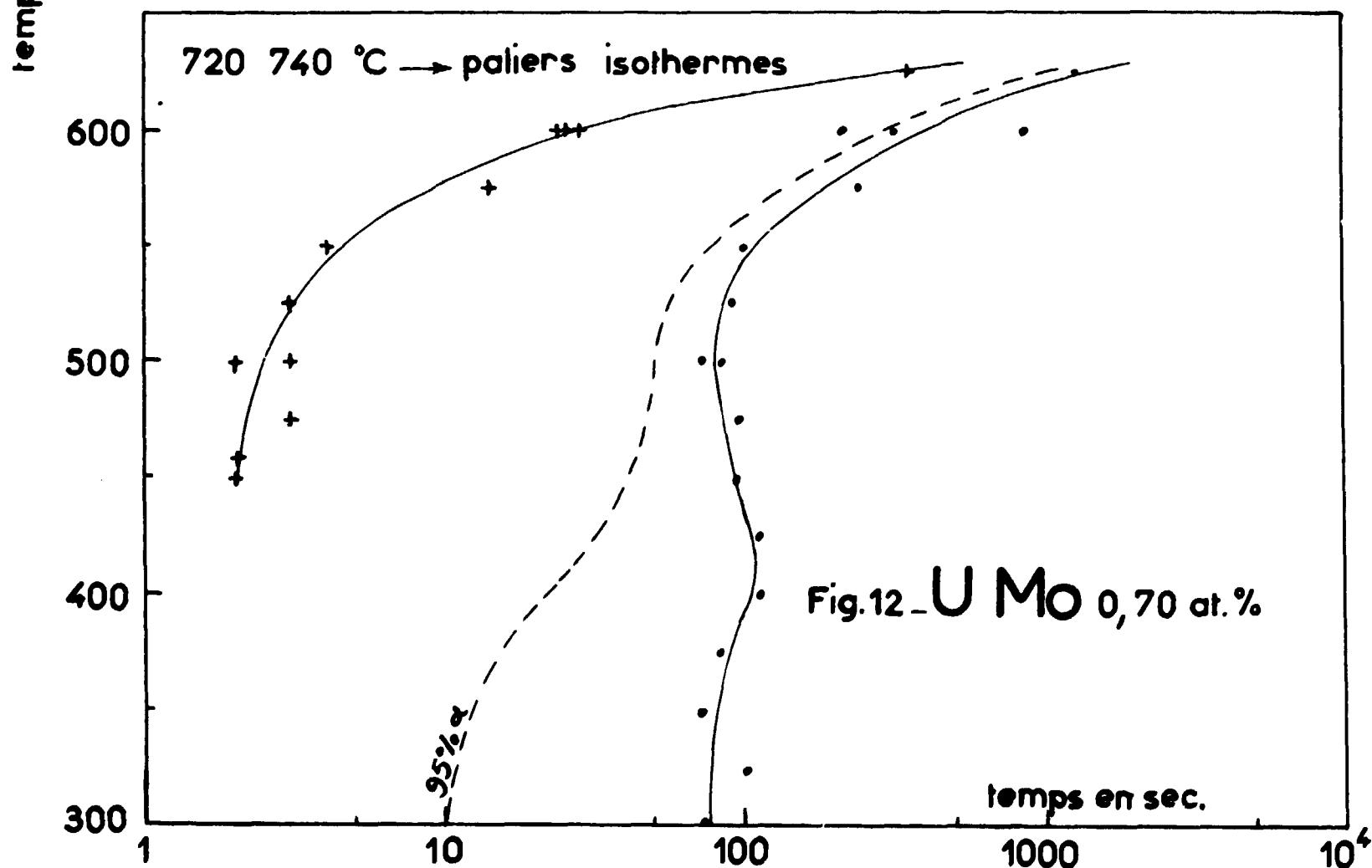
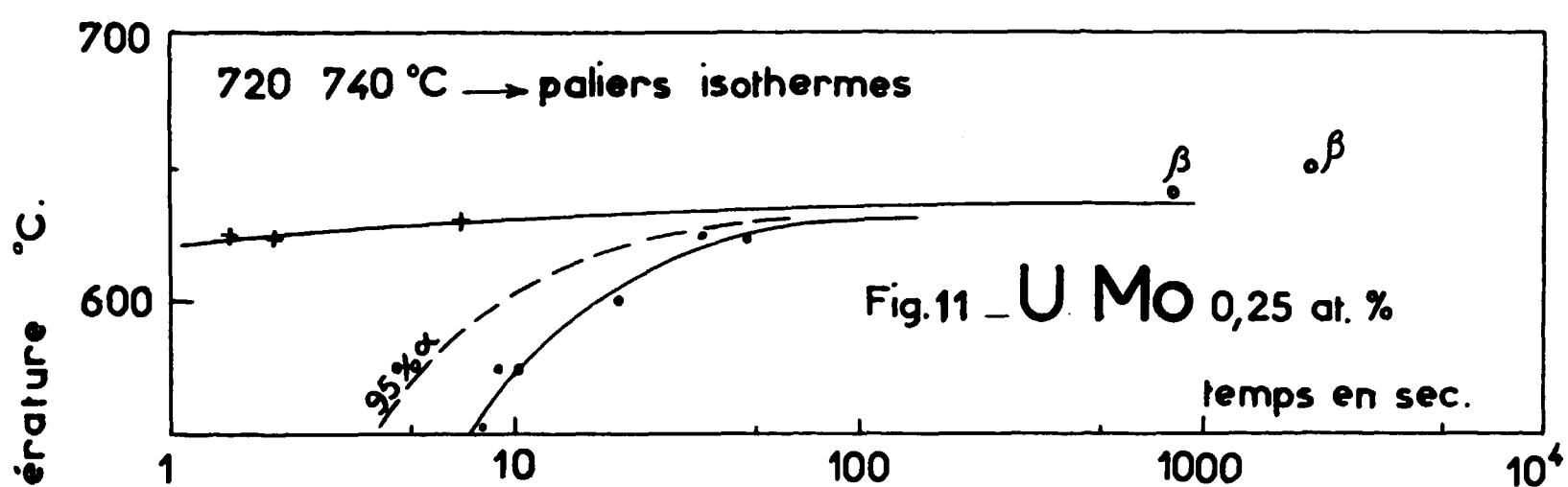
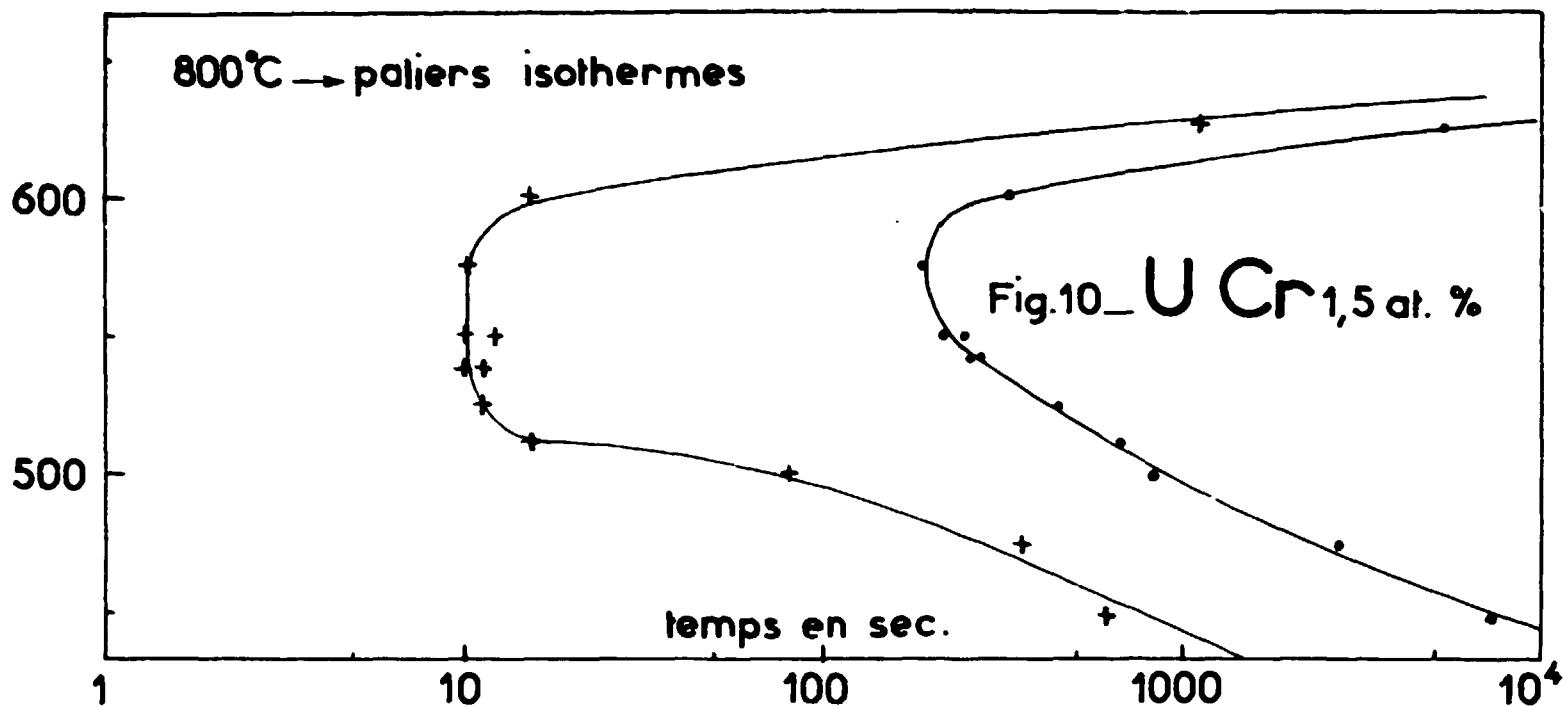


Fig. 2 – Détermination du temps zéro







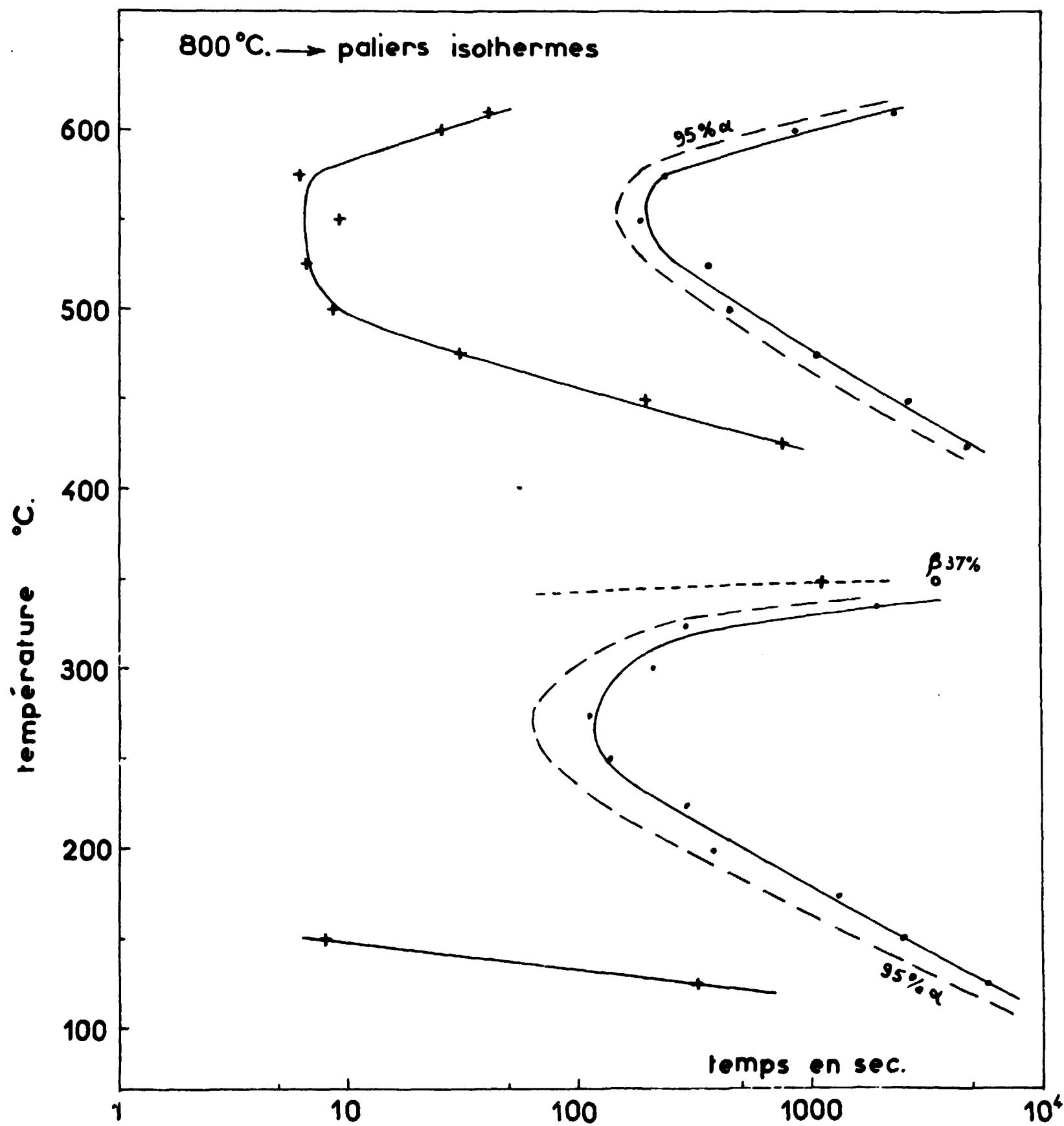


Fig. 13 — U Mo 1,2 at. %

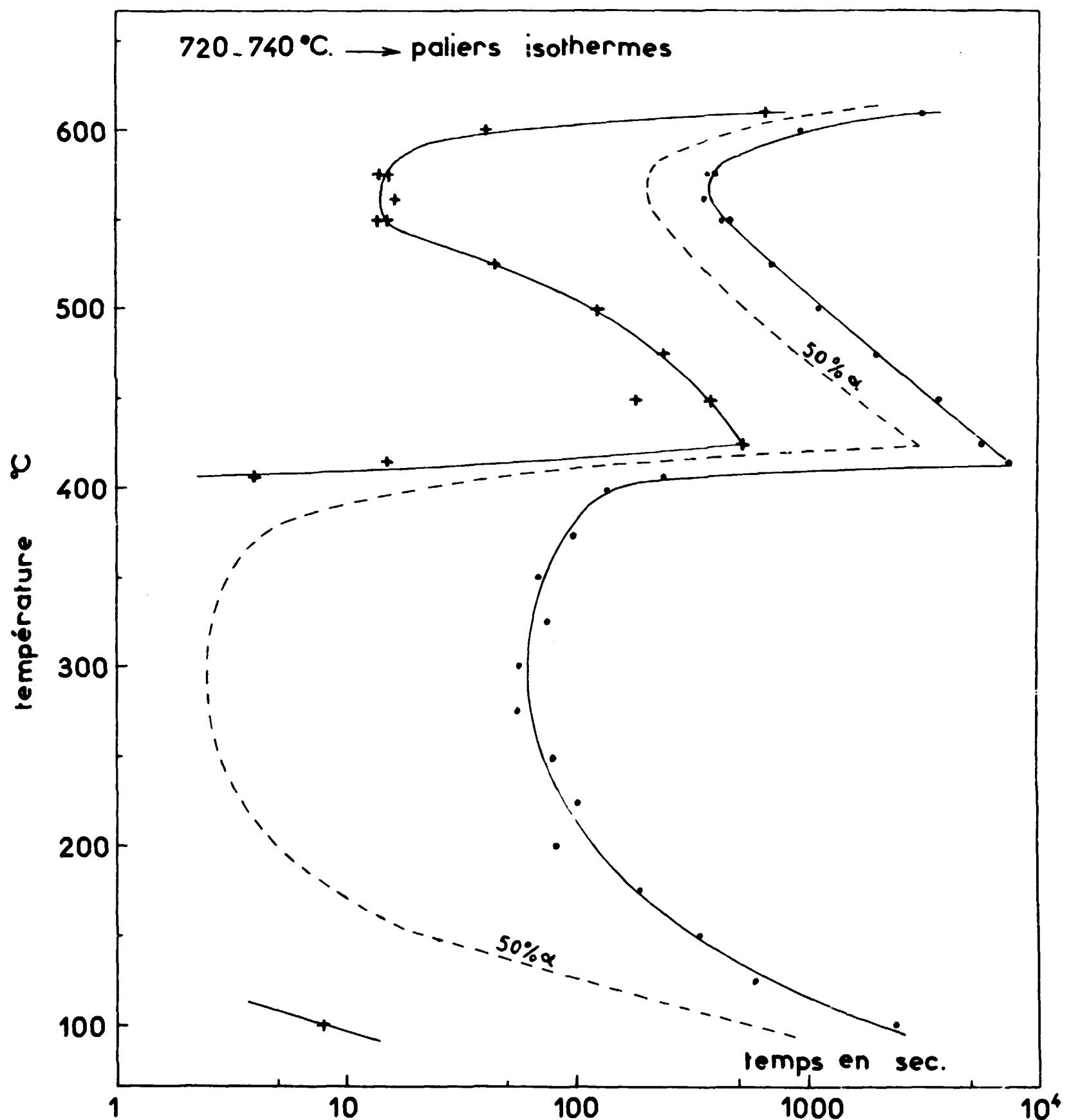
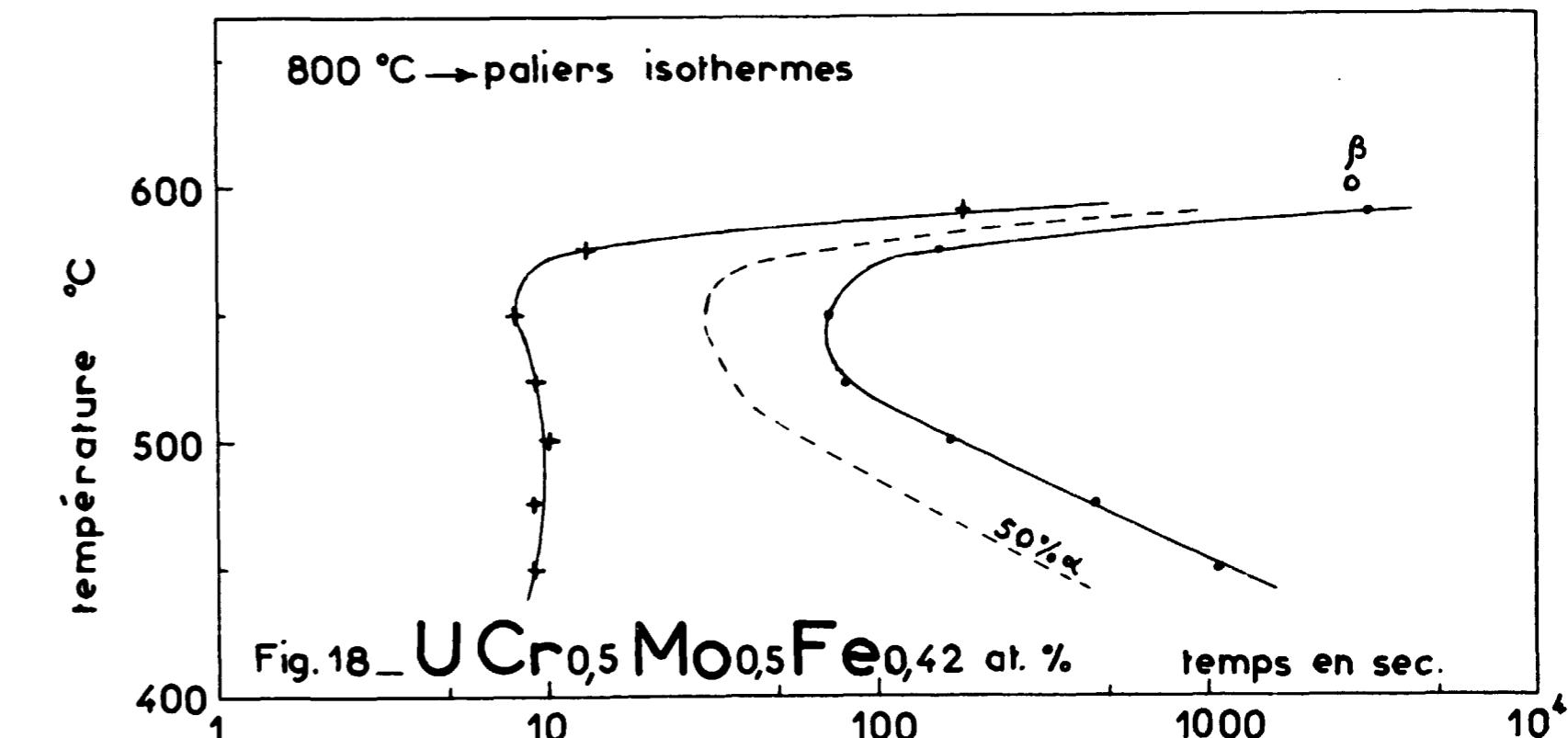
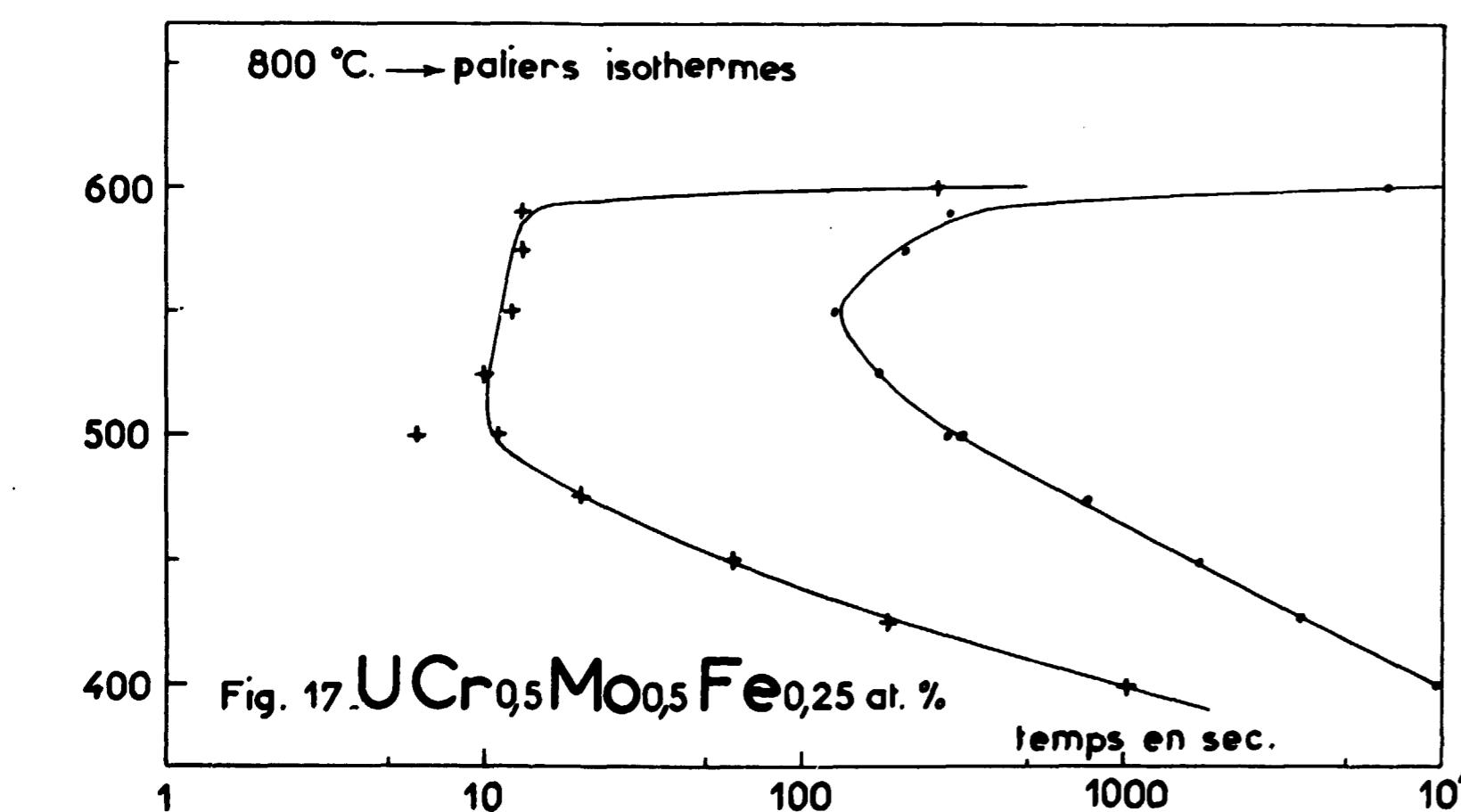
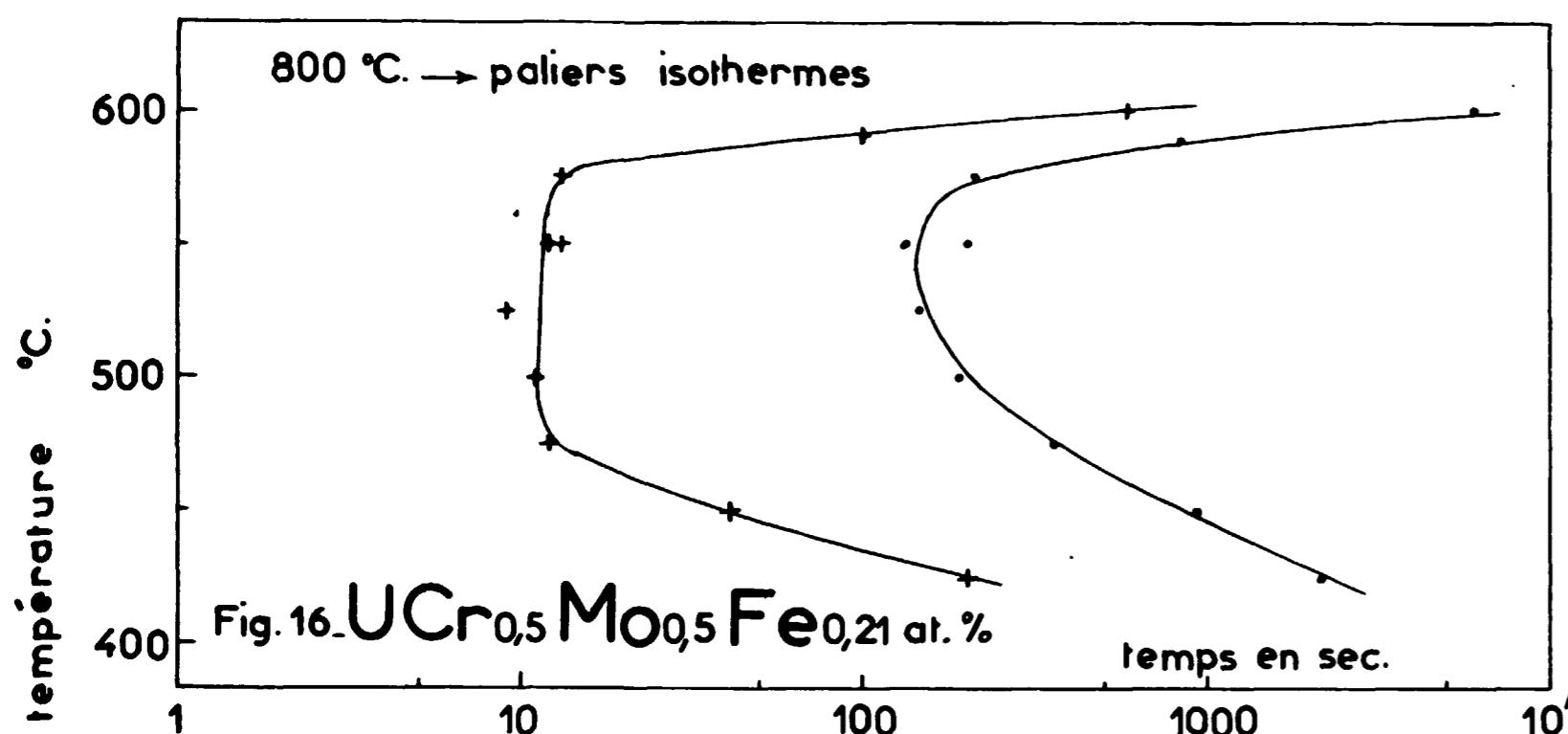
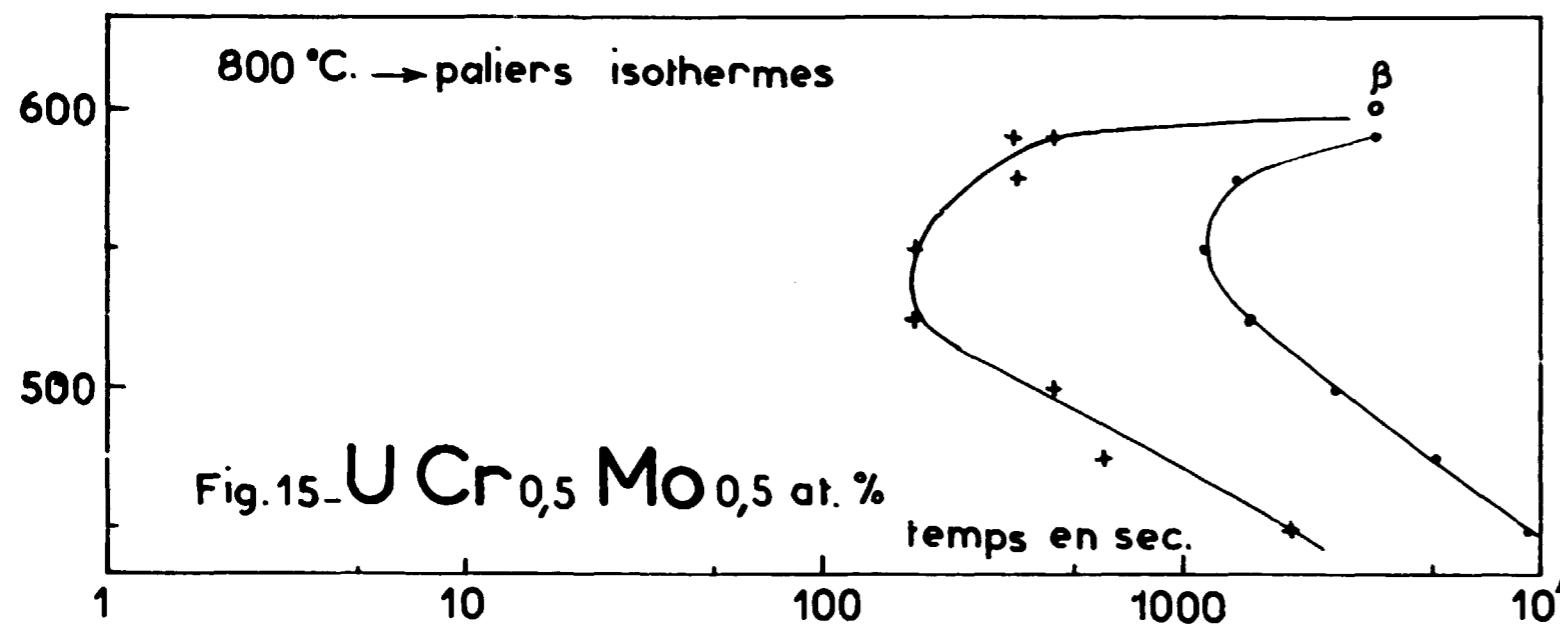
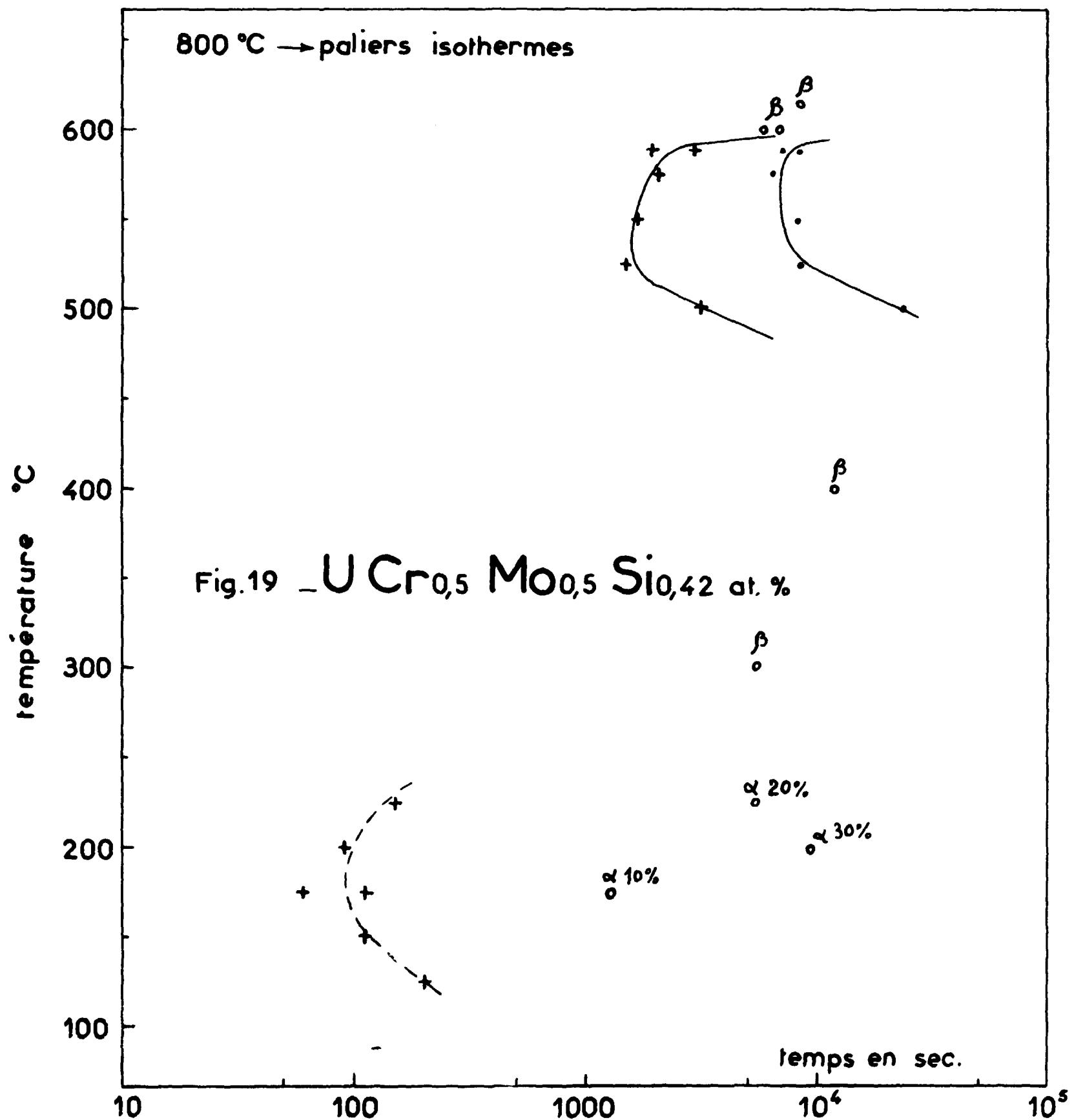
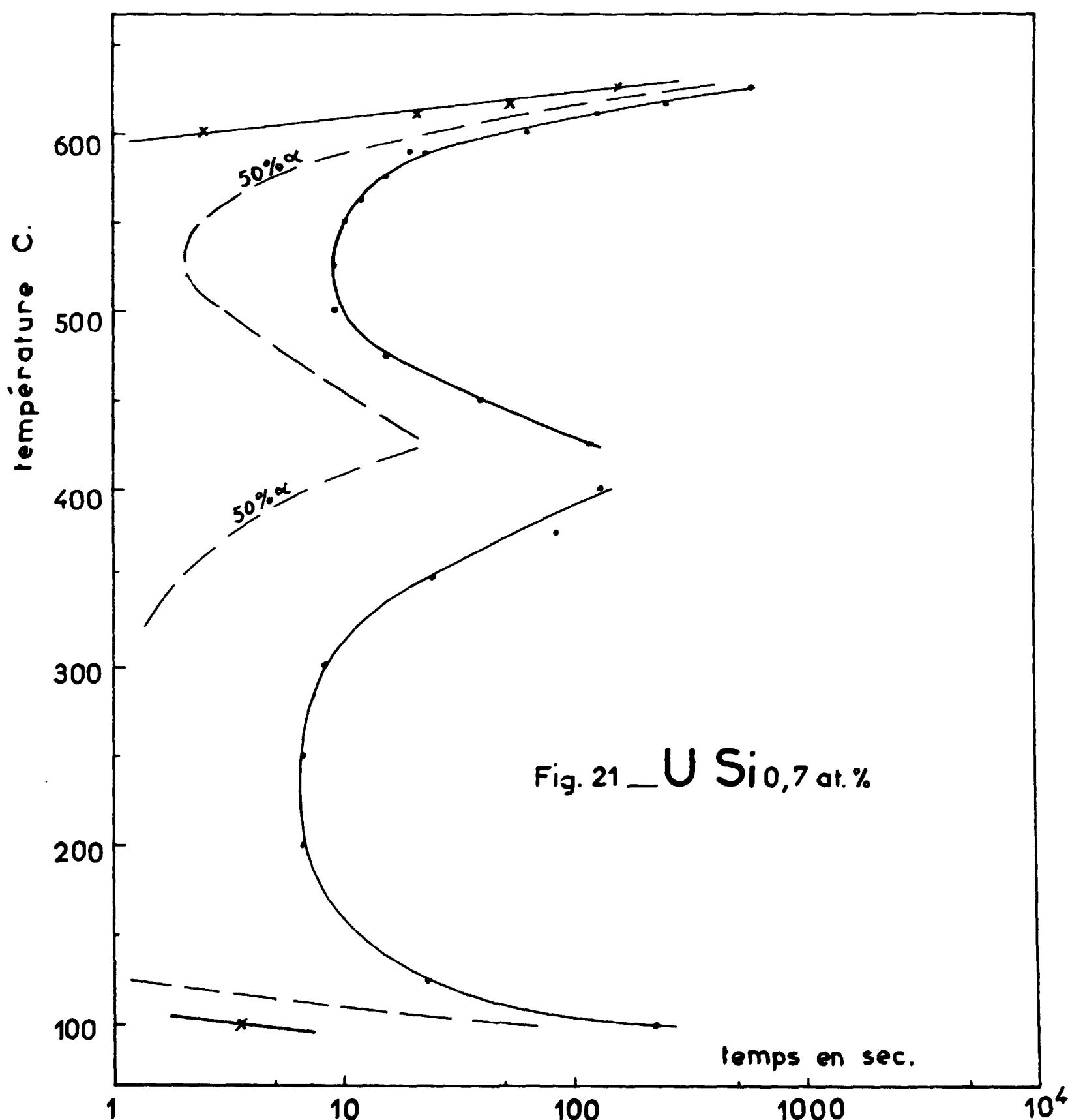
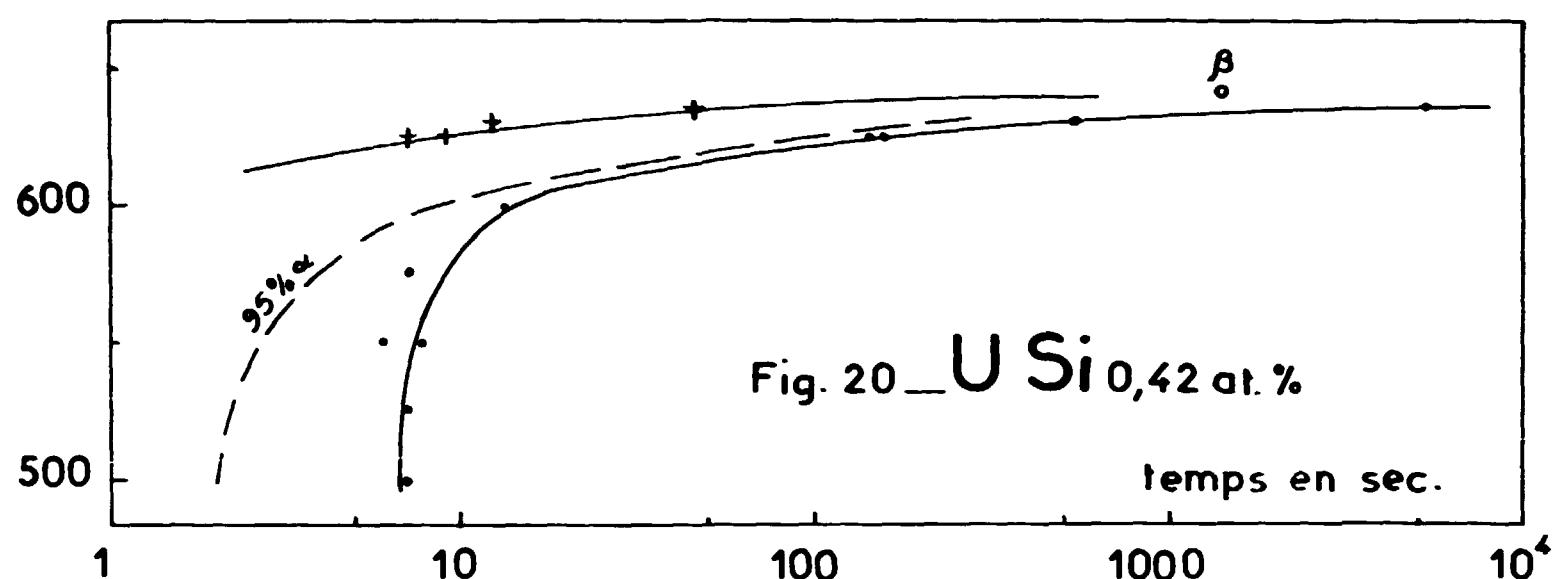


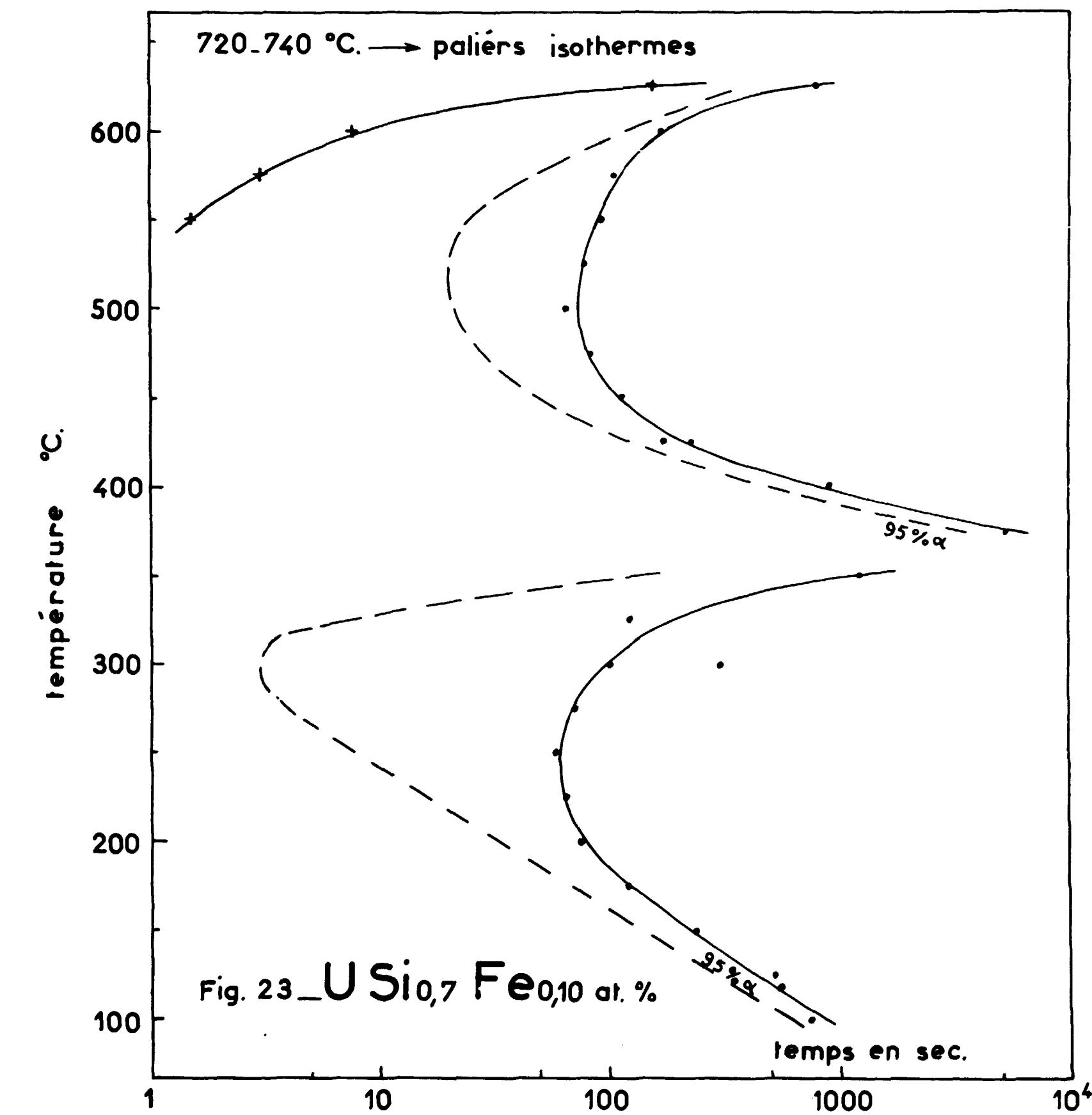
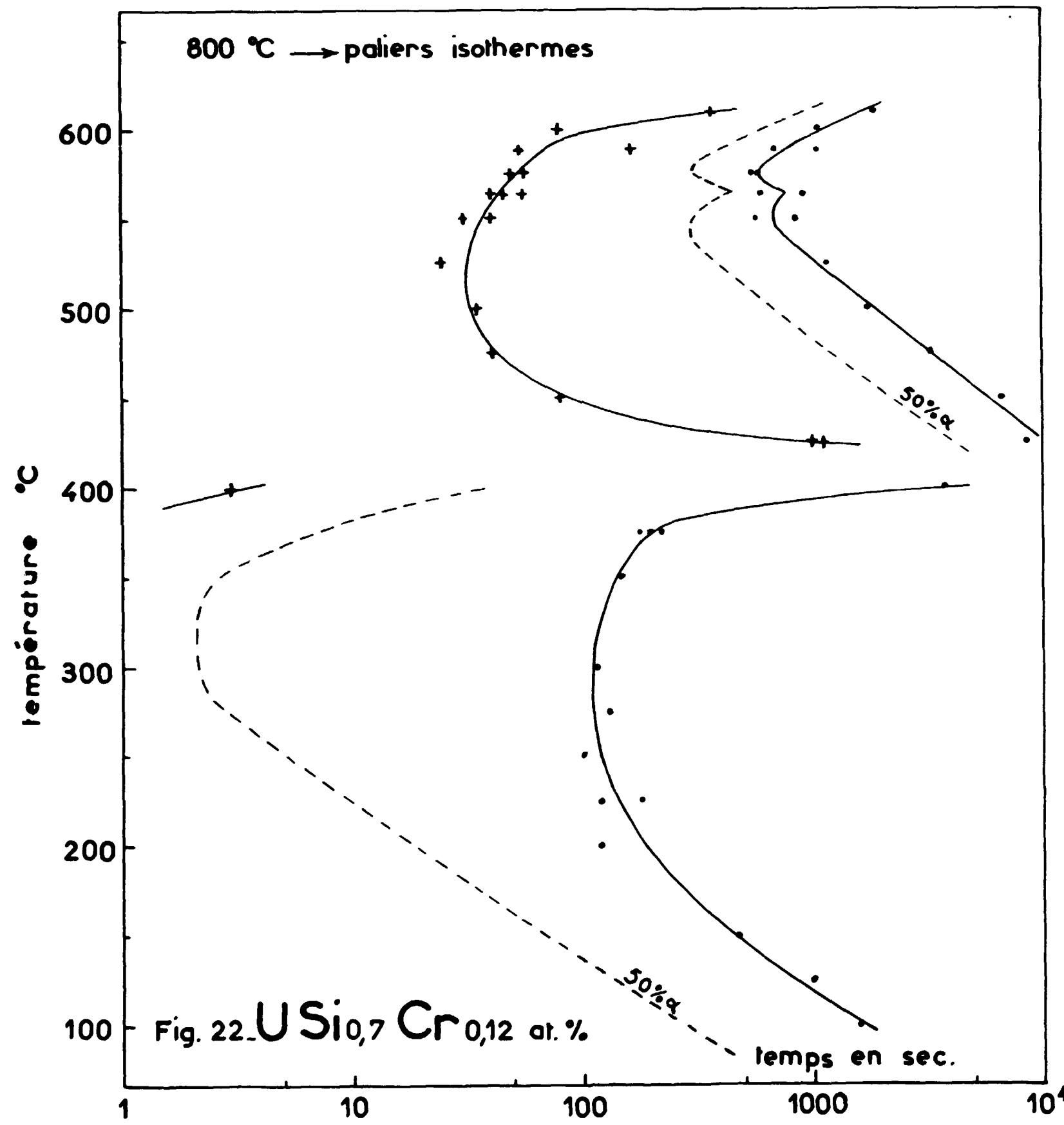
Fig. 14 - $\text{U Cr}_{0.5}\text{Mo}_{0.07}$ at. %

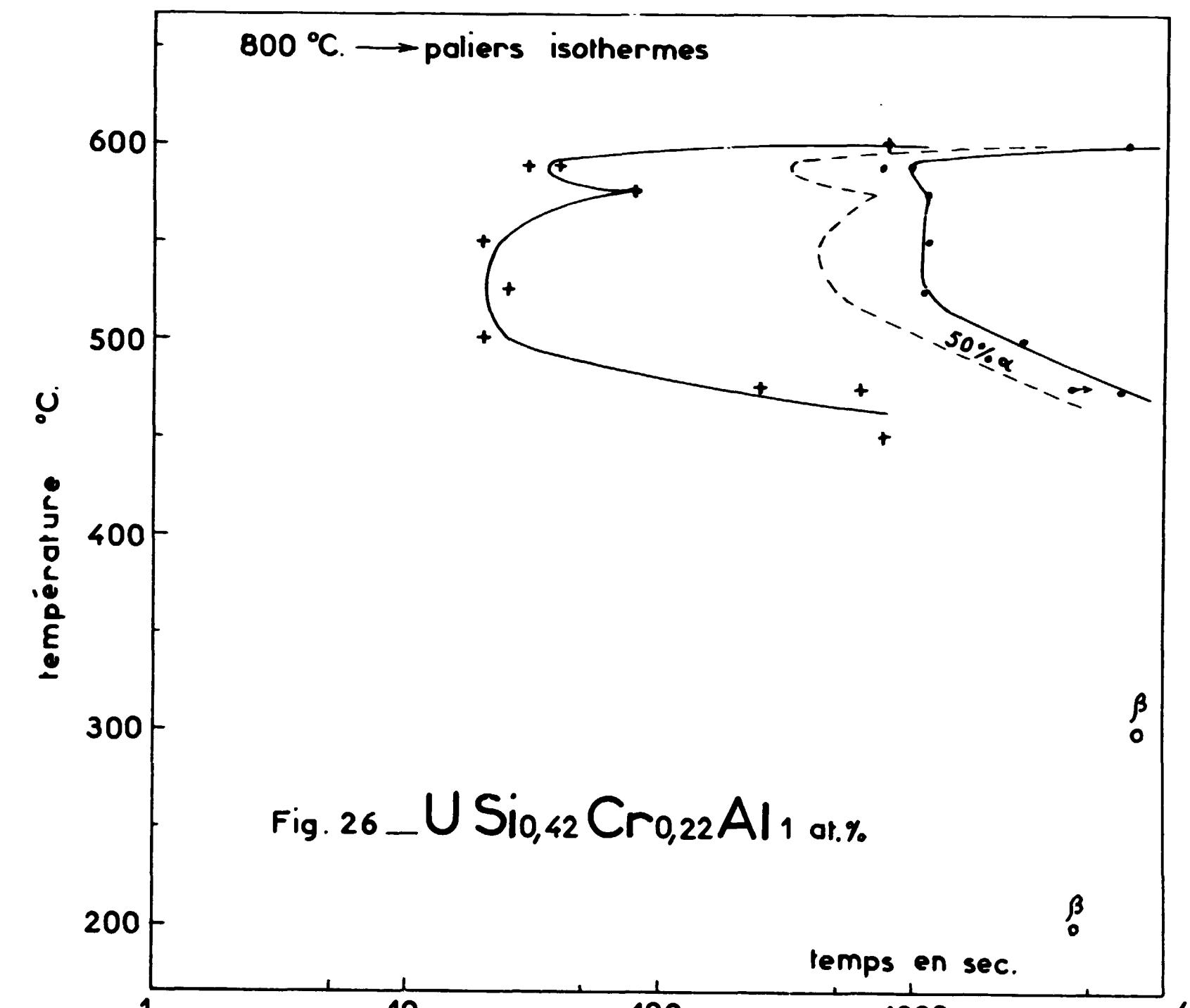
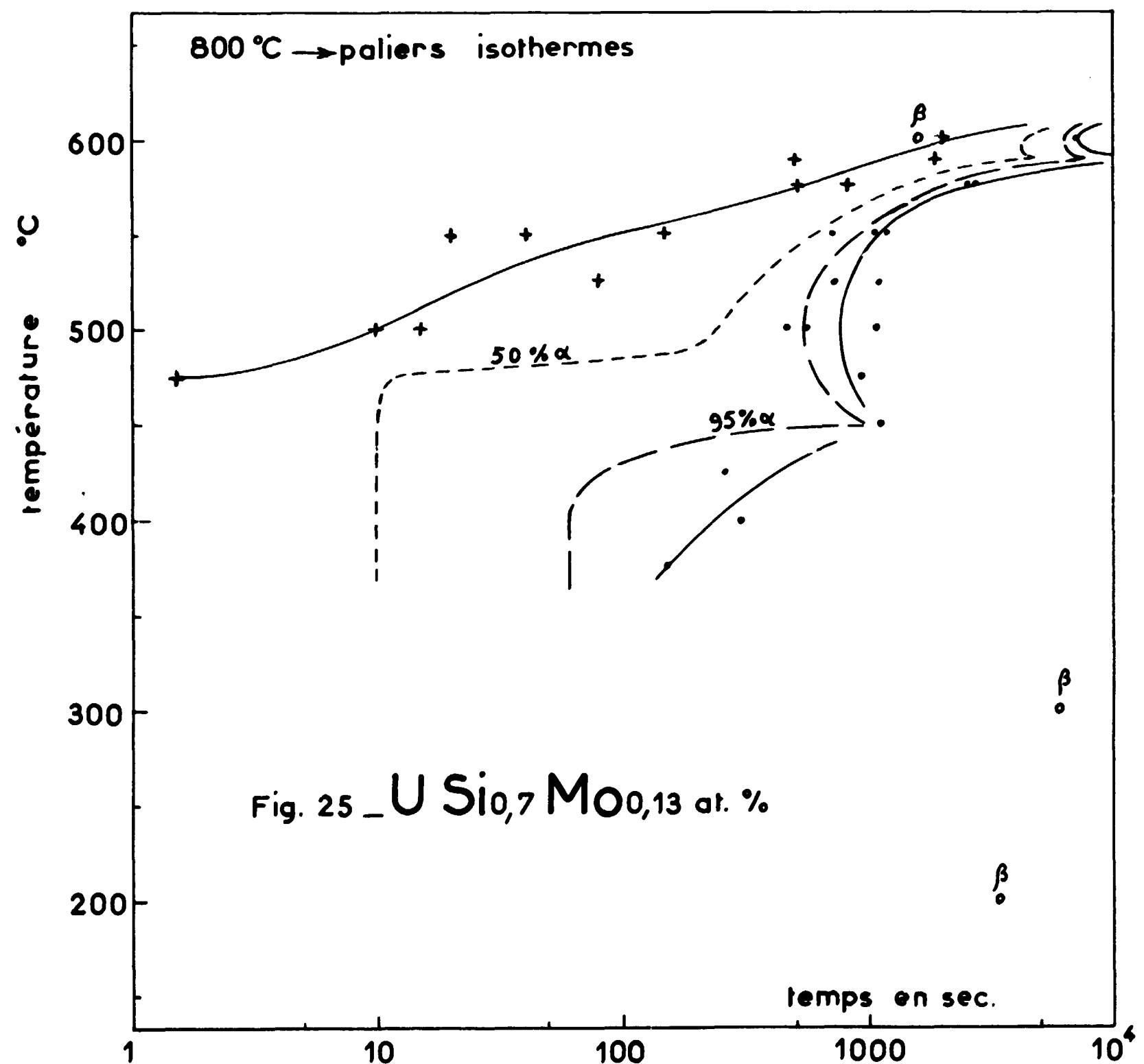
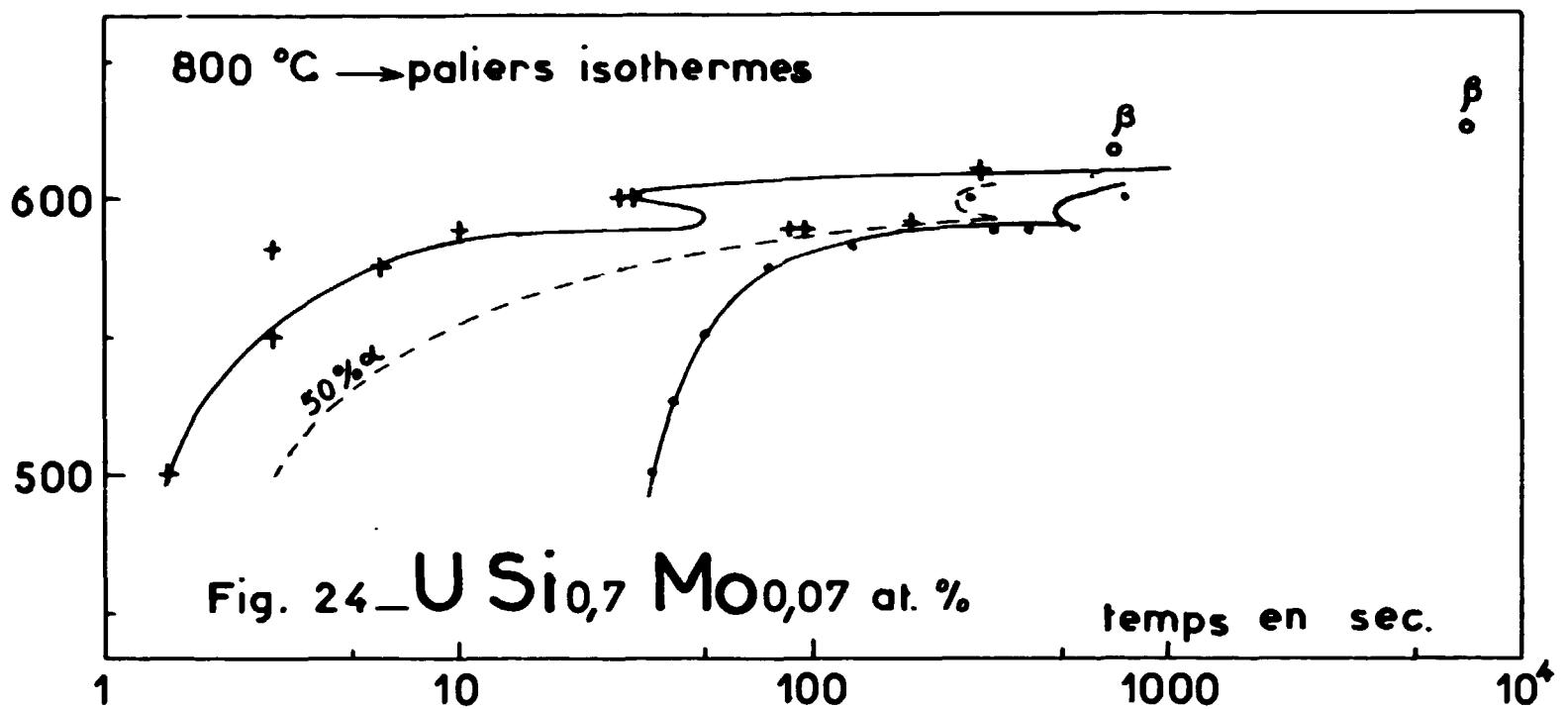




720-740°C → paliers isothermes







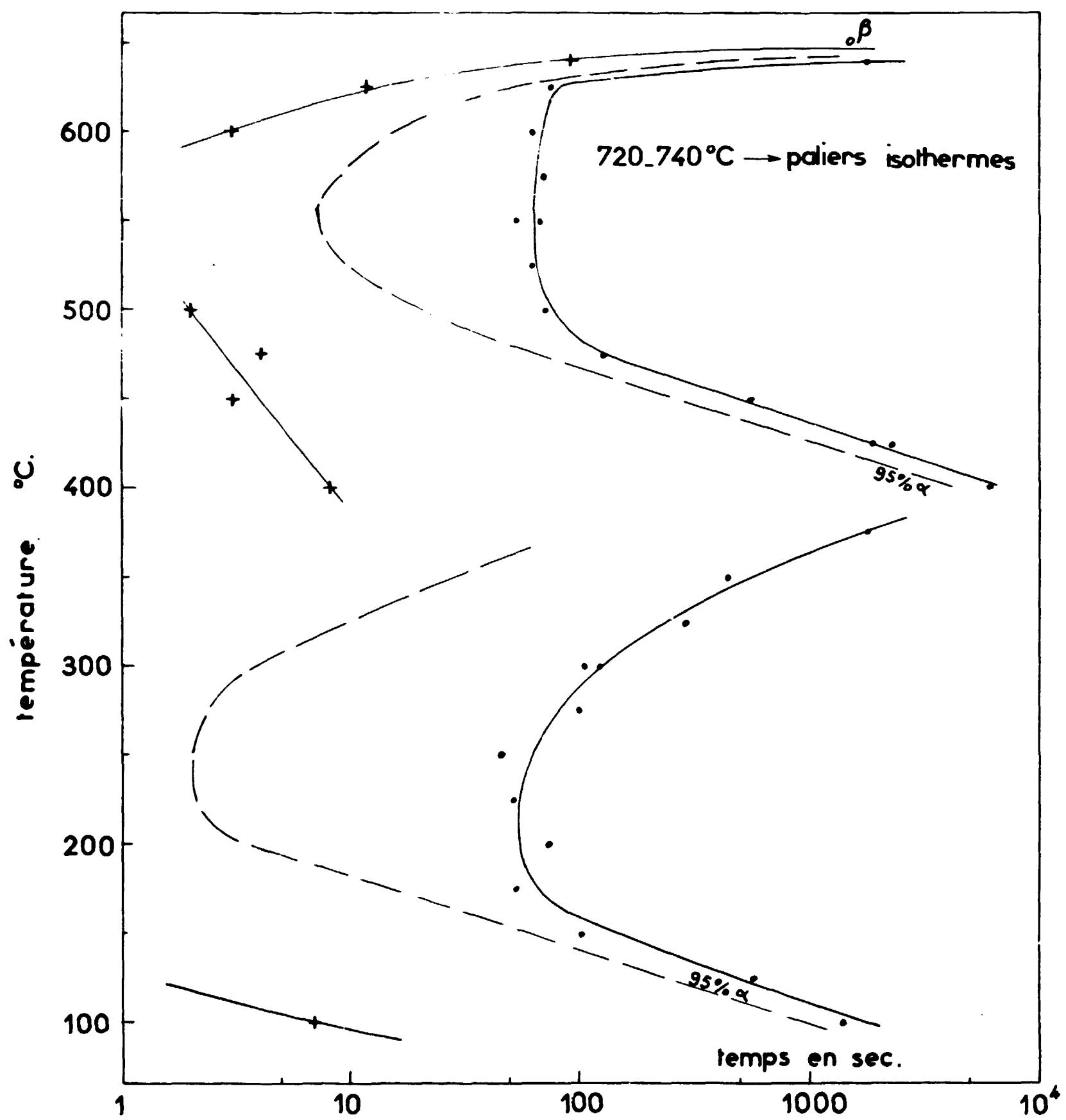
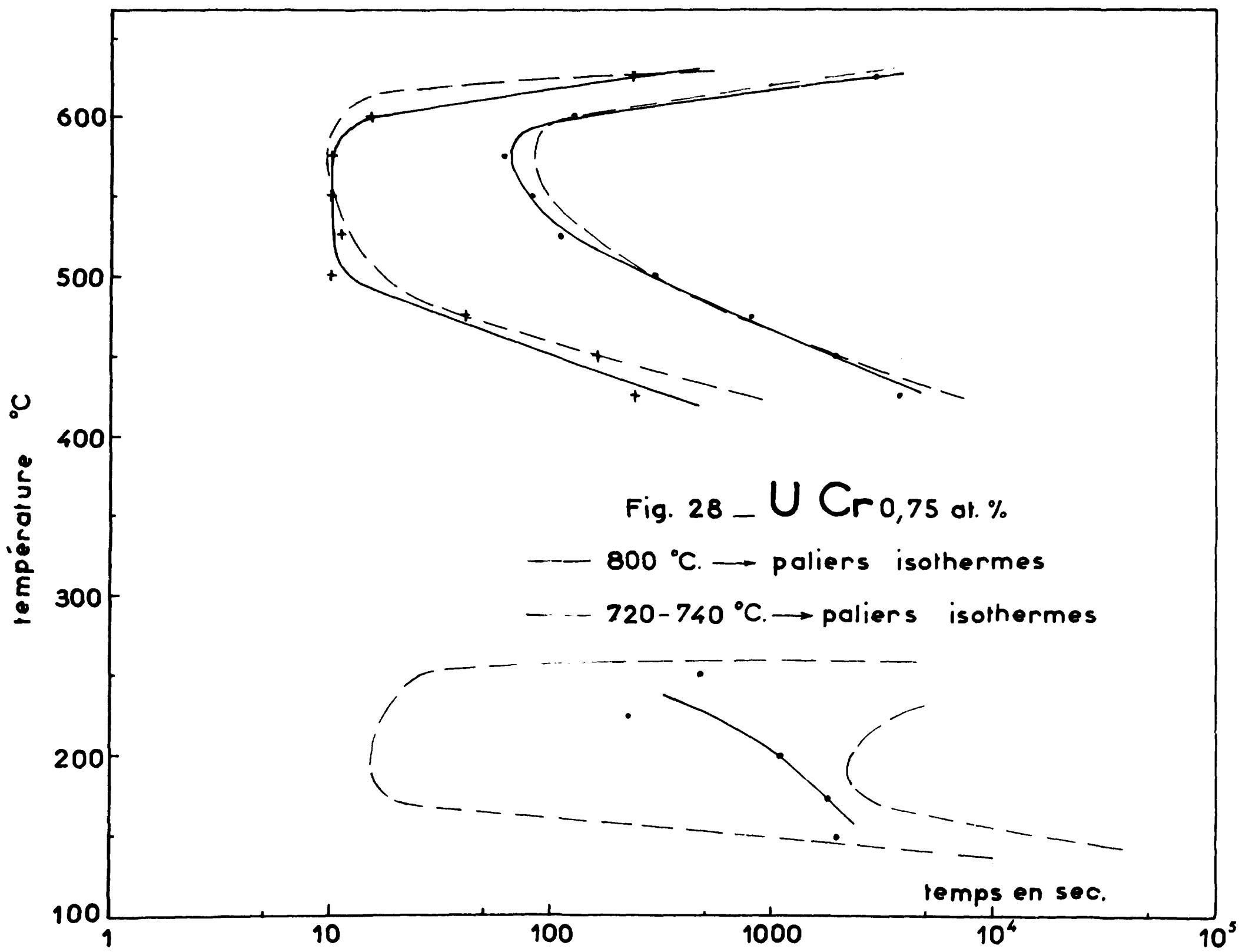
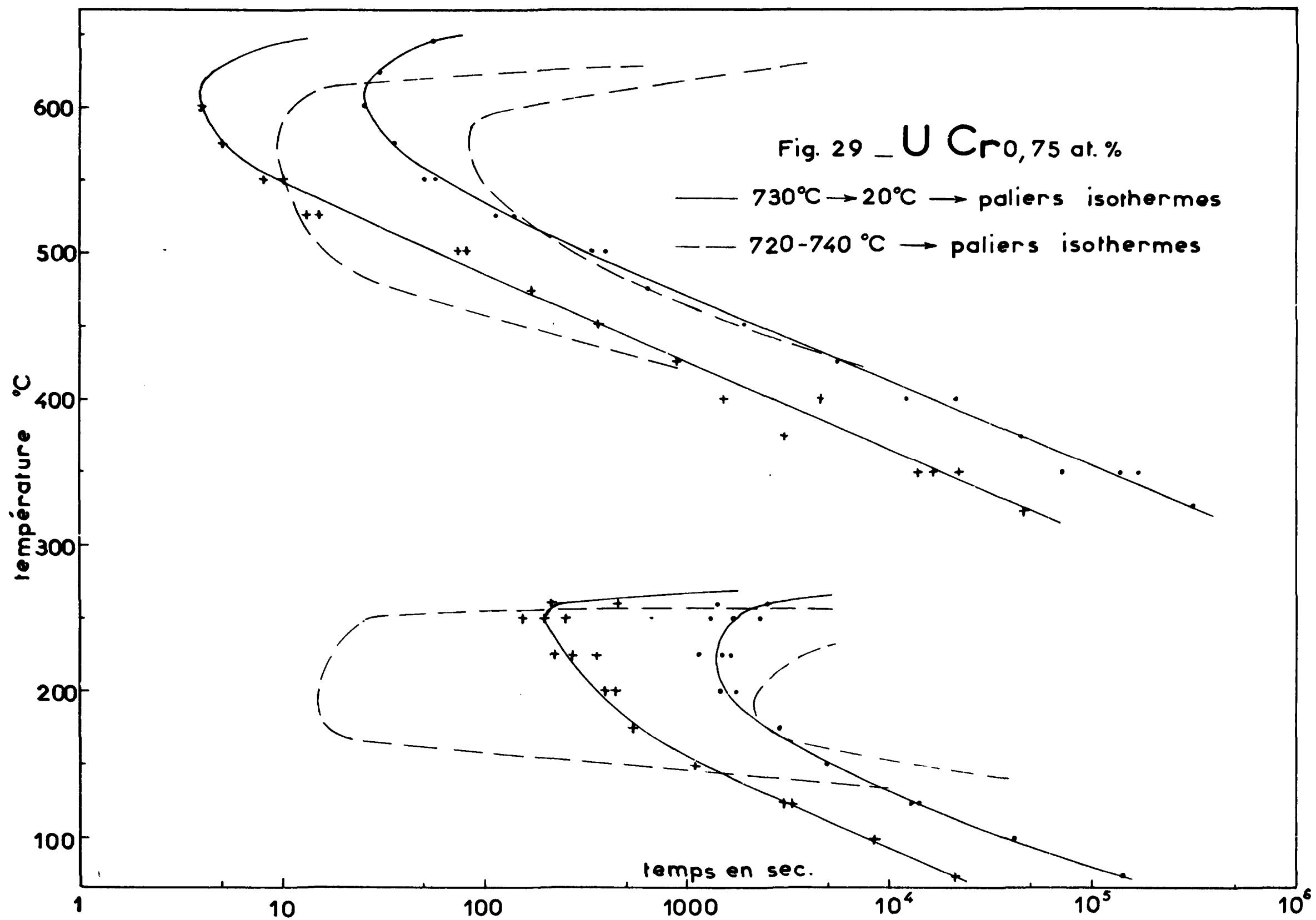
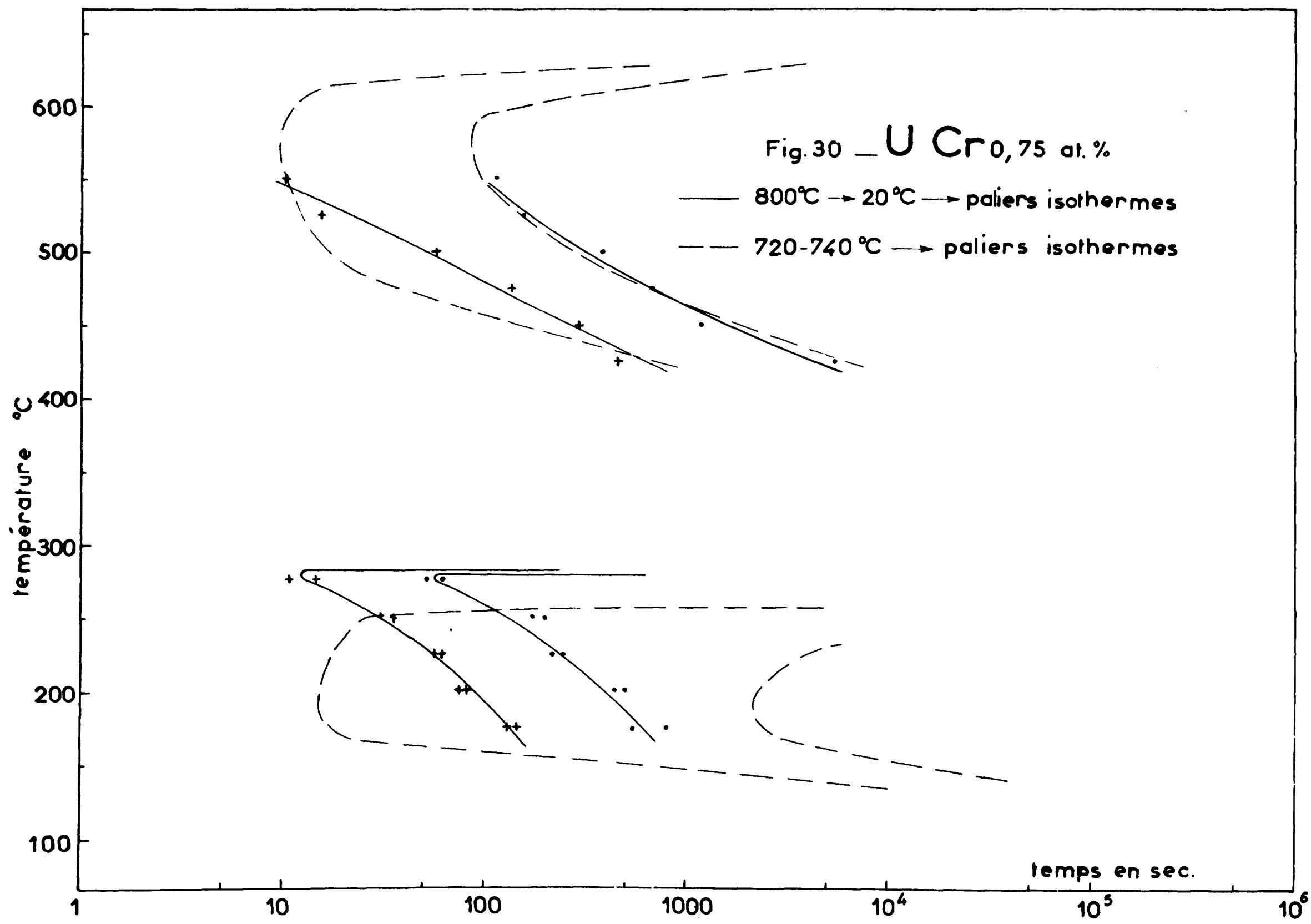
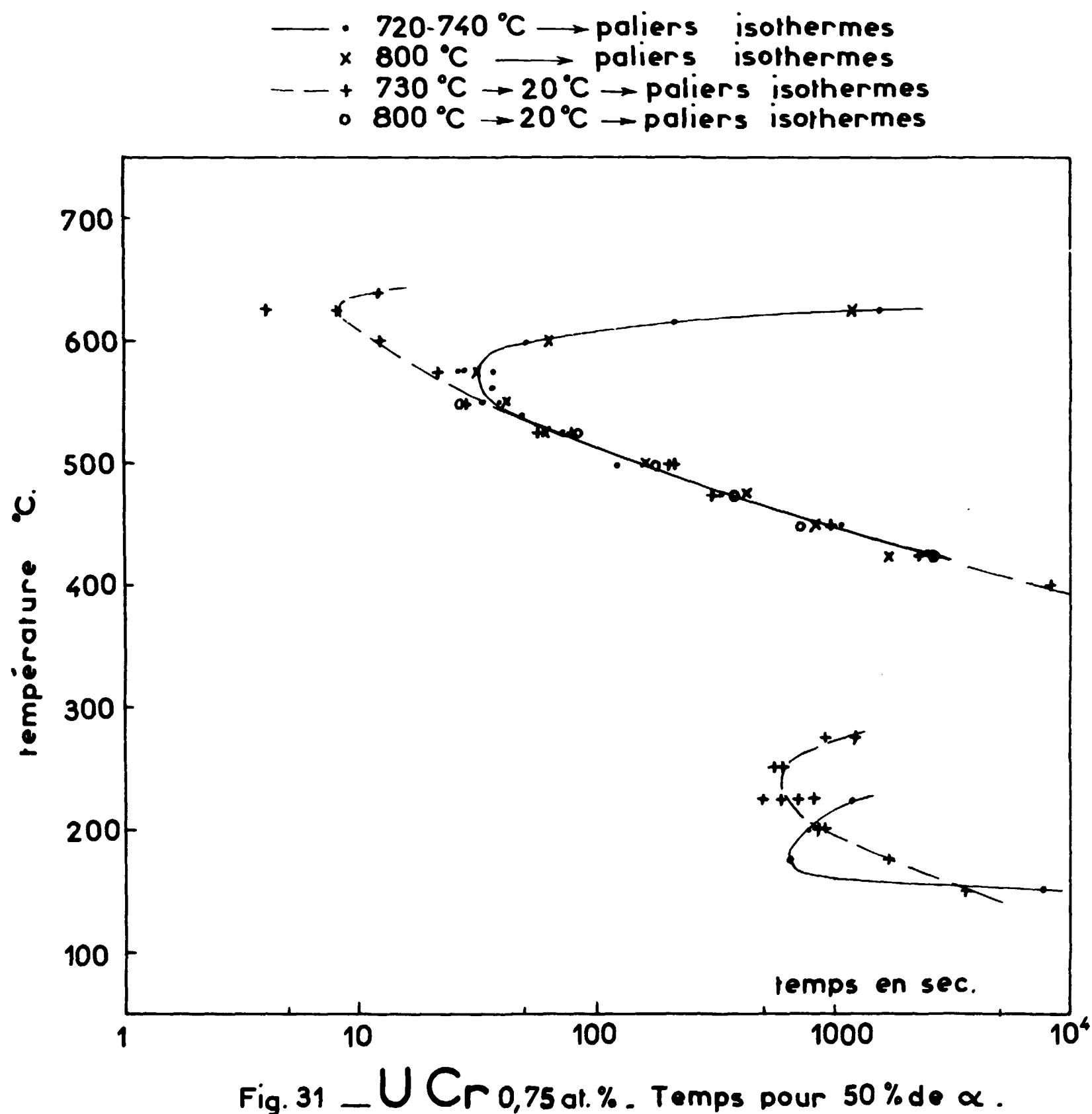


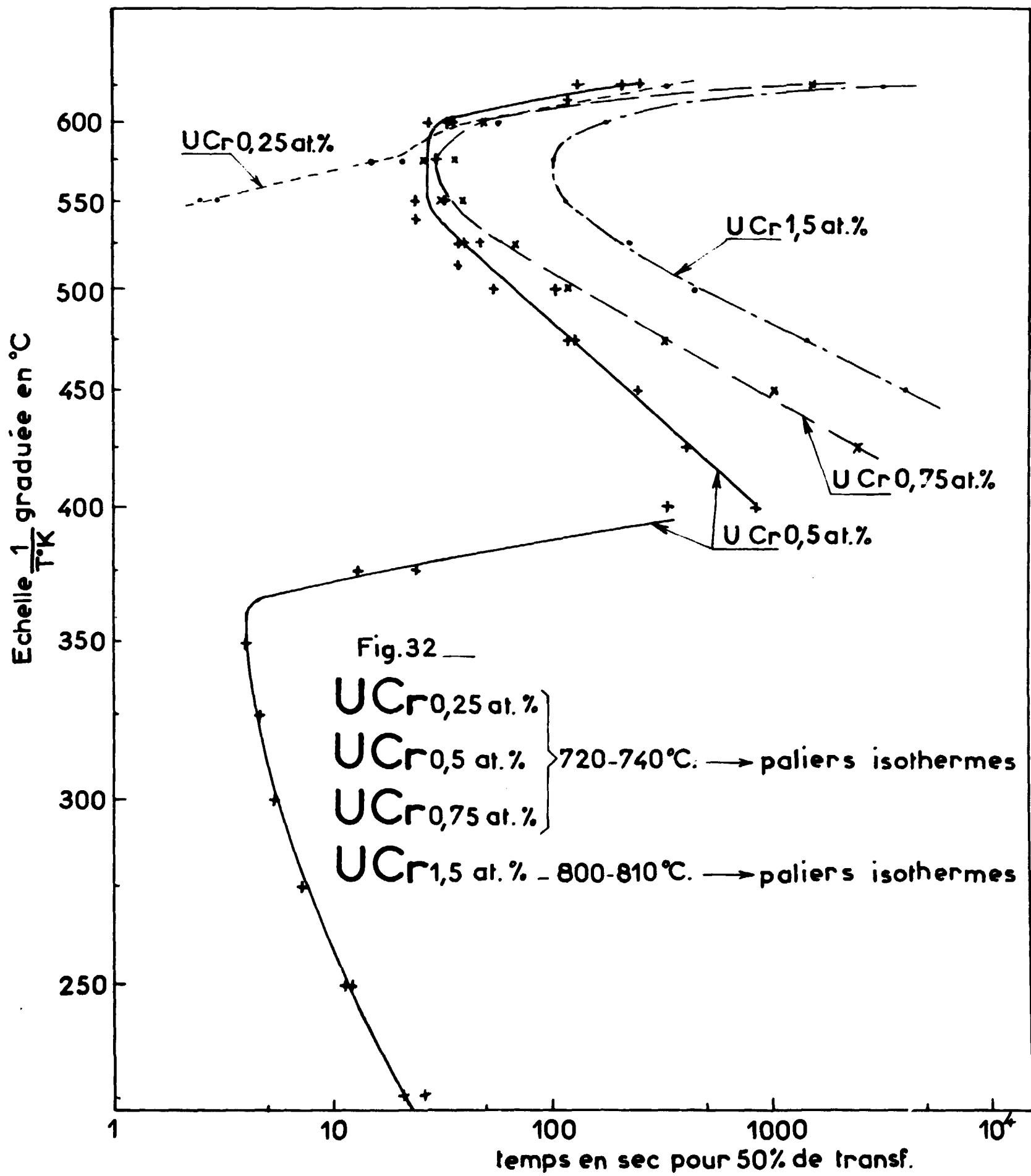
Fig. 27 - $\text{USi}_{0,34}\text{Cr}_{0,1}\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_{0,13}$ at. %

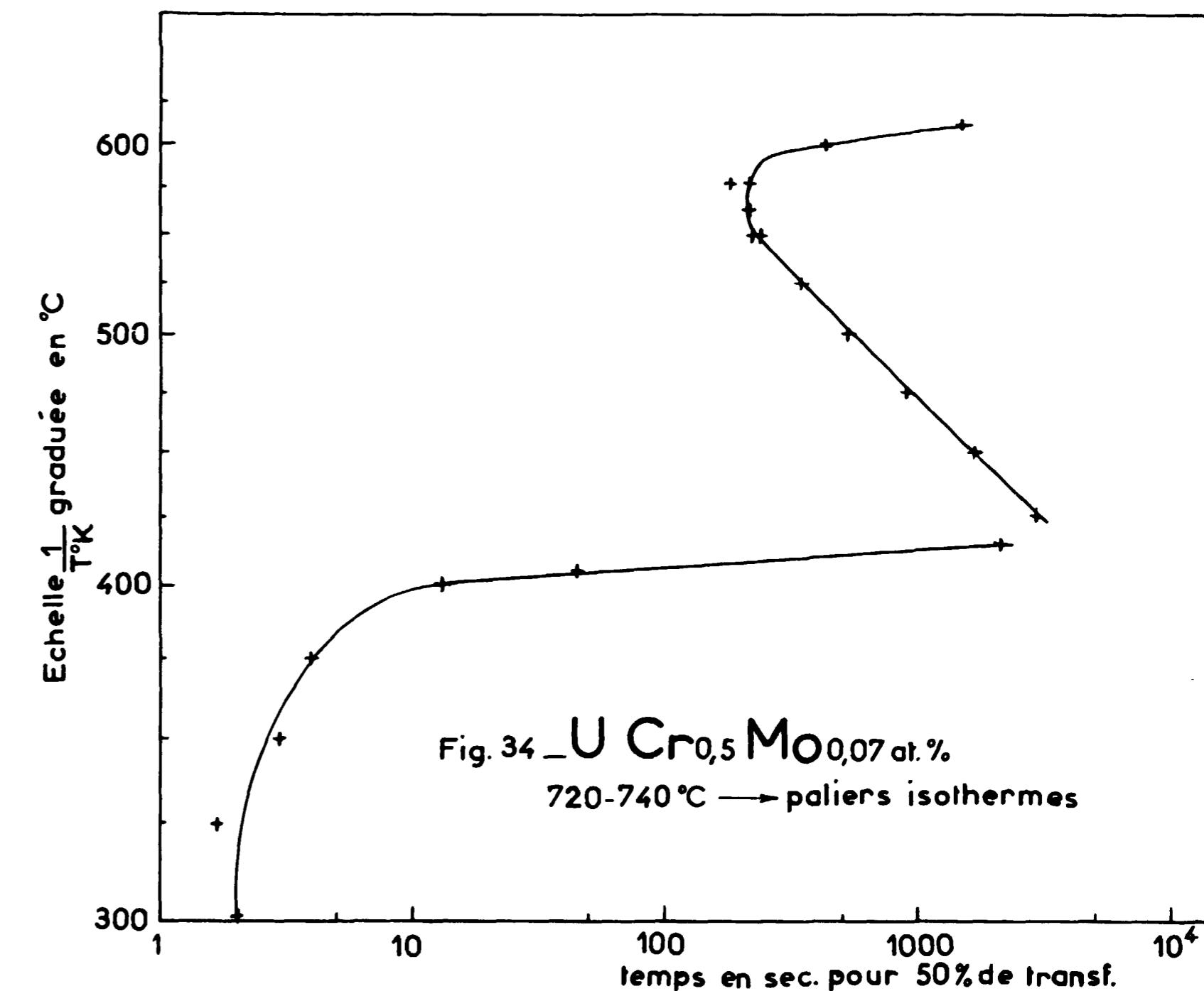
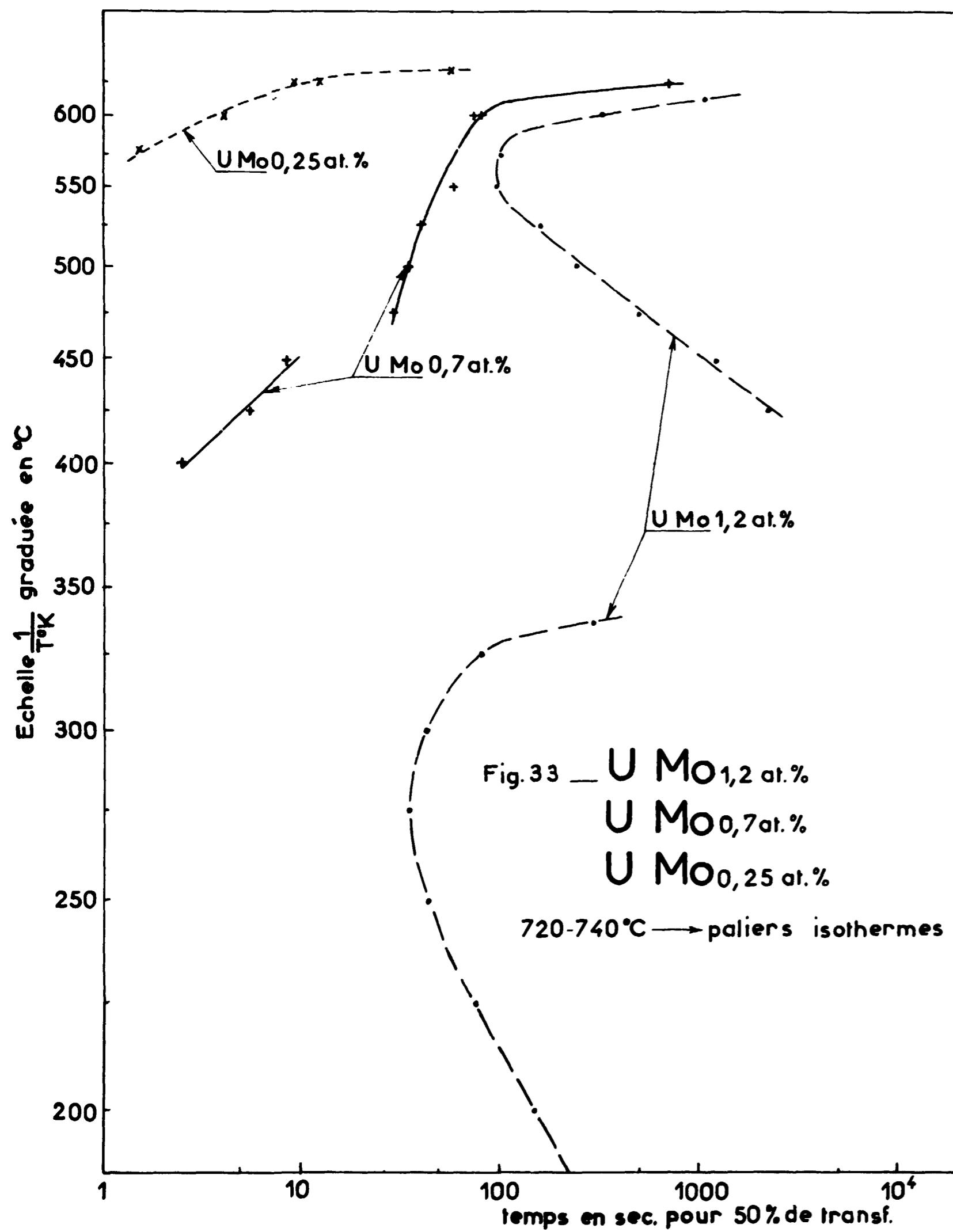












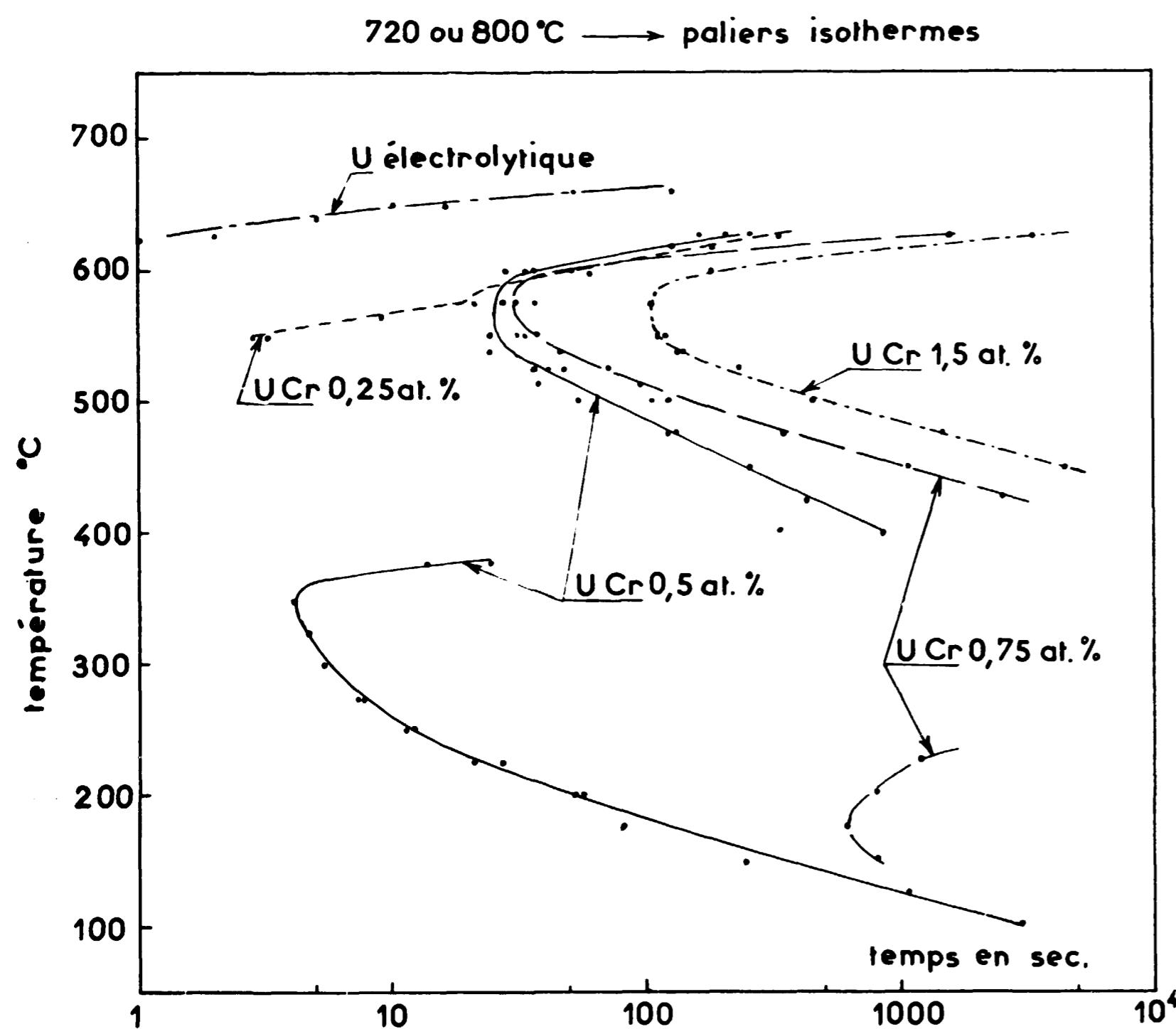


Fig. 35 — Alliages U Cr . Temps pour 50 % de α .

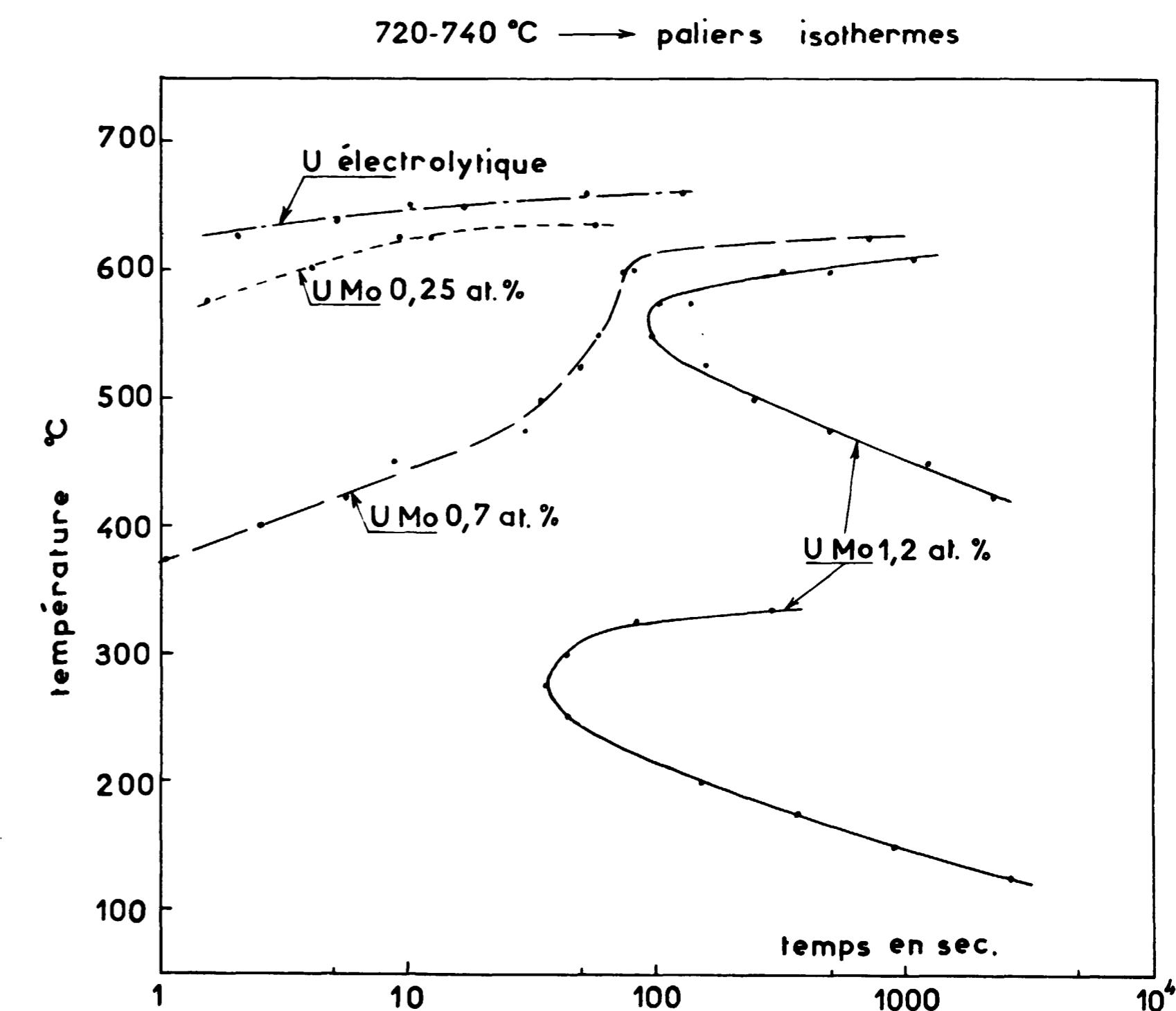
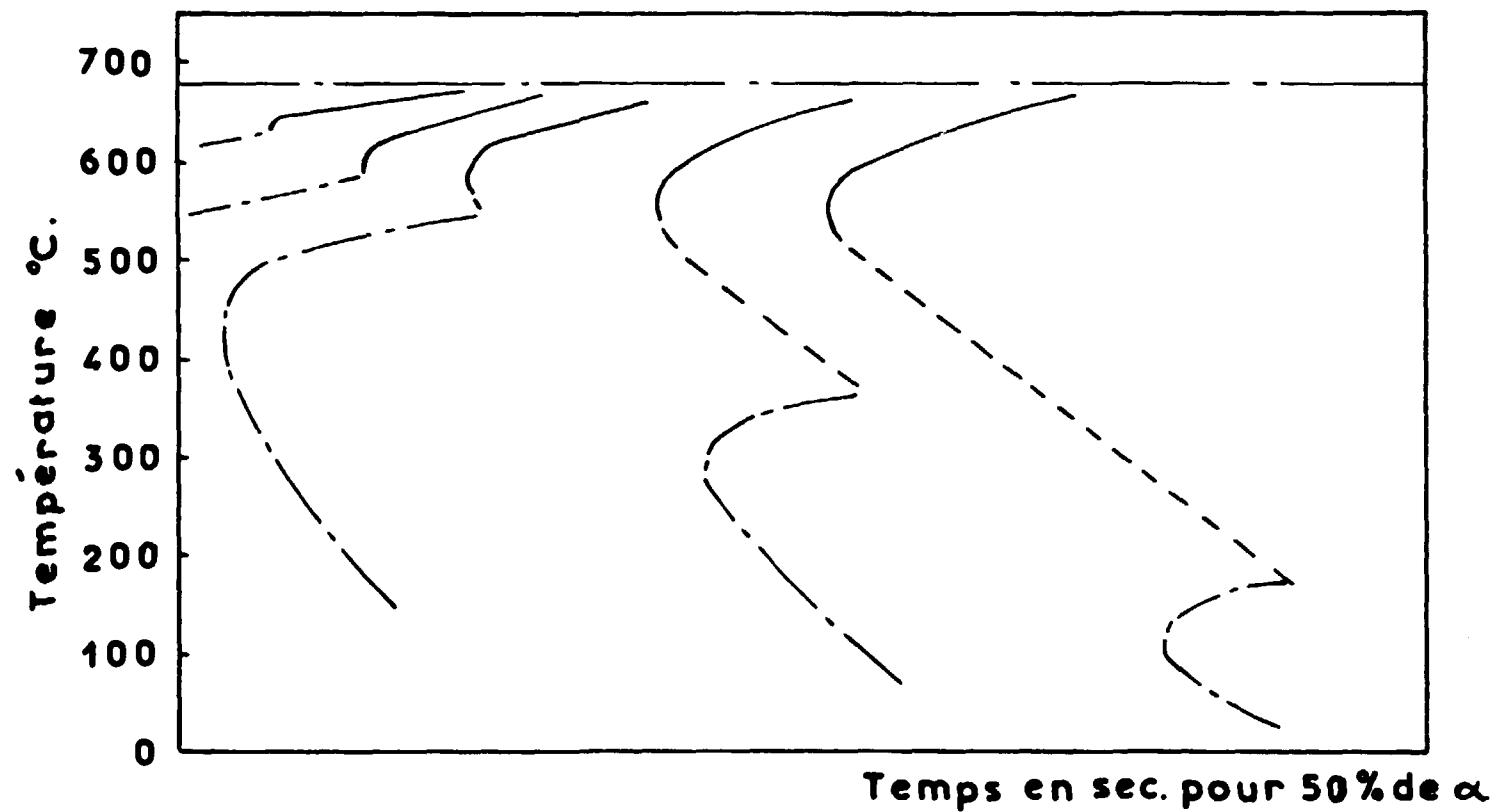


Fig. 36 — Alliages U Mo . Temps pour 50 % de α .



- Transformation avec croissance sans cohérence
(avec ou sans précipitation)
- Transformation avec croissance cohérente réglée
par la diffusion de l'élément ajouté (bainitique)
- Transformation avec croissance cohérente sans
diffusion (martensitique)

Fig.37 — Schéma . Influence de la concentration sur les diagrammes TTT .

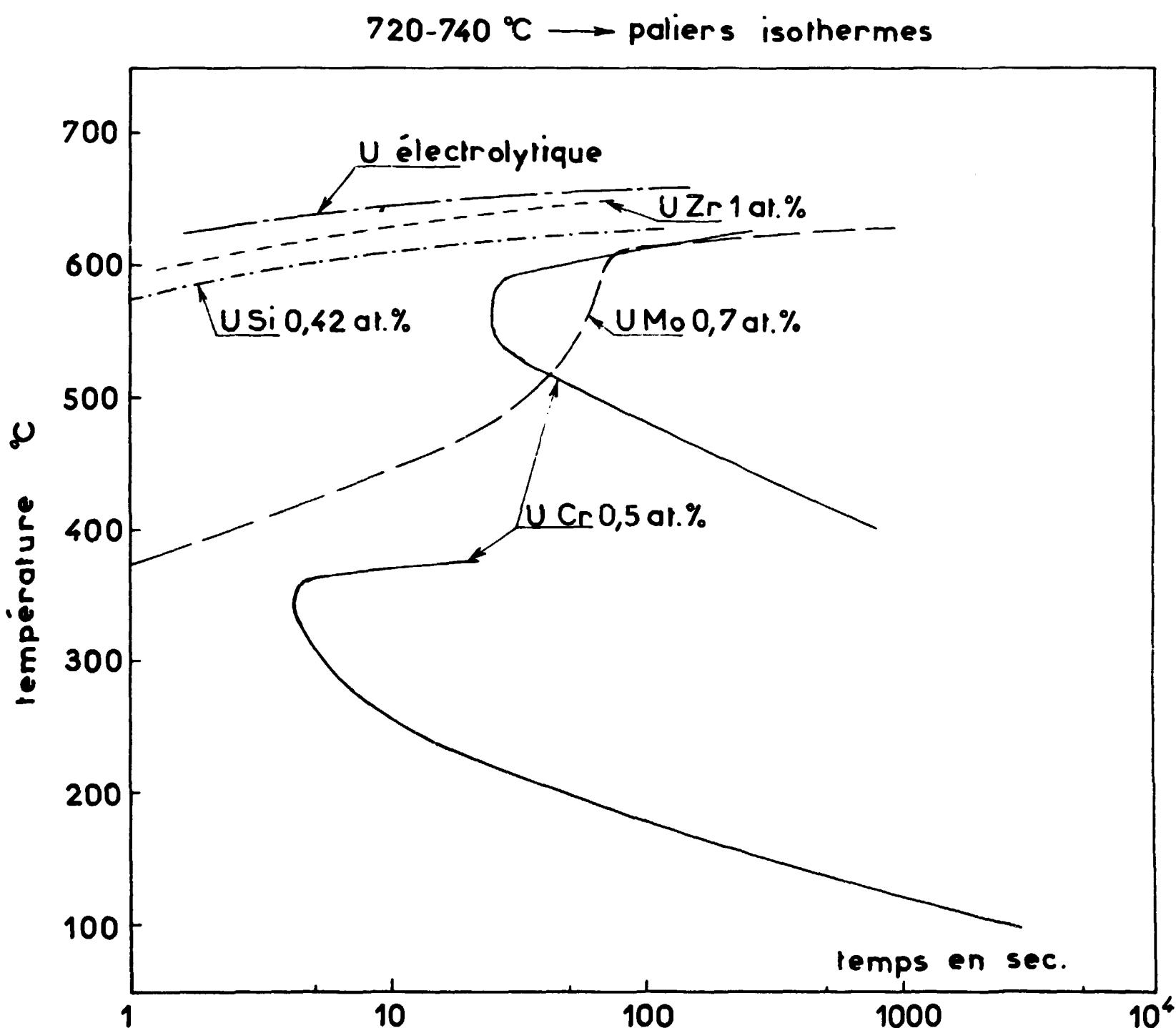


Fig. 38 — Teneurs voisines de 0,5 at.-%. Temps pour 50 % de α .

FIN