

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

6.1

ETUDE DES ALLIAGES PLUTONIUM-SCANDIUM
EN VUE DE LEUR UTILISATION
DANS LES MICROGENERATEURS D'ENERGIE

par

Alain BALLAGNY

SOUS-DIRECTION DE LA METALLURGIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA - R - 3880

1969

Ea

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

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

CEA-R-3880 - BALLAGNY Alain

ETUDE DES ALLIAGES PLUTONIUM-SCANDIUM EN VUE
DE LEUR UTILISATION DANS LES MICROGENERATEURS
D'ENERGIE

Sommaire. - En ce qui concerne le diagramme d'équilibre on a précisé les limites du domaine delta qui sont comprises entre 4 et 17 atomes pour cent de scandium à la température ordinaire.

Les valeurs des coefficients de dilatation, des paramètres cristallins, de la densité et de la résistivité électrique ont été mesurées.

On a également étudié la compatibilité avec le tantale, la tenue à l'oxydation et certaines propriétés mécaniques.

1969 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 60 p.

CEA-R-3880 - BALLAGNY Alain

A STUDY OF PLUTONIUM-SCANDIUM ALLOYS FOR THEIR
APPLICATION IN THE MICROGENERATORS OF ENERGY

Summary. - The limits of the delta stabilized phase have been precisely fixed between 4 and 17 at per cent of scandium at room temperature.

The coefficients of thermal expansion, the x-ray parameters, the density and the electrical resistivity have been measured.

The compatibility of these alloys with tantalum, oxydation behaviour, and certain mechanical properties have been studied.

1969 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 60 p.

- Rapport CEA-R-3880 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Sous-Direction de la Métallurgie
Département de Technologie
Service du Plutonium
Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides

ETUDE DES ALLIAGES PLUTONIUM - SCANDIUM
EN VUE DE LEUR UTILISATION
DANS LES MICROGENERATEURS D'ENERGIE

par

Alain BALLAGNY

Thèse de 3ème cycle présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

- Octobre 1969 -

REMERCIEMENTS

Cette étude a été faite dans les laboratoires des Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-Aux-Roses.

Je remercie M. le Directeur des Matériaux et Combustibles Nucléaires ainsi que M. E. GRISON, Directeur délégué de la Métallurgie d'en avoir autorisé la publication sous forme de thèse.

Je remercie MM. F. SEBILLEAU et P. BUSSY qui m'ont permis d'effectuer ce travail dans leurs services.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Le Professeur LACOMBE d'avoir accepté la présidence du jury. Je remercie également M. le Pr. GUINIER et M. le Pr. MICHEL d'avoir accepté d'en faire partie.

Que M. Y. QUERE, Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium, accepte l'expression de ma profonde gratitude pour la direction attentive qu'il a accordée à ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant envers M. R. BOUCHER adjoint au Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium, pour ses suggestions et ses conseils m'orientant ainsi tout au long de cette étude.

Que tous les ingénieurs de la Section, en particulier MM. P. BARTHELEMY, S. BOCKER, A. LEFORT et C. MILET soient remerciés pour leur amicale collaboration.

Je remercie enfin avec le plus grand plaisir MM. CARRARD, GESBERT, LETANG, MARS, SEMET pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

	Pages
1 - INTRODUCTION	1
1.1 - Etude proposée.	1
1.2. - Critères retenus pour le choix d'un alliage "générateur d'énergie".	2
1.3 - Bibliographie propre aux alliages PuSc.	3
1.4 - Quelques propriétés du plutonium et du scandium	4
1.5.- Conditions pour que le scandium soit un élément deltagène.	6
2 - METHODES EXPERIMENTALES.	8
2.1. - Eléments de base.	8
2.2 - Elaboration et coulée.	9
2.3 - Traitements thermiques.	9
2.4 - Micrographie .	10
2.5 - Diffraction des rayons X.	10
2.6 - Densité	10
2.7 - Dilatométrie	11
2.8.- Résistivité.	11
2.9 - Corrosion atmosphérique.	11
2.10- Microscope à platine chauffante	12
2.11- Dureté.	12
2.12- Laminage	12
3 - ETUDE DES DENSITES.	13
3.1 - Introduction	13
3.2.- Résultats obtenus.	13
3.3.- Interprétation des résultats.	14
3.3.1 - Limite de solubilité ($\alpha + \delta$) (δ).	14
3.3.2 - Apparition d'une ségrégation.	14
3.3.3. - Métastabilité de la phase delta	16
3.4.- Calcul de la limite à 20°C des domaines ($\alpha + \delta$) (δ)	17
3.5 - Conclusion	19
4 - ETUDE DILATOMETRIQUE	20
4.1 - Introduction.	20
4.2 - Résultats des alliages à 8 at %, 10 at %, 14 at % 17 at % de Sc.	20
4.2.1 - Allure générale des courbes	20
4.2.2. - Coefficients de dilatation dans le domaine delta	21
4.2.3 - Températures des transformations.	22

4.3 - Passage $\delta \rightleftharpoons \epsilon$	22
4.4 - Irréversibilité au passage $\epsilon \rightarrow \delta$	25
4.5 - Résultats concernant l'alliage à 3 at % de Sc.	25
4.5.1 - Coefficient de dilatation nul.	26
4.5.2 - Transformations $\delta \rightleftharpoons \gamma$	27
4.6. - Conclusion.	28
5 - EXAMEN MICROGRAPHIQUE ET AUX RAYONS X.	29
5.1 - Examen micrographique	29
5.1.1 - Examen des alliages bruts de coulée.	29
5.1.2 - Examen des alliages recuits.	30
5.2. - Observation au microscope à platine chauffante.	30
5.3 - Examen aux rayons X.	31
5.3.1 - Résultats obtenus sur les bruts de coulée	31
5.3.2 - Résultats obtenus sur les alliages recuits.	32
5.4. - Calcul des paramètres à partir des densités.	33
5.5 - Conclusion	34
6 - ETUDE DE LA RESISTIVITE	35
6.1 - Introduction	35
6.2 - Résultats obtenus	35
6.3 - Conclusions	36
7 - ETUDES PARTICULIERES EN VUE DE L'UTILISATION DES ALLIAGES Pu-Sc DANS LES GENERATEURS D'ENERGIE	37
7.1 - Etude de la tenue à l'oxydation	37
7.2 - Etude de la compatibilité des alliages Pu-Sc avec le tantale en vue du gainage d'une source.	39
7.3 - Etude de quelques propriétés mécaniques	40
8 - CONCLUSION GENERALE	42
9 - REFERENCES.	43

ETUDE DES ALLIAGES PLUTONIUM-SCANDIUM EN VUE DE LEUR UTILISATION DANS LES MICROGENERATEURS D'ENERGIE

1-. INTRODUCTION

1.1 - ETUDE PROPOSEE

Un générateur d'énergie à radioélément récupère et convertit en électricité l'énergie produite par la désintégration du radioisotope. Le plutonium 238 possède à cet égard des caractéristiques très intéressantes : il libère 0,55 W th./g, c'est un émetteur α , sa période radioactive est de 87,4 ans. Cependant il présente de nombreux inconvénients pour être utilisé à l'état pur comme élément capable de fournir de l'énergie calorifique. Dans certaines de ces utilisations on lui reproche ses six variétés allotropiques et les changements de volume importants auxquelles elles donnent lieu, dans d'autres, on lui reproche un point de fusion trop bas (640°C), ou son avidité pour l'oxygène. Dans ces conditions, il devient nécessaire d'allier le plutonium, en vue de ces applications particulières.

Certaines additions ont la propriété de maintenir à température ordinaire une phase qui n'est stable, pour le plutonium pur, qu'à haute température ; cette phase, delta, présente des avantages multiples, qui font du plutonium ainsi stabilisé, un métal "convenable".

Les études nombreuses sur les Pu - Ga (1) (2), Pu-Ce et Pu-Al (3) (4) témoignent de l'intérêt porté à ces alliages. Cependant les alliages Pu-Sc semblent avoir moins attiré l'attention ; l'existence de la phase delta n'est pourtant pas mise en doute dans le diagramme d'équilibre d'origine russe (fig. 1).

La présente étude traite des résultats sur des alliages Pu-Sc stabilisés en phase delta, en vue de leur utilisation éventuelle dans les générateurs isotopiques. Nous avons utilisé pour nos expériences du plutonium 239 qui est l'isotope le plus "courant", alors qu'une source de chaleur pour un tel usage serait l'isotope 238, beaucoup plus rare ; ce dernier est plus énergétique (0,55 watt/g (5), alors que l'isotope 239 libère une énergie environ 300 fois plus faible).

Il est nécessaire de préciser qu'en raison de cette application particulière, nous n'avons pu approfondir certains points fondamentaux pour la connaissance des alliages ainsi stabilisés ; par ailleurs, nous avons dû nous intéresser à l'étude de propriétés moins fondamentales mais particulièrement intéressantes dans le cas particulier ; par exemple la tenue à l'oxydation atmosphérique ou la compatibilité avec le matériau de gainage.

1.2 - CRITERES RETENUS POUR LE CHOIX D'UN ALLIAGE "GENERATEUR D'ENERGIE". (6)

Nous avons retenu les critères suivants :

L'alliage devra :

1) Ne présenter aucun changement de phase durant la marche du générateur et pendant la fabrication de celui-ci. On sait en effet, que le plutonium pur change de structure tous les 100° C environ jusqu'à son point de fusion (640° C). La source étant logée dans le fond d'un conteneur, il importe que celle-ci reste sans se déformer, pour ne pas se décoller et nuire ainsi au contact source-gaine, donc au rendement du générateur. Une source de plutonium pur, de faible masse, pourrait rester en phase alpha ($\alpha \rightarrow \beta$ à 120°C) et donner satisfaction ; cependant, au cours de la fabrication, il faudra souder un couvercle au conteneur renfermant la source ; la température de celle-ci s'élèvera rapidement par conduction et la pastille de plutonium se déformerait lors des divers changements de phase. D'où l'intérêt d'avoir des alliages ne présentant aucun changement de structure avant 400°C et plus si possible. La dilatation de l'alliage doit, pour la même raison, ne pas être trop différente de celle du matériau de gainage ; la tantale est connu comme particulièrement intéressant ; nous l'étudierons comme gaine possible.

2) Avoir un point de fusion supérieur à celui du plutonium, principalement pour des raisons de sécurité.

3) Posséder une structure cubique et monophasée qui conférerait à l'alliage une certaine malléabilité, ce qui est important pour la fabrication d'une source de petite dimension.

4) Offrir une meilleure résistance à la corrosion atmosphérique, le plutonium pur étant très oxydable, surtout en présence d'humidité :

- Pour éviter une réaction du type (α, n), l'oxygène étant un élément léger susceptible de donner naissance à une émission de neutrons avec le rayonnement alpha du plutonium.

- Pour maintenir la cohésion de l'alliage qui se désagrègerait comme le plutonium pur ; les contraintes dues à la formation d'hélium (par émission α) dans l'alliage risqueraient d'amplifier les fissures provoquées par oxydation. Les précautions à prendre contre l'oxydation interviendront principalement au cours de la mise en forme de la source.

5) Ne pas être une source de neutrons. L'élément d'addition au plutonium ne doit donc pas être un élément léger de numéro atomique inférieur à 214).

6) Être compatible avec le tantale.

7) Posséder une puissance spécifique élevée, c'est à dire qu'il est nécessaire d'avoir un alliage très riche en plutonium, l'addition ne devant pas dépasser quelques atomes pour cent.

Nous étudierons sur les alliages Pu-Sc la plupart de ces caractéristiques recherchées pour un alliage "générateur d'énergie".

1.3. BIBLIOGRAPHIE PROPRE AUX ALLIAGES Pu-Sc

Très peu d'études concernant l'alliage Pu-Sc ont été publiées ; il existe un diagramme d'équilibre russe (7) dont la partie intéressante est mal définie ; le détail des expériences ayant servi à sa détermination n'a pas été révélé. La partie de ce diagramme qui nous intéresse est située entre 0 at % et 15 at % de scandium : on voit (figure 1) que les limites du domaine delta figurent en pointillés.

A Los Alamos (8) le scandium a été étudié comme addition possible au plutonium, mais au même titre que tous les éléments du groupe III, on y affirme seulement que le scandium doit stabiliser la phase delta du plutonium.

Avant d'aborder l'étude proprement dite, nous avons cru bon de rappeler très brièvement quelques propriétés du plutonium et du scandium.

1.4 - QUELQUES PROPRIETES DU PLUTONIUM ET DU SCANDIUM

1.4.1 - Plutonium (9)

M = 239

Le plutonium est un émetteur α , ces particules ont un énergie de 5,5 MeV.

Structures cristallines

PHASE	SYSTEME	CHANGEMENT DE VOLUME	DENSITE
α 18°C	Monoclinique	$\alpha \rightarrow \beta$ 9,16 %	19,82 à 18 °C
β 112° C	Monoclinique	$\beta \rightarrow \gamma$ 3,07 %	17,91 à 93°C
γ 184° C	Orthorhombique faces centrées	$\gamma \rightarrow \delta$ 6,32 %	17,14 à 235°C
δ 315° C	Cubique à faces centrées	$\delta \rightarrow \delta'$ - 0,3 %	15,92 à 320°C
δ' 456°C	Quadratique ou quadratique f.c.	$\delta' \rightarrow \epsilon$ - 2,67 %	16,00
ϵ 475°C	Cubique centré	$\epsilon \rightarrow L$ - 0,8 %	16,51 à 490°C

Propriétés physiques

Densité à 20°C (g cm ⁻³)	Point de fusion (°C)	Résistivité (10 ⁻⁶ Ω cm)	Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	Chaleur spécifique (cal. g ⁻¹ . °C ⁻¹)
19,81	640	146,45 (0°C)	5,5 à 20° C	0,034 à 20° C

Propriétés chimiques

L'hydrogène entraîne la formation d'hydrures Pu H₃, Pu H₂ ; l'action de l'azote provoque la formation du nitrure Pu N, surtout par l'intermédiaire de l'hydrure. Très sensible à l'oxydation, le plutonium s'oxyde rapidement en présence d'air humide avec formation de Pu O₂.

Le plutonium se dissout rapidement dans HCl et H₃ PO₄.

I. 4. 2 - Scandium

M = 44, 96 Z = 21

Structure cristalline (10)

Structure hexagonale compacte : a = 3,31 Å
c = 5,24 Å

Propriétés physiques

Densité à 20°C (g cm ⁻³)	Point de fusion (°C)	Résistivité (10 ⁻⁶ Ω cm)	Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁵ °C ⁻¹)	Chaleur spécifique (Cal g. ⁻¹ °C ⁻¹)
2,99	1397°C	66 à 25°C	1,2 à 20° C	0,1332 à 20° C

Propriétés chimiques

Le scandium présente une parenté chimique avec les terres rares.

Le scandium absorbe l'hydrogène ; le nitrure Sc N apparaît par réaction de l'azote sur les carbures. En présence d'air le scandium se recouvre d'un film protecteur blanc (Sc_2O_3). L'action de l'eau entraîne une libération d'hydrogène. Le scandium est facilement attaqué par les acides dilués.

1.5. - CONDITIONS POUR QUE LE SCANDIUM SOIT UN ELEMENT DELTA-GENE

Le scandium, comme élément d'addition au plutonium, a été étudié (11) dans le cadre de l'étude générale des métaux du groupe III auquel il appartient ; il a été, de ce fait, comparé aux terres rares qui offraient l'avantage de posséder un rayon atomique variant progressivement avec leur numéro atomique. Ceci a permis d'étudier sélectivement l'influence de la taille de ces éléments, sur l'aptitude qu'ils avaient à former des solutions solides avec le plutonium.

Les différences de structures cristallographiques entre le plutonium (monoclinique à 20° C) et les terres rares (le plus souvent hexagonaux), limitent les zones de solubilité mutuelle.

Cependant on a constaté que certains de ces éléments retenaient la phase delta du plutonium à température ordinaire, d'autres non ; on dégagait rapidement deux conditions à satisfaire pour qu'un élément stabilise la phase cubique :

- Valence 3 ou 4.

$$- - 15 \% \left\langle \frac{r_x - r_{\text{Pu}}}{r_{\text{Pu}}} \times 100 \right\rangle < + 8 \% \text{ pour un trivalent}$$

r_x = rayon atomique de l'élément

r_{Pu} = rayon atomique du plutonium

$$- - 10 \% \left\langle \frac{r_x - r_{\text{Pu}}}{r_{\text{Pu}}} \times 100 \right\rangle < + 3 \% \text{ pour un tétravalent.}$$

Dans le cas du scandium nous avons :

$$\frac{r_{sc} - r_{Pu}}{r_{Pu}} \times 100 = -0,2 \%$$
$$- 15 \% < - 0,2 \% < + 8 \%$$

Les conditions sont donc remplies pour que le scandium retienne la phase delta du plutonium à température ordinaire.

2.METHODES EXPERIMENTALES

Le plutonium 239 est un émetteur alpha, la quantité maximale admissible est d'environ 0,6 microgramme. L'utilisation d'enceintes étanches (boîtes à gants) est donc indispensable pour toutes les manipulations. L'atmosphère des boîtes à gants est de l'air ou un gaz inerte (argon ou hélium) suivant les manipulations ; on y maintient une pression légèrement inférieure à celle du laboratoire pour éviter toute contamination de l'atmosphère en cas d'incident. (voir figure 2).

2.1 - ELEMENTS DE BASE

2.1.1. - Plutonium

Il fut impossible d'élaborer tous les alliages à partir du même lot de plutonium ; les impuretés les plus fréquentes sont : Fe, Ni, Mg, Pb, Cu.

Exemple d'analyse : plutonium ayant servi à l'élaboration des alliages contenant 8, 10 et 14 at % de scandium :

Impuretés	Fe	Pb	Cu	Ni	Mg	Cr	Si	Mn	Ag	B	Be	Al
X 10 ⁶ Poids	95	12	13	12	4	6	13	27	27	1	-	10

Nous avons utilisé pour l'élaboration des alliages contenant 3 at % et 17 at % de scandium un plutonium dont la teneur en impuretés était de 7000.10⁻⁶ et qui possédait environ 1200.10⁻⁶ d'azote.

Impuretés	Fe	Pb	Cu	Ni	Mg	Cr	Si	Mn	Ag	B	Be	Al
X 10 ⁶ Poids	370	5000	1000	720	42	40	41	30	26	1	1	200

2.1.2 - Scandium

Nous avons utilisé du scandium de provenance Johnson Matthey

Impuretés	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Si
X 10 ⁶	:	:	:	:	:	:
Poids	3	5	1	10	1	2
	:	:	:	:	:	:

2.2. - ELABORATION ET COULEE

Les alliages ont été élaborés et coulés au four à arc ; l'électrode est en tungstène. La sole en cuivre est refroidie à l'eau. L'atmosphère dans le four est de l'argon (P = 450 mm Hg), purifié par passage sur des copeaux de titanate de zirconium à 800°C. Avant chaque élaboration une charge de zirconium est fondue pour fixer les traces d'oxygène.

L'élaboration consiste à porter à la fusion les deux éléments à retourner six fois le "bouton" ainsi obtenu pour le fondre à nouveau et homogénéiser la composition de l'alliage.

La coulée a lieu dans un moule en cuivre ; on obtient des cylindres de 6 mm de diamètre et d'environ 25 mm de long. Le poids de l'échantillon est d'environ 12 g ; après chaque élaboration et coulée des pesées montrent que la perte est d'environ 5 mg (la précision sur les pesées est de 10⁻⁴g).

Ces opérations ne présentent aucune difficulté. L'alliage obtenu est sain, d'aspect brillant. Après avoir tronçonné la tête et la base du lingot, on conserve la partie centrale qui sera utilisée pour la quasi totalité des manipulations.

2.3. TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements thermiques ont été effectués dans des fours à résistance, le plus souvent sous vide secondaire (environ 10⁻⁶ mm Hg), mais nous avons aussi recuit des échantillons dans des ampoules scellées sous vide primaire. Les alliages stabilisés en phase delta ont été recuits 100 h. à 450°C.

Les trempes ont été effectuées en laissant l'échantillon tomber dans un bac rempli d'huile de silicone depuis 450°C.

2.4 - MICROGRAPHIE

Les échantillons, enrobés dans de l'araldite, puis polis mécaniquement sur une série de papiers abrasifs à base de carbure de silicium, sont finis avec des poudres de diamants, sur un support de nylon, jusqu'au 1/4 de micron. On a utilisé comme lubrifiant l'huile de paraffine.

Le polissage mécanique est suivi d'un polissage électrolytique. De nombreux bains ont été essayés sans succès ; nous avons retenu et utilisé le bain : Di-éthylène glycol 50cc, acide orthophosphorique 50cc.

Conditions:

BAIN	TENSION (Volts)	TEMPS	RESULTATS
Diéthylène- glycol 50cc +	18	10 sec.	Polissage de l'échantillon mais: pas d'attaque.
Acide ortho- phosphorique 50cc	3	2 mm.	Attaque, la struc- ture est révélée

Pour le polissage et l'attaque du tantale nous avons utilisé un bain chimique (HF , HNO_3 , H_2SO_4) durée : 1 minute.

2.5. - DIFFRACTION DES RAYONS X.

Nous avons utilisé une chambre Seeman-Bohlin et le rayonnement du chrome ($\lambda_{\text{Cr } \alpha_1} = 2,2896 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Cr } \alpha_2} = 2,2935 \text{ \AA}$). Cette installation n'est pas contaminée, on utilise des porte-échantillons étanches (12).

2.6. - DENSITE

Les mesures de densité sont déduites de la poussée hydrostatique dans le bromobenzène. L'erreur est $d = 0,015 \text{ g/cm}^3$.

2.7. - DILATOMETRIE

On a employé un dilatomètre du type Chèvenard, fonctionnant sous un vide de 10^{-6} mm de mercure. Nous avons choisi une vitesse de 80° C/h. pour la montée et la descente en température. La tête dilatométrique utilisée possède les coefficients d'amplification suivants :

$$K_1 \text{ (dilatation) } = 300$$

$$K_2 \text{ (température) } = 310$$

L'étalon de pyros, dont le coefficient de dilatation est constant, a une longueur de 20 mm ; les échantillons mesurent environ 18 mm.

2.8. - RESISTIVITE

Connaissant la longueur et la section d'un échantillon sous forme de barreau cylindrique, nous mesurons sa résistance électrique et en déduisons sa résistivité :

$$\rho = R \frac{S}{L}$$

La résistance est mesurée en faisant passer un courant d'intensité connue dans l'échantillon, et nous mesurons la différence de potentiel aux bornes de celui-ci :

$$\rho = \frac{S}{L} \frac{V}{I}$$

Précision des mesures : la température de l'échantillon, placé dans le four, est mesurée à l'aide de deux thermocouples soudés aux deux extrémités du barreau ; ces thermocouples servent également à mesurer la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon. L'erreur la plus importante est due à la difficulté de souder les thermocouples de façon ponctuelle ; l'impact des soudures introduit une erreur importante dans la mesure de l . Au mieux nous avons :

$$\Delta l = 0,5 \text{ mm ; d'où } \Delta \rho = \pm 15.10^{-6} \Omega \text{ cm.}$$

2.9. - CORROSION ATMOSPHERIQUE

Les têtes des lingots sont examinées et pesées chaque mois dans une boîte à gants sous air et dont le degré d'humidité est d'environ 50 %.

2.10 - MICROSCOPE A PLATINE CHAUFFANTE

Un microscope à platine chauffante décrit ailleurs (13) a été utilisé pour fondre l'alliage Pu -Sc dans un petit creuset en tantale, et juger ainsi de la compatibilité de l'alliage liquide avec cet élément. Nous avons essayé aussi d'observer les changements de phase.

Le microscope à platine chauffante comprend : une enceinte chauffée par rayonnement électronique, un système de pompage par pompes à diffusion et pièges à azote liquide, un système optique.
On utilise des joints métalliques en indium, le vide atteint est 10^{-8} torr.

2.11 - DURETE

La dureté Vickers a été mesurée à l'aide d'un appareil Testor en appliquant une charge de 10 Kg sur un pénétrateur en diamant.

2.12 - LAMINAGE

On a utilisé un laminoir de 5 CV installé en boîte à gants.

3. ETUDE DES DENSITES

3.1 - INTRODUCTION

L'étude des densités n'est pas considérée habituellement comme une méthode précise permettant de donner des indications sur la structure des alliages : phases en présence, impuretés, compacité..., sauf si les densités de ces phases, impuretés, sont très différentes de celle de l'alliage. Le plutonium alpha a une masse volumique très élevée ($d = 19,8 \text{ g/cm}^3$), de ce fait la méthode des densités devient très sensible dès l'apparition d'autres phases, en particulier la phase delta ($d = 15,92 \text{ g/cm}^3$). Cette méthode apparaît donc particulièrement indiquée dans notre cas, pour mettre en évidence la présence de la phase alpha dans ces alliages présumés stabilisés en phase delta.

Les densités sont déduites de la poussée hydrostatique dans le bromobenzène, liquide de forte densité ($1,49 \text{ g/cm}^3$) ; elles sont effectuées sur les parties centrales des lingots :

- après chaque élaboration, pour avoir la densité des alliages à l'état brut de coulée.
- après des recuits de 100 h. à 450°C suivis d'un refroidissement lent, pour avoir les densités des alliages recuits.

De plus, nous avons fait quelques traitements à basse température (-70°C) pour mettre en évidence l'instabilité fréquente de la phase delta et déterminer ainsi la limite ($\alpha + \delta$) (δ) du diagramme d'équilibre.

3.2. - RESULTATS OBTENUS

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

(L'erreur est estimée à $0,015 \text{ g/cm}^3$).

ECHANTILLONS	Densité g/cm ³ Brut de coulée	Densité g/cm ³ Recuit	d _{Brut} - d _{recuit}
3 at %	15,750	16,37	- 0,62
8 at %	14,783	14,738	0,045
10 at %	14,460	14,400	0,06
14 at %	13,90	13,90	0
17 at %	13,52	13,52	0

3.3. - INTERPRETATION DES RESULTATS

3.3.1 Limite de solubilité ($\alpha + \delta$) (δ)

On sait que la densité d'une solution solide varie continuellement et souvent linéairement avec la quantité d'addition qu'elle contient, tant que l'on est bien dans un zone de solubilité mutuelle. Repérer le pourcentage de scandium qui fait cesser cette proportionnalité apparaît dès lors comme une mesure de la limite de la solubilité du scandium dans le plutonium.

Par cette méthode nous trouvons (fig.3) que les alliages dont la teneur en scandium dépasse 4 at % sont, à 20°C, en phase delta homogène. (Par une autre méthode (§ 3.4) un calcul nous donnera comme valeur 4,13 at % de Sc pour cette limite).

3.3.2 - Apparition d'une ségrégation

La coulée est effectuée dans un moule en cuivre. Le refroidissement depuis l'état liquide est donc très rapide. Un gradient de concentration apparaît dans chaque grain. Ainsi pour l'alliage contenant 10 at % de Sc on voit (fig.4) que les concentrations de scandium peuvent varier d'environ 2,5 at % à 20 at % ; ce qui se manifeste par une hétérogénéité dans chaque grain des alliages brut de coulée ; à la limite, on peut penser que la teneur en scandium, forte dans le centre du grain, est de l'ordre de 20 at % et qu'elle décroît progressivement à l'approche du joint jusqu'à 2,5 at %.

En fait, la ségrégation (mineure puisqu'elle intéresse le grain lui-même) est moins importante, car il se produit une certaine homogénéisation lors du refroidissement final entre 450° C et 20° C. Des études sur Pu-Ga (14) ont montré que cette ségrégation était importante surtout lors du passage $\epsilon \rightarrow \delta$ et, de plus, qu'elle était indépendante de la vitesse de refroidissement au passage $\epsilon \rightarrow \delta$.

Des micrographies des alliages Pu-Sc bruts de coulée (planche I et II), montreront que la vitesse de refroidissement, que l'on retrouve dans l'évolution bord-centre du lingot, a surtout une influence sur la taille du grain et sur la morphologie de la structure.

Lors d'un recuit on tend à éliminer le gradient de concentrations et surtout le plutonium alpha de forte densité, (19,8 g/cm³), qui se trouvait dans les joints et à leur voisinage ; d'où une baisse de densité après recuit que l'on constate sur les échantillons contenant 8 at % et 10 at % de Sc. Cette baisse doit s'atténuer quand le pourcentage en scandium augmente, car l'apparition de la phase alpha devient de moins en moins probable ; ainsi la phase α n'apparaît pas dans les échantillons contenant 14 at % et 17 at % de Sc ($d_{\text{Brut}} - d_{\text{recuit}} = 0$).

L'homogénéisation après recuit n'est pas complète, ce qui peut s'expliquer que la baisse de densité après recuit soit légèrement plus forte pour l'échantillon contenant 10 at % de Sc que pour celui contenant 8 at % de Sc, de la phase alpha instable pouvant en effet rester piégée dans les joints. On remarque aussi que la coulée de l'échantillon contenant 3 at % de Sc a eu pour effet de tremper de la phase delta instable, qui disparaît au profit de la phase alpha lors d'un recuit avec refroidissement lent ($d_{\text{recuit}} > d_{\text{Brut}}$).

On ne peut pas calculer le pourcentage de phase alpha instable qui apparaît au cours de la coulée (8 at %, 10 at %), en faisant le rapport des densités ; il faudrait pour cela admettre que le grain est constitué par de la phase delta de densité bien définie et par du Pu α ; or il y a des concentrations bien différentes de phase delta et on mesure une densité moyenne. De plus, on peut dire que les faibles différences (0,05 g/cm³), compte tenu de la précision des mesures, ne justifient pas de tels calculs.

- 3.3.3. Métastabilité de la phase delta

Il est toujours difficile de savoir si un échantillon apparemment en phase delta (micrographie, RX...) est stable. Il peut en effet se transformer entièrement ou en partie en phase alpha, lorsqu'on l'écrouit ou lorsqu'on le refroidit à une température inférieure à la température ordinaire.

Les mesures de densité nous renseignent sur la présence de la phase alpha. Un échantillon en phase delta est stable, lorsque l'application d'une contrainte, ou lorsqu'un refroidissement jusqu'à - 70°C n'entraîne pas d'augmentation de la densité.

Nous n'avons pas étudié l'influence des contraintes, mais nous avons fait quelques essais à - 70°C.

Résultats obtenus.

ECHANTILLONS	Densité à 20°C Brut de coulée	Densité à 20° C Brut de coulée, après trait.- 70°C
3 at %	15,75	15,93
8 at %	14,783	14,78
10 at %	14,46	14,46
14 at %	13,90	13,90

Conclusion :

Seul l'échantillon contenant 3 at % Sc laisse apparaître de la phase alpha ; comme il s'agit d'un brut de coulée ce sont les zones "delta" les plus pauvres en scandium qui ont été transformées en phase alpha.

Nous avons fait des recuits de 100 h. à 450° C suivis de refroidissements lents (environ 70°C/h.), afin d'obtenir à température ordinaire une structure qui corresponde au diagramme d'équilibre ; en effet, il est toujours possible de tremper une partie de la phase delta hors d'équilibre et de faire apparaître au cours d'un traitement à basse température la phase α . Disons que, même avec un refroidissement lent, il apparaît un peu de phase delta instable c'est ce qui justifie nos traitements à - 70°C sur des échantillons recuits et refroidis lentement.

Nous dirons qu'un échantillon recuit en phase delta et refroidi lentement, apparaissant en phase delta aux rayons X, est compris dans le domaine "delta" du diagramme d'équilibre si sa densité à 20°C après un traitement à - 70°C n'a pas augmentée.

Un échantillon qui, après un tel traitement, voit sa densité augmenter possédait de la phase delta métastable et appartient donc au domaine biphasé ($\alpha + \delta$) du diagramme d'équilibre.

Résultats obtenus

: ECHANTILLONS	: Densité à 20°C	: Densité à 20°C	:
:	: Recuit	: recuit et	:
:	:	: trait à - 70° C	:
: 3 at %	: 16,37	: 16,40	:
: 8 at %	: 14,738	: 14,74	:
: 10 at %	: 14,40	: 14,40	:
: 14 at %	: 13,90	: 13,90	:

Seul l'échantillon contenant 3 at % de Sc possédait de la phase delta métastable et en très faible quantité (0,18 %), il appartient au domaine biphasé ($\alpha + \delta$).

3.4. - CALCUL DE LA LIMITE ($\alpha + \delta$) (δ) à 20° C

La densité de l'échantillon contenant 3 at % après la transformation $\delta \xrightarrow{\text{instable}} \alpha$ est $D = 16,40 \text{ g. cm}^{-3}$.

Cet échantillon se compose de deux phases stables (α) et (δ), on peut donc écrire :

$$D = \frac{M}{V} = \frac{m_{\alpha} + m_{\delta}}{V_{\alpha} + V_{\delta}} = \frac{\frac{m_{\alpha}}{V_{\alpha}} V_{\alpha} + \frac{m_{\delta}}{V_{\delta}} V_{\delta}}{V_{\alpha} + V_{\delta}}$$

$$D = d_{\alpha} \frac{V_{\alpha}}{V_{\alpha} + V_{\delta}} + d_{\delta} \frac{V_{\delta}}{V_{\alpha} + V_{\delta}}$$

posons : $a = \frac{V_{\alpha}}{V_{\alpha} + V_{\delta}}$ $b = \frac{V_{\delta}}{V_{\alpha} + V_{\delta}}$

$$\begin{cases} D = a d_{\alpha} + b d_{\delta} \\ a + b = 1 \end{cases}$$

d'où : $D = a d_{\alpha} + (1 - a) d_{\delta}$

$$a = \frac{D - d_{\delta}}{d_{\alpha} - d_{\delta}}$$

application numérique :

$$D = 16,40$$

$$d_{\alpha} = 19,8$$

$$d_{\delta} = 15,40 \text{ (densité d'un 3 at \% de Sc supposé en phase delta, valeur extrapolée).}$$

$$a = 0,227$$

d'où : $V_{\alpha} = 0,227 (V_{\alpha} + V_{\delta})$

$$(V_{\alpha} + V_{\delta}) = \text{volume total de l'échantillon.}$$

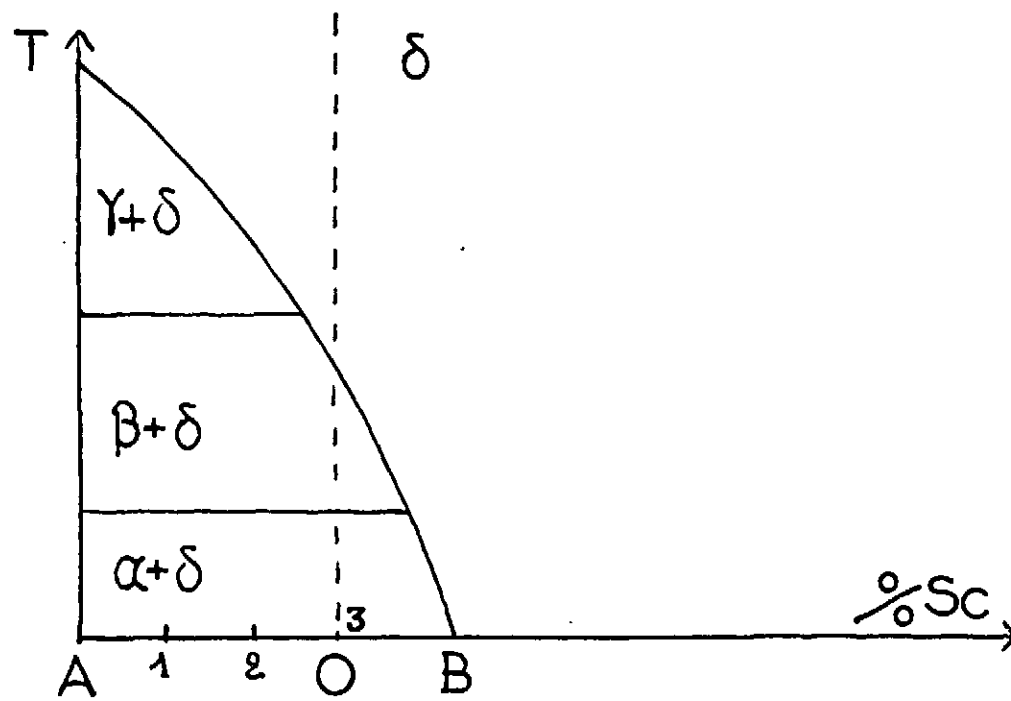
$$= \frac{\text{masse}}{\text{densité}} = \frac{9,0488}{16,40} = 0,551 \text{ cm}^3$$

d'où : $V_{\alpha} = 0,125 \text{ cm}^3$

$$m_{\alpha} = V_{\alpha} \cdot d_{\alpha}$$

$$m_{\alpha} = 2,479 \text{ g.}$$

$$\% \text{ massique} = 27,40 \% \text{ de } \alpha$$



$$\frac{\text{quantité de } \alpha}{\text{quantité de } \delta} = \frac{OB}{OA} = \frac{AB - OA}{OA} = \frac{OB}{OA} = \frac{27,40}{72,6} = 0,377$$

$$\text{d'où : } AB = (0,3774 \times 3) + 3 = 4,132$$

$$AB = 4,132 \text{ at } \% \text{ de Sc} = \text{limite } (\alpha + \delta) \quad (\delta)$$

3.5. - CONCLUSION

L'étude des densités nous a permis d'aborder certains problèmes déjà connus avec les alliages Pu-Ga (14) (forte ségrégation lors de la coulée, métastabilité...). Nous avons essayé de tirer profit des résultats obtenus afin de savoir si les alliages Pu-Sc présentaient les mêmes phénomènes pour déterminer la limite $(\alpha + \delta) \quad (\delta)$ du diagramme d'équilibre. Par deux méthodes différentes (calcul et graphique) nous avons trouvé que les alliages dont les teneurs sont supérieures à 4,0 at % de Sc dans un cas (graphique) et 4,13 at % de Sc dans l'autre cas (calcul) sont des alliages stabilisés en phase delta.

Il semble donc que le domaine delta du diagramme d'équilibre soit plus étendu que celui figurant sur le diagramme connu (fig. 1).

Obtenir un alliage monophasé, cubique à faces centrées, était un premier critère dans le choix d'un alliage pour générateur d'énergie. Pour des raisons de fabrication un domaine étendu favorise ce choix.

4. - ETUDE DILATOMETRIQUE

4.1 - INTRODUCTION

Les variations de volume importantes qui accompagnent les changements de phase du plutonium, font de la dilatométrie une méthode particulièrement sensible pour suivre l'évolution de ces alliages.

Les échantillons montés sur le dilatomètre sont des cylindres d'environ 20 mm de longueur et de 6 mm de diamètre, correspondant aux parties centrales des lingots. Ces échantillons n'ont pas été recuits préalablement et sont donc montés bruts de coulée.

Chaque échantillon a subi une dizaine de cycles à différentes vitesses et a été maintenu à 450 °C dans le domaine delta pendant 50 heures, ceci pour avoir une idée sur la tenue de ces alliages au fluage, la contrainte appliquée à l'échantillon pendant cet essai n'étant due qu'au poussoir du dilatomètre.

4.2. - RESULTATS DES ALLIAGES A 8 at %, 10 at %, 14 at %, 17 at % de SCANDIUM

4.2.1 - Allure générale des courbes

1) D'un cycle au suivant on remarque une évolution dans l'allure de la courbe dilatométrique ; le premier cycle, sur le brut de coulée, est très étalé et peu précis quant aux températures des transformations ; le dernier cycle, sur le recuit, est très étroit, montrant nettement les transformations (figure 5).

2) Les alliages Pu-Sc en phase delta fournissent des courbes analogues dans lesquelles on distingue trois domaines (figure 4).

a) La portion (AB) correspond au domaine delta ; l'échantillon se dilate avec la température, mais le coefficient de dilatation n'est pas constant. Il diminue quand la température augmente et devient nul en B.

b) La portion (BC) correspond au domaine biphasé ($\delta + \epsilon$), l'échantillon se contracte avec la température jusqu'en C.

C) La portion (CD) correspond au domaine epsilon :
l'échantillon se dilate avec la température.

Les transformations $\delta \rightarrow \delta'$ et $\delta' \rightarrow \epsilon$ ne sont pas observées. On sait en effet que la phase δ' du plutonium est restée longtemps ignorée, jusqu'au jour où les techniques ont permis d'obtenir du plutonium de haute pureté ; on ne doit donc pas être étonné de son absence ici ; même si le plutonium pur que nous possédons montrait cette phase, les quelques at % de Sc que nous lui ajoutons, constituent sans doute une impureté suffisante pour empêcher celle-ci de se manifester.

4.2.2. Coefficients de dilatation dans le domaine delta

8 at %	10 at %	14 at %	17 at %
$\alpha \frac{100}{20} = 6,43.10^{-6}$	$\alpha \frac{100}{20} = 8,79.10^{-6}$	$\alpha \frac{100}{20} = 14,8.10^{-6}$	$\alpha \frac{100}{20} = 10,51.10^{-6}$
$\alpha \frac{200}{100} = 5,859.10^{-6}$	$\alpha \frac{200}{100} = 7,57.10^{-6}$	$\alpha \frac{200}{100} = 11,4.10^{-6}$	$\alpha \frac{200}{100} = 11,74.10^{-6}$
$\alpha \frac{300}{200} = 5,63.10^{-6}$	$\alpha \frac{300}{200} = 5,79.10^{-6}$	$\alpha \frac{300}{200} = 8,65.10^{-6}$	$\alpha \frac{300}{200} = 10.10^{-6}$
$\alpha \frac{450}{300} = 5,35.10^{-6}$	$\alpha \frac{400}{300} = 2,34.10^{-6}$	$\alpha \frac{400}{300} = 7,4.10^{-6}$	$\alpha \frac{400}{300} = 8,4.10^{-6}$
$\alpha \frac{400}{20} = 4,4.10^{-6}$	$\alpha \frac{400}{20} = 6.10^{-6}$	$\alpha \frac{500}{400} = 4,85.10^{-6}$	$\alpha \frac{500}{400} = 6,7.10^{-6}$
		$\alpha \frac{400}{20} = 8,3.10^{-6}$	$\alpha \frac{400}{20} = 9,9.10^{-6}$

Coefficients moyens de dilatation (erreur $\pm 0,04$)

Rappelons que le coefficient de dilatation du plutonium pur en phase delta entre 320°C et 440°C est de $-8,6 \pm 0,3.10^{-6}$ (13) ; cette anomalie de dilatation n'a toujours pas reçu d'explication satisfaisante.

L'hypothèse d'une transition continue de l'état 5 f à l'état 6 d étant toujours fortement discutée, on peut cependant lier le phénomène, en ce qui concerne les alliages, aux concentrations électroniques et constater que le scandium, dont la valence est inférieure à celle du plutonium ($V = 4,815$), atténue l'anomalie tout comme Al, Zn, Ce, In...., les métaux de valence supérieure à celle du plutonium l'augmentant (Th, U...).

L'extrapolation des résultats (fig. 6), permet de prédire qu'un alliage contenant 3 at % de scandium aura un coefficient de dilatation nul, mais cette alliage à température ordinaire est biphasé ; nous verrons toutefois que ceci est vérifié lorsqu'il sera porté en phase delta.

4.2.3. - Températures des transformations

Les températures des transformations sont indiquées dans le tableau suivant :

: % Sc	: Transformation	: Température : : du diagramme	: Température : : trouvée	: Différence
: 8 at %	: $\delta \rightarrow \epsilon + \delta$: $500^\circ \pm 10^\circ \text{ C}$: $510^\circ \pm 5^\circ \text{ C}$: 10° C
	: $\epsilon + \delta \rightarrow \epsilon$: $550^\circ \pm 10^\circ \text{ C}$: $600^\circ \pm 5^\circ \text{ C}$: 50°
: 10 at %	: $\delta \rightarrow \epsilon + \delta$: $515^\circ \pm 10^\circ$: $548^\circ \pm 5^\circ$: 33°
	: $\epsilon + \delta \rightarrow \epsilon$: $590^\circ \pm 10^\circ$: $623^\circ \pm 5^\circ$: 33°
: 14 at %	: $\delta \rightarrow \epsilon + \delta$: $535^\circ \pm 10^\circ$: $570^\circ \pm 5^\circ$: 35°
	: $\epsilon + \delta \rightarrow \epsilon$: $625^\circ \pm 10^\circ$: $655^\circ \pm 5^\circ$: 30°
: 17 at %	: $\delta \rightarrow \epsilon + \delta$: $560^\circ \pm 10^\circ$: $560^\circ \pm 5^\circ$: 0°
: *	: $\epsilon + \delta \rightarrow \epsilon$: $655^\circ \pm 10^\circ$: $660^\circ \pm 5^\circ$: 5°

* Avec un plutonium moins pur que les trois autres alliages.

Ces résultats permettent de tracer le fuseau péritectique du diagramme d'équilibre (fig. 7). On constate un décalage vers les hautes températures par rapport au diagramme russe.

4.3 - PASSAGE $\delta \rightleftharpoons \epsilon$

Dès l'apparition de la phase epsilon l'échantillon se contracte fortement et ceci apparaît nettement sur les courbes dilatométriques.

On peut calculer la contraction due à l'apparition de la phase epsilon uniquement à partir des structures cristallines propres aux phases delta et epsilon et la comparer à celle que l'on peut déduire de la courbe dilatométrique.

L'échantillon de masse m , en phase delta juste avant l'apparition du premier germe de phase epsilon, a un volume V_δ et juste après la disparition du dernier cristal de phase delta a un volume V_ϵ .

La variation de volume ΔV s'exprime :

$$\Delta V = V_\delta - V_\epsilon = m \left(\frac{d_\epsilon - d_\delta}{d_\delta d_\epsilon} \right)$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{d_\epsilon - d_\delta}{d_\epsilon}$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{d_\epsilon - d_\delta}{d_\epsilon} \right)^{1/3}$$

$$d_\delta = \frac{n}{N a_\delta^3} \left(\frac{M_{Sc} \% Sc + M_{Pu} \% Pu}{100} \right)$$

n = nombre d'atomes par maille
 N = nombre d'Avogadro
 a = paramètre
 M = masse atomique

$$d_\epsilon = \frac{n'}{N a_\epsilon^3} \left(\frac{M_{Sc} \% Sc + M_{Pu} \% Pu}{100} \right)$$

a_δ = paramètre de l'alliage en phase delta (c.f.c.) à la température correspondant à la transformation $\delta \rightarrow \epsilon + \delta$

a_ϵ = paramètre de l'alliage en phase epsilon (c.c.) à la température correspondant à la transformation $(\epsilon + \delta) \rightarrow \epsilon$

Exemple numérique : (Echantillon contenant 8 at % Sc).

$$a_\delta 20^\circ C = 4,650 \text{ \AA}$$

$$a_\delta 510^\circ C = 4,650 (1 + 4,4 \cdot 10^{-6} \times 490) = 4,66 \text{ \AA}$$

$$d_\delta = 14,666 \text{ g/cm}^3$$

de même on calcule :

$$a_{\epsilon} 600^{\circ} = 3,670 \text{ \AA}$$

$$d_{\epsilon} = 15,012 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{d'où : } \frac{\Delta V}{V} = -2,30 \% \quad \frac{\Delta l}{l} = -1,32 \%$$

$$\begin{array}{l} \text{Avec le Pu pur les } \delta \rightarrow \delta' \quad \frac{\Delta V}{V} = -0,3 \% \\ \text{valeurs sont (9):} \quad \delta' \rightarrow \epsilon \quad \frac{\Delta V}{V} = -2,67 \% \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{d'où pour } \delta \rightarrow \epsilon \\ \frac{\Delta V}{V} = -2,97 \% \end{array} \right.$$

La contraction constatée lors du premier cycle est :

$$\frac{\Delta l}{l} = -1,85 \%$$

La contraction constatée lors du dixième cycle est :

$$\frac{\Delta l}{l} = -0,68 \%$$

Le calcul précédent s'appuie sur la transformation de chaque grain delta en un grain epsilon ; la contraction de l'échantillon apparaît dès lors comme la somme de toutes ces contractions élémentaires ; le premier cycle, sur le brut de coulée, ne peut donc être significatif. A la contraction due au passage à une phase plus dense, s'ajoute une contraction due à un agencement des grains ; on peut ainsi expliquer pourquoi la contraction provoquée au cours du premier cycle $\frac{\Delta l}{l} = -1,85 \%$ est supérieure à celle calculée $\frac{\Delta l}{l} = -1,32 \%$.

Toutefois on constate sur le dixième cycle une contraction inférieure $\frac{\Delta l}{l} = -0,68 \%$ à celle calculée $\frac{\Delta l}{l} = -1,32 \%$. La transformation observée étant complète au passage ($\epsilon + \delta \rightarrow \epsilon$), on doit faire intervenir un terme correctif dont on n'a pas tenu compte dans le calcul pour éviter de le rendre complexe. Ce terme concerne la dilatation de la phase epsilon déjà formée dans tout le domaine biphasé ($\delta + \epsilon$), dilatation suffisante ($\alpha_{\epsilon} = 36,5 \cdot 10^{-6}$) pour s'opposer efficacement à la contraction due au changement de phase et pour n'en faire apparaître sur le cycle dilatométrique qu'une partie ; ce que l'on observe sur les cycles est une résultante.

Le phénomène s'applique naturellement à chaque cycle, c'est à dire qu'au cours du premier cycle, la contraction propre à la transformation $\delta \rightarrow \epsilon$ était encore plus importante que celle observée ($\frac{\Delta l}{l} > 1,85 \%$).

Les cycles situés entre le 1er et le 10ème présentent des contractions intermédiaires. Cependant, jamais on ne constate de superposition entre les courbes de montée et de descente en température.

4.4. - IRREVERSIBILITE AU PASSAGE $\epsilon \rightarrow \delta$

On remarque qu'après refroidissement l'échantillon a diminué de longueur (après 10 cycles environ 2 %). Il ne s'agit pas d'un phénomène d'hystérésis car le maintien à température ordinaire suivi d'un traitement à -70°C confirme cette contraction. Lorsqu'un alliage est porté dans le domaine delta, puis refroidi l'enregistrement de sa montée en température est exactement superposable à sa descente (fig. 8) ; c'est l'apparition de la phase epsilon qui produit de façon irréversible la modification de l'échantillon.

La transformation $\delta \rightarrow \epsilon$ s'opère par germination et croissance surtout à partir des joints en progressant vers le centre des grains (13). L'empilement des atomes dans la phase delta est plus compact, mais celle-ci est moins dense que la phase epsilon ; on peut schématiser ces transformations comme il est indiqué sur la figure 9, ce qui conduit à une diminution de longueur de l'échantillon qui s'atténue rapidement après les premiers cycles.

4.5. - RESULTATS CONCERNANT L'ALLIAGE A 3 at % de Sc.

L'alliage contenant 3 at % de Sc fournit des cycles de dilatométrie très différents, dans lesquels on voit se succéder toutes formes allotropiques du plutonium (fig. 10).

Températures de transition

: Pu Sc 3 at % :			: Pu pur :		
$\alpha \rightarrow$	$\alpha + \beta$	125°C	$\alpha \rightarrow$	β	112°C
$\alpha + \beta \rightarrow$	β	140°C			
$\beta \rightarrow$	$\beta + \gamma$	225°C	$\beta \rightarrow$	γ	184°C
$\beta + \gamma \rightarrow$	γ	245°C			
$\gamma \rightarrow$	$\gamma + \delta$	290°C	$\gamma \rightarrow$	δ	315°C
$\gamma + \delta \rightarrow$	δ	321°C			
$\delta \rightarrow$	$\epsilon + \delta$	442°C	$\delta \rightarrow$	δ'	456°C
$\delta + \epsilon \rightarrow$	ϵ	515°C	$\delta' \rightarrow$	ϵ	475°C

On remarque que les températures des transformations (pour cet alliage) sont assez nettement supérieures à celles du plutonium pur, exceptée la température d'apparition de la phase epsilon (442°C) qui est inférieure (dans le cas du plutonium pur cette phase apparaît à 475°C).

Il serait dangereux de donner des interprétations à ces résultats car nous n'avons élaboré qu'un seul échantillon à cette teneur et malheureusement le plutonium employé contenait $7000 \cdot 10^{-6}$ d'impuretés.... L'évolution suivie n'est pas celle d'un échantillon à l'origine uniquement en phase alpha mais celle d'un échantillon biphasé ($\alpha + \delta$) où la phase delta est stable jusqu'à l'apparition de la phase epsilon. Faute de posséder une pureté suffisante nous avons renoncé à exploiter ces températures de transition permettant de déterminer quelques points du diagramme d'équilibre.

La courbe dilatométrique nous montre deux phénomènes particuliers (fig. 10).

4.5.1 Coefficient de dilatation nul

L'extrapolation des résultats obtenus sur les alliages contenant 8 at %, 10 at %, 14 at %, laissait prévoir un coefficient de dilatation nul sur un alliage contenant 3 at % de scandium. Aussi avons nous élaboré celui-ci.

Nous constatons dans le domaine delta (fig. 10) deux portions distinctes XY et YZ.

XY : coefficient de dilatation nul

YZ : coefficient de dilatation fortement négatif

$$\alpha = - 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{XZ : } \frac{- 442^\circ}{\alpha \text{ } 321^\circ} = - 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Nous avons vu avec les alliages stabilisés en phase delta, que l'effet d'une température croissante dans le domaine tendait, d'une façon générale, à diminuer la valeur du coefficient de dilatation ; ainsi, celui-ci devient nul avant l'apparition de la phase epsilon. Ici, partant d'une dilatation nulle, si l'effet de la température joue dans le même sens on doit s'attendre, pour une certaine température, à trouver une dilatation négative. On peut de cette manière expliquer les deux portions XY et YZ du domaine delta.

Au refroidissement, au point Y', c'est à dire dès que l'alliage est en phase delta, la dilatation est nulle (portion X' Y'), puis l'effet de la température intervient.

On doit remarquer que l'alliage à 3 at %, dont le coefficient de dilatation est nul en phase delta, possède une concentration électronique $\frac{e}{a} = 4,70$ et que les autres alliages stabilisés en phase delta possèdent également un coefficient de dilatation nul pour des concentrations électroniques très voisines (Pu Al $\frac{e}{a} = 4,76$, Pu Zn $\frac{e}{a} = 4,72$, Pu Ce $\frac{e}{a} = 4,74...$) (4). Ce qui semble indiquer que la dilatation d'un alliage ainsi stabilisé, dépend davantage du nombre d'électrons qu'un élément d'addition vient apporter que des caractéristiques et propriétés de cet élément d'addition, sa valence exceptée.

4.5.2 - Transformations $\delta \rightleftharpoons \gamma$

On a le plus souvent parlé (9) de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ où deux mécanismes interviennent successivement (fig. 11).

- AB mécanisme par diffusion
- BC mécanisme par cisaillement.

La transformation $\delta \rightarrow \gamma$ peut s'effectuer complètement par le processus martensitique dans le cas d'un refroidissement très lent. Entre ces deux extrêmes les deux mécanismes apparaissent.

Le cycle de dilatométrie obtenu sur l'alliage contenant 3 at % de scandium (fig. 10) montre cette transformation et ces deux mécanismes:

- A'B' mécanisme par diffusion
- B'C' mécanisme par cisaillement.

Le mécanisme par diffusion domine ce qui semble normal. En effet la vitesse de refroidissement était assez lente ($60^\circ/\text{h}$). Le mécanisme par cisaillement est très brutal. Tous les cycles présentent le même aspect, ce qui semble indiquer que le processus se déclenche à une température précise (95°C) et très rapidement.

La transformation $\gamma \rightarrow \delta$, en revanche, n'a jamais fait l'objet d'études particulières; en effet, habituellement, on ne rencontre pas sur les courbes dilatométriques d'indices permettant de penser que cette transformation s'effectue par cisaillement.

La portion EF de la figure (10) montre nettement ce processus qui n'apparaît pas dans le cas du plutonium pur.

4.6. CONCLUSIONS

- Le coefficient de dilatation dans le domaine delta diminue quand la température augmente ; d'autre part, il croît avec la teneur en scandium.

- Une teneur de 3 at % de scandium donne lieu à une dilatation nulle lorsque l'alliage est porté en phase delta.

- La transformation $\delta \rightarrow \epsilon$ donne lieu à une contraction normale de l'échantillon mais celle-ci semble persister en partie après refroidissement.

- La transformation $\delta \rightarrow \gamma$ s'effectue par cisaillement ; nous avons observé en particulier qu'il en était bien ainsi lors de la transformation $\gamma \rightarrow \delta$.

- Les températures trouvées des transformations tendent à décaler le fuseau péritectique du diagramme d'équilibre connu vers les hautes températures.

On reste dans le domaine delta jusqu'à des températures d'au moins 500°C ; aucune transformation n'est à craindre pour un alliage "générateur d'énergie" en deçà de cette température, d'ailleurs très supérieure à celle que pourrait avoir une petite pastille de Pu 238.

Dans le cas d'une gaine de tantale, il est intéressant de noter que le coefficient de dilatation de ce métal $6,6 \cdot 10^{-6}$ est le même que celui de l'alliage Pu-Sc à 8 at % de Sc ($6,43 \cdot 10^{-6}$ entre 20°C et 100°C).

Nous avons vu également qu'il était possible d'ajuster à volonté les coefficients de dilatation des alliages Pu-Sc en faisant varier la teneur en scandium.

5. - EXAMEN MICROGRAPHIQUE ET AUX RAYONS X

5.1 - EXAMEN MICROGRAPHIQUE

Un examen micrographique est nécessaire après chaque traitement thermique ; on peut ainsi juger les résultats obtenus par l'étude des densités et par dilatométrie en ce qui concerne l'étendue du domaine delta.

Les techniques ont été décrites au chapitre des méthodes expérimentales. La structure est toujours difficile à révéler. Il semble qu'il soit préférable d'opérer à basse tension (3 volts). Le polissage électrolytique est plus facile à réaliser car il est efficace dans une zone de tension importante (10 à 30 volts).

Nous avons dit que la phase delta instable pouvait se transformer spontanément en phase alpha lorsqu'elle se trouve soumise à des contraintes. Un polissage mécanique est suffisant pour que la transformation se produise. C'est pourquoi les attaques révélant la structure ont toujours été précédées d'un polissage électrolytique puissant.

5.1.1. Examen des alliages bruts de coulée

La structure dépend beaucoup de la vitesse de refroidissement pendant la coulée ; elle est toujours rapide car les alliages sont coulés dans des moules en cuivre, mais elle est suffisamment différente au bord et au centre pour que les morphologies ne soient pas les mêmes.

- Au centre (voir planche I. Fig. 12) on trouve des grains d'environ 15 microns, où se distingue la phase alpha aux joints et à leur voisinage (effet de la ségrégation).

- Dans la zone intermédiaire (fig. 13), on trouve des grains d'environ 10 microns.

- Au bord (fig. 14), on trouve des grains beaucoup plus petits et de forme allongée.

Pour des vitesses de refroidissement plus importantes, obtenues à la platine chauffante, on trouve des grains assez gros, allongés et enchevêtrés les uns dans les autres (Planche II. fig. 15).

Les alliages contenant 3 at %, 8 at %, 10 at %, 14 at % de Sc, présentent le même aspect à l'état brut de coulée.

L'alliage contenant 17 at % de Sc présente un aspect très différent (fig. 16). Les rayons X indiquent que cet alliage est uniquement en phase delta, mais il est probable que l'aspect particulier de cette structure, faite de multiples ramifications très fines, soit due à la présence de la phase ξ en faible quantité (voir diagramme d'équilibre fig. 1).

5.1.2. Examen des alliages recuits

Les alliages ont été recuits 100 h. à 450 °C sous vide secondaire. Après traitement thermique les alliages sont devenus plus sensibles à l'oxydation et deviennent difficiles à observer micrographiquement.

L'alliage contenant 3 at % de Sc apparaît comme constitué de phase alpha (sombre) et de phase delta (claire) (voir Planche III fig. 17).

Dans les autres alliages, en phase delta, il apparaît:

- Une structure quasi homogène (fig. 18) ; seul l'alliage contenant 17 at % laisse apparaître (fig. 19) des précipités se plaçant n'importe où dans la structure. Les ramifications très fines que l'on observe sur le brut de coulée ont disparu ; les précipités observés pourraient être le résultat d'une coalescence de ces filaments, peut être la phase ξ , mais les rayons X nous indiquent que cet alliage est monophasé delta. Ces précipités sont donc certainement des impuretés insolubles dans la phase delta. Rappelons que cet alliage a été élaboré à partir d'un lot de plutonium contenant $7000 \cdot 10^{-6}$ d'impuretés.

- Un grossissement des grains (environ 25 microns)

- Une oxydation rapide (fig. 19) de la surface d'examen (quelques minutes).

Chaque grain est plus ou moins sensible suivant son orientation et on obtient rapidement un contraste entre les grains.

5.2. - OBSERVATION AU MICROSCOPE A PLATINE CHAUFFANTE (13)

Le but principal de cette étude était d'étudier la compatibilité de l'alliage Pu-Sc à l'état liquide avec le tantale (matériau de gainage envisagé pour un générateur d'énergie) ; nous avons tenté aussi d'observer les transformations $\delta \rightleftharpoons \epsilon$, mais les conditions d'observation devenaient dès lors très difficiles.

La préparation d'une pastille de 4 mm de diamètre, 1 mm de hauteur, polie et attaquée électrolytiquement, est délicate. D'autre part, l'optique ne permet pas d'obtenir des grossissements importants, d'où la nécessité d'avoir des alliages recuits, à gros grains, mais ceux-ci sont très sensibles à l'oxydation ; le temps de disposer la pastille dans l'installation est suffisant pour la rendre inobservable sur la plus grande partie de sa surface. Au cours du chauffage, le dégazage du creuset de tantale dans lequel la pastille est logée, aggrave les conditions d'observation (un dégazage préalable efficace du tantale est difficile à réaliser $\Theta_f = 3200^\circ\text{C}$).

Nous avons toutefois pu suivre la transformation $\delta \rightarrow \epsilon$ sur un échantillon contenant 10 at % de Sc, les difficultés rencontrées expliquent la mauvaise qualité des résultats (Planche IV. fig. 20 et 21), la transformation n'est pas spectaculaire puisque chaque grain delta donne naissance à un grain epsilon qui apparaît comme un grain delta déformé. La température trouvée pour la transformation $\delta \rightarrow \epsilon$ ($555^\circ\text{C} \pm 15^\circ$). est voisine de celle obtenue par dilatométrie ($548^\circ\text{C} \pm 5^\circ$) ; la température trouvée pour la transformation $\epsilon \rightarrow \epsilon + \text{liquide}$ est ($745^\circ\text{C} \pm 15^\circ$). L'erreur importante sur ces températures provient de la difficulté d'apprécier le début de la transformation et de l'emplacement du thermocouple, à la partie inférieure de la pastille (côté chauffage).

5.3 - EXAMEN AUX RAYONS X.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour déterminer les phases en présence et évaluer leur paramètre cristallin.

5.3.1 Résultats obtenus sur les alliages bruts de coulée.

- Alliage contenant 3 at % de Sc : structures monoclinique et cubique à faces centrées.

Cet alliage est biphasé : $\text{Pu}_\alpha + \text{Pu}_\delta$

- Alliages contenant 8 at %, 10 at %, 14 at %, 17 at % : structure cubique à faces centrées.

Ces alliages apparaissent monophasés : Pu_δ

Calcul des paramètres

Les raies de spectres obtenus sont larges et floues. Le calcul des paramètres cristallins ne peut pas être précis ; nous avons essayé d'obtenir des spectres en retour ; les résultats n'ont pas été meilleurs car vers les grands angles, les raies deviennent de plus en plus larges et floues. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

ALLIAGE	Paramètre (Å) Brut $\pm 0,008$ Å
8 at %	4,651 Å
10 at %	4,630 Å
14 at %	4,620 Å
17 at %	4,615 Å

5.3.2. Résultats obtenus sur les alliages recuits (100h.à 450°C)

Les micrographies nous montrent que ces alliages sont plus homogènes et mieux cristallisés qu'à l'état brut de coulée. Les alliages recuits présentent des raies un peu plus fines sur les spectres Seeman-Bohlin, mais montés dans une chambre en retour ils n'ont fourni que des spectres inexploitable. Plusieurs anticathodes ont été montées successivement sans davantage de succès. Le calcul des paramètres ne peut pas être précis.

ALLIAGE	Paramètre (Å) (recuit) $\pm 0,008$ Å
8 at %	4,658
10 at %	4,641
14 at %	4,632
17 at %	4,620

5. 4. COMPARAISON DES PARAMETRES VRAIS TROUVES A L'AIDE DES RAYONS X ET DES PARAMETRES CALCULES A PARTIR DES DENSITES

Calcul des paramètres à partir des densités

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n}{a^3 N} \quad (\% \text{ Sc. Msc} + \% \text{ Pu.Mpu})$$

$$a^3 = \frac{n}{Nd} \quad (\% \text{ Sc. Msc} + \% \text{ Pu.Mpu})$$

ALLIAGE	Paramètre calculé : à partir des densités - Brut de coulée	Paramètre calculé : à partir des densités - Recuits.
8 at %	4,648 Å	4,652 Å
10 at %	4,654 Å	4,661 Å
14 at %	4,660 Å	4,660 Å
17 at %	4,661 Å	4,661 Å

a) Le paramètre vrai, trouvé par diffraction des rayons X, baisse quand la teneur en scandium augmente. Nous sommes en présence d'une solution solide de substitution et la substitution d'un atome de plutonium par un atome de scandium, contracte la maille :

$$R_{\text{at Sc}} = 1,6 \text{ Å} < R_{\text{at Pu}} = 1,644 \text{ Å}$$

b) On constate aussi que les paramètres calculés à partir des densités, sont plus élevés que ceux fournis par les rayons X, sauf celui de l'alliage à 8 at % de Sc, le paramètre calculé et le paramètre trouvé sont analogues, compte tenu de la précision des mesures. Ceci peut être expliqué si on admet que l'introduction d'atomes étrangers dans le réseau perturbe celui-ci au point d'y introduire des lacunes, en effet les rayons atomiques du plutonium et du scandium diffèrent légèrement. La substitution d'un atome de plutonium par un atome de scandium modifie le paramètre que l'on mesure à l'aide des R X et modifie aussi la compacité à laquelle est sensible la densité.

On comprend que les paramètres calculés à partir des densités et à partir des rayons X ne puissent être les mêmes que dans le cas d'alliages bien homogènes et recristallisés, exempts d'éléments et phases étrangers, ce qui n'est pas le cas.

Nous trouvons des paramètres légèrement supérieurs aux paramètres vrais (RX) car la densité de ces alliages ainsi perturbés est inférieure à celle de l'alliage idéal d'où :

$$a_d = \frac{n}{Nd} \left[(\% \text{ Sc. } M_{sc} + \% \text{ Pu. } M_{pu}) \right]^{1/3} > a_{rx}$$

5.5. - CONCLUSION.

L'étude de ces alliages aux rayons X et l'examen micrographique confirment les résultats fournis par l'étude des densités :

- Les alliages à 8 at %, 10 at %, 14 at %, 17 at % de Sc apparaissent monophasés, avec une phase unique delta.

- L'alliage à 3 at % de Sc est biphasé alpha + delta.

L'utilisation d'un diffractomètre, équipé d'un goniomètre à compteur Geiger-Mueller permettrait d'obtenir les valeurs précises des paramètres cristallins. Des diagrammes de poudres, à Los Alamos, ont donné des résultats satisfaisants.

6. - ETUDE DE LA RESISTIVITE

6.1 - INTRODUCTION

L'évolution de la résistivité électrique avec la température peut servir de méthode pour mettre en évidence les changements de phase ; nous n'avons pas exploité cette possibilité, la phase epsilon s'est révélée particulièrement sensible au fluage.

En effet les tiges, entre lesquelles est placé l'échantillon, appuient suffisamment sur celui-ci pour l'écraser dès qu'il n'est plus dans le domaine delta. Les mesures que nous avons faites ont donc eu pour but principal de mesurer cette résistivité à différentes températures, en restant dans le domaine delta et de voir l'influence de la teneur en scandium.

6.2 - RESULTATS OBTENUS

θ	(Ω cm) 10 ⁻⁶	θ	(Ω cm) 10 ⁻⁶	θ	(Ω cm) 10 ⁻⁶
20°	119	20°	130	20°	123
55°	119	80°	128	79°	118
106°	121	160°	125	144°	119
218°	127	290°	123	241°	121
294°	128	380°	148	326°	126
380°	128	480°	160	486°	135
486°	127			518°	134
				585°	131
				604°	120

8 at % Sc 10 at % Sc 14 at % Sc

erreur sur ρ $\rho = R \frac{S}{l}$

$$\Delta \rho = \rho \left(\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta l}{l} \right) = \pm 15 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm.}$$

C'est surtout (Δl) qui est la cause de cette erreur sur ρ , car au mieux, on mesure la distance qui sépare les deux soudures sur l'échantillon à $\frac{1}{2}$ mm près (difficulté de souder d'une façon ponctuelle les thermocouples en boîte à gants).

Nous n'avons pas effectué de mesures sur les alliages contenant 3 at % et 17 at % de Sc ; la résistivité est en effet assez sensible à la pureté du métal, le plutonium de base ayant servi à l'élaboration de ces alliages contenait environ $7000 \cdot 10^{-6}$ d'impuretés (3 at % de Sc équivaut à environ $5800 \cdot 10^{-6}$).

6.3. - CONCLUSIONS

- La résistivité a tendance à croître avec la température, mais très faiblement.

- L'alliage (14 at %), qui est monté jusqu'en phase epsilon, a sa résistivité qui croît légèrement tant que l'on est en phase delta, puis elle baisse dès qu'apparaît la phase epsilon.

- Les alliages (8 at % et 10 at %) n'ont pas été jusqu'en phase epsilon, car dès l'apparition de cette phase l'échantillon se déforme, il devient très sensible au fluage.

- L'addition de scandium au plutonium delta a tendance à augmenter la résistivité ($\text{Pu } \delta_{\text{pur}}$: $\rho = 100 \Omega \text{ cm } 10^{-6}$ à 370°C)

Toutefois l'erreur importante sur ces mesures ne permet pas de juger convenablement de l'évolution de la résistivité avec la température et avec le pourcentage de scandium.

- La conductibilité thermique, étroitement associée à la résistivité, n'est pas améliorée par l'addition de scandium si on la compare à celle du Pu delta pur ($\rho = 100 \Omega \text{ cm } 10^{-6}$) mais elle l'est nettement par rapport à celle du Pu alpha ($\rho = 146,45 \Omega \text{ cm } 10^{-6}$) (9) ce qui montre l'intérêt d'utiliser plutôt ces alliages dans les générateurs d'énergie.

7. ETUDES PARTICULIERES EN VUE DE L'UTILISATION DES ALLIAGES Pu-Sc DANS LES GENERATEURS D'ENERGIE

7.1. ETUDE DE LA TENUE A L'OXYDATION

7.1.1. Introduction :

L'étude de la corrosion sous air à température ordinaire a été effectuée sur les têtes des lingots, laissées à l'état brut de coulée, dans une enceinte où le degré d'humidité est d'environ 50 %.

L'étude de la corrosion sous air à différentes températures a été effectuée sur des pastilles recuites, de 5 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur.

Avant de donner les résultats de ces essais, il faut préciser que cette étude sur la tenue à l'oxydation a eu pour but de donner de simples indications en vue de l'application dans les générateurs d'énergie et non pas de définir des mécanismes.

Rappelons que Raynor et Sackman (15) avaient remarqué que le plutonium pur se désagrège bien avant d'avoir été complètement oxydé, seule une faible profondeur est atteinte avant la désagrégation (45 microns sur 1mm). Le plutonium stabilisé en phase delta par 3,5 at % de Al ne se désagrège pas, même après que 88% de l'alliage aient été oxydés. D'où deux mécanismes différents, encore faut-il différencier l'action de l'air sec, de celle de l'air humide.

7.1.2 Résultats obtenus

Nous avons fait une pesée chaque mois sur les alliages contenant 8 at %, 10 at % et 14 at % de Sc pendant une année ; ils n'accusent aucune augmentation de poids et conservent un aspect métallique.

Les résultats de l'essai de corrosion sous air à différentes températures sont résumés dans le schéma (fig. 22).

On remarque notamment qu'une pastille de plutonium pur, subissant le même traitement se désagrège après 15 heures à 100°C et 1 heure à 150°C.

Il faut insister sur l'importance de la pureté du plutonium et de son état métallurgique (brut de coulée, recuit...) quant à la vitesse d'oxydation. Une étude de corrosion proprement dite interdirait de comparer des lots de plutonium différents comme nous l'avons fait. Nous pouvons cependant aboutir aux conclusions suivantes :

7. 1. 3. Conclusions

Les alliages Pu-Sc, stabilisés en phase delta, présentent une excellente tenue à la corrosion par rapport à celle du plutonium pur.

En ce qui concerne l'alliage susceptible d'être utilisé dans un générateur d'énergie, sa tenue à la corrosion sous air a un grand intérêt, bien que dans son utilisation la source sera d'abord sous vide et, au cours du temps, en contact avec de l'hélium, gaz inerte. Une bonne résistance à l'oxydation permettra en effet, depuis l'élaboration de l'alliage, de conserver au cours du processus de fabrication une source saine, exempte d'oxyde. Ce dernier point est très important, car en présence d'éléments légers (oxygène $Z = 8$), le plutonium émettant des particules α , des neutrons peuvent être émis par réaction (α, n) . On peut donner quelques chiffres (16) pour montrer l'importance de l'émission de neutrons si l'alliage contient de l'oxyde Pu O₂.

:	:	Pu 238 pur.	:	Pu 81 % de Pu 238, 15 % de Pu 239	:
:	:		:	2,9 % de Pu 240, 0,8 % de Pu 241	:
:	:		:	0,1 % de Pu 242, 1,2 % de Pu 238:	:
:	:		:		:
: Neutrons provenant	:		:		:
: de la fission sponta-	:	2563 n g ⁻¹ s ⁻¹	:	2.130 n g ⁻¹ s ⁻¹	:
: née du Pu 238	:		:		:
:	:		:		:
: Neutrons provenant	:		:		:
: de réaction (α, n)	:		:	2.10^4 n g ⁻¹ s ⁻¹	:
: dans Pu O ₂	:		:		:
:	:		:		:

La température propre du plutonium 238 utilisé joue un rôle dans l'apparition d'oxyde. L'oxydation du plutonium peut s'effectuer d'abord par oxydation superficielle, puis rapidement par le mécanisme des fissures ; un tel alliage risque alors d'être prédisposé à des ruptures lorsque les contraintes dues au dégagement d'hélium apparaîtront.

7.2 ETUDE DE LA COMPATIBILITE DES ALLIAGES Pu-Sc AVEC LE TANTALE EN VUE DU GAINAGE D'UNE SOURCE

7.2.1. Introduction

La nécessité de posséder un matériau particulièrement résistant au plutonium, afin que celui-ci ne puisse, même en cas d'accident, traverser la gaine dans laquelle il sera logé, oblige à un choix sévère ; le tantale semble être le métal qui convienne le mieux à cet usage. Un alliage du type Ta-W (10 at % W) est aussi à envisager.

En raison de l'emploi du plutonium, extrêmement toxique (quantité maximale admissible dans l'organisme inférieure à 1 microgramme), des essais spéciaux concernant la sécurité seront exigés. Parmi ceux-ci la diffusion de l'alliage à travers la gaine revêt une importance capitale ; il faut cependant distinguer l'utilisation du générateur dans son fonctionnement normal d'une situation accidentelle (cas d'un incendie par exemple).

Dans son utilisation normale ($\theta < 150^{\circ}\text{C}$) la diffusion du plutonium dans le tantale n'est pas redoutée cependant elle n'a pas fait l'objet d'études particulières.

Dans le cas d'un incendie on peut envisager qu'une source soit portée à 1000°C pendant 30 minutes, nous avons réalisé cet essai deux fois : sur un alliage à 10 at % de Sc et sur un alliage à 14 at % de Sc. Nous avons utilisé l'installation du microscope à platine chauffante, permettant d'obtenir un vide poussé, pour porter jusqu'à la fusion la pastille de Pu-Sc placée dans un creuset de tantale.

Montée en température : $60^{\circ}\text{C}/\text{heure}$.

2 cycles : 1er cycle : montée jusqu'à 700°C et descente en température.

2ème cycle: montée jusqu'à 1000°C (Pu-Sc liquide) et maintien à cette température pendant 30mn.

Vide : $3 \cdot 10^{-7}$ torr jusqu'à 700°C .

7.2.2. Résultats obtenus

Ces essais ont donné naissance à des dégagements gazeux importants qui apparaissent à partir de 700°C ; le vide devient dès lors très difficile à maintenir dans la gamme des 10^{-6} torr.

Au refroidissement le passage liquide \longrightarrow solide a eu pour effet de fixer des bulles de gaz. Cet échappement gazeux provient d'un dégazage du creuset de tantale. Un simple dégazage préalable du creuset (800°C pendant 2 heures) sous vide secondaire n'a pas donné les améliorations attendues. Il faudrait recuire le tantale à température élevée (2000°C au moins) mais l'étude sur la diffusion serait faussée car le recuit du tantale à une température supérieure à 1660°C s'accompagne d'un grossissement des grains important (17). La vitesse de pénétration du plutonium liquide dans le tantale ainsi recuit s'est révélée très rapide (17) (à 700°C le plutonium traverse une capsule de tantale de 0,3 mm en 3 semaines).

La formation de carbures au joints de grains du tantale dans un tantale carburé améliore très nettement la tenue au plutonium liquide (à 800°C le plutonium traverse la même capsule de tantale mais carburée en 30 ans environ).

Malgré ces incidents expérimentaux on constate que l'alliage a parfaitement mouillé le creuset et l'observation de l'interface (Pu-Sc) -Ta reste possible (fig. 23).

On distingue :

- une zone de réaction uniforme qui apparaît en sombre.
- Un début de diffusion intergranulaire dans le tantale.

Cette pénétration, dans le cas présent reste très faible (20 μ).

Des tests accélérés de corrosion (17) ont montré que la vitesse de pénétration par diffusion dans les joints de grain croît avec la température suivant la loi :

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \begin{array}{l} D = \text{Vitesse de diffusion} \\ Q = \text{énergie d'activation} = 30,4 \text{ K cal} \end{array}$$

7.2.3. Conclusion

Le fait de porter accidentellement à 1000°C pendant 30 minutes un générateur d'énergie ne provoquera pas de contamination extérieure.

7.3. ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES MECANIQUES

7.3.1. Dureté - Laminage à 20°C

Ces essais ont été réalisés pour juger la malléabilité de ces alliages. (essais sur un 10 at % de Sc) :

- épaisseur de la pastille : 2,68 mm.

- cette pastille est amenée à une épaisseur de 1,23 mm en 6 passes.

La dureté Vickers (charge 2 Kg) est 41 Hv avant laminage et 53 Hv après laminage.

Conclusion :

Le laminage à froid est très facile, ce qui était prévisible pour des alliages de structure cubique à faces centrées. Il est possible de réduire le nombre de passes et d'atteindre des taux de laminage de l'ordre de 200 % en trois passes. Cette propriété est extrêmement intéressante si le laminage intervient au cours de la fabrication des sources.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude nous avons montré qu'une addition de quelques at % de scandium suffit à stabiliser la phase delta du plutonium à température ordinaire et à faire du plutonium ainsi stabilisé un métal plus utilisable dans les générateurs d'énergie isotopique.

Nous avons apporté une contribution à la détermination du diagramme d'équilibre dans une zone imprécise, en recherchant la limite du domaine delta à 20° C et nous avons tracé un fuseau péritectique légèrement décalé vers les hautes températures par rapport à celui qui figure sur le diagramme russe. Nous avons rencontré avec ces alliages des phénomènes spécifiques de la phase delta (ségrégation apparaissant lors de la coulée, métastabilité de la phase delta) et nous avons mis en évidence des phénomènes plus particuliers (coefficient de dilatation nul dans le domaine delta pour un alliage à 3 at % Sc, transformation $\gamma \rightarrow \delta$ martensitique).

Nous avons été amené à étudier certaines propriétés de ces alliages et nous donnons des valeurs pour la résistivité, les coefficients de dilatation, les paramètres...

Nos études sur la tenue à l'oxydation, sur la compatibilité avec le tantale, sur certaines propriétés mécaniques, aussi rudimentaires soient-elles, fournissent des indications précieuses sur des alliages. Elles montrent que les alliages Pu-Sc qui n'avaient pas été étudiés jusqu'à présent méritent de l'être au moins autant que l'ont été les Pu-Ga, Pu-Al, Pu-Ce...

De plus, il apparaît que certaines études très simples sur ces alliages peuvent aider à comprendre certaines propriétés du plutonium lui-même : on pense en particulier au coefficient de dilatation négatif du plutonium en phase delta. A ce sujet il serait intéressant de comparer les dilatations des alliages Pu-Sc, Pu-Ga, Pu-Al, Pu-Ce... pour une concentration électronique donnée en Sc, Ga, ... L'étude des alliages stabilisés en phase delta doit se poursuivre, elle fournira des indications précieuses pour la compréhension du plutonium.

9. REFERENCES

- /1/ C. ROUX, P. LE ROUX and M. RAPIN -
(Conference on Plutonium, London, 1965), edited by A. E. KAY and M. B. WALDRON - page 133.
- /2/ H. R. GARDNER -
(Conference on Plutonium, London, 1965), edited by A. E. KAY and M. B. WALDRON - page 118.
- /3/ F. ELLINGER, G. LAND and E. CRAMER -
"Plutonium-cerium phase diagram" Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its alloys. Interscience (1960).
- /4/ F. ELLINGER -
Crystal Structure of δ' plutonium and the thermal expansion characteristics of δ , δ' and ϵ plutonium. J. Metals 8, 1526 - 9 (1956).
- /5/ WILLIAM R. CORLISS, DOUGLAS G. HARVEY -
Radioisotopic power generation - Page 52. C. W. BESSERER and FLOYD E. NIXON, editors.
- /6/ R. BOUCHER -
Note C. E. A. n°1019 - Octobre 1968.
- /7/ N. T. KUTAISEV, V. I. CHEBOTAREV -
(Conference on Plutonium, London, 1965), edited by A. E. KAY and M. B. WALDRON - page 420.
- /8/ K. A. GSCHNEIDNER JR. R. O. ELLIOTT and V. O. STRUEBING -
Physical factors influencing the stabilities of plutonium phases
(Conference on Plutonium, 1960, page 134), Cleaver-Hume Press LTD London.
- /9/ R. PASCARD -
Extrait du Nouveau traité de Chimie Minérale (P. PASCAL).
MASSON et Cie, éditeurs.
- /10/ C. S. BARRET -
Structure des métaux (Dunod).
- /11/ F. SCHONFELD -
Los Alamos Scientific Laboratory (Conference on Plutonium, 1960, page 138), Cleaver-Hume Press LTD London.

- /12/ F. ANSELIN, N. LORENZELLI -
Communication personnelle.
- /13/ J. MARS, B. SPRIET -
Rapport C.E.A. R.2726.
- /14/ R.A. KNIGHT, B.R. SPICER, B.J. WARD and J.S. WHITE -
Alpha phase precipitation in delta plutonium. Journal des Matériaux
nucléaires (Vol.24 - 1967 - n°2 - page 223).
- /15/ J.F. SACKMAN -
(Conference on Plutonium, 1960, page 222).
- /16/ Plutonium 238 and Polonium 210 data sheets.
MLM - 1441 (29 septembre 1967).
- /17/ R.L. ANDELIN, L.D. KIRKBRIDE, R.H. PERKINS -
High-temperature environmental, Testing of liquid plutonium Fuels.
LA - 3631
UC - 80 (Juillet 1967).

Manuscrit reçu le 17 juillet 1969

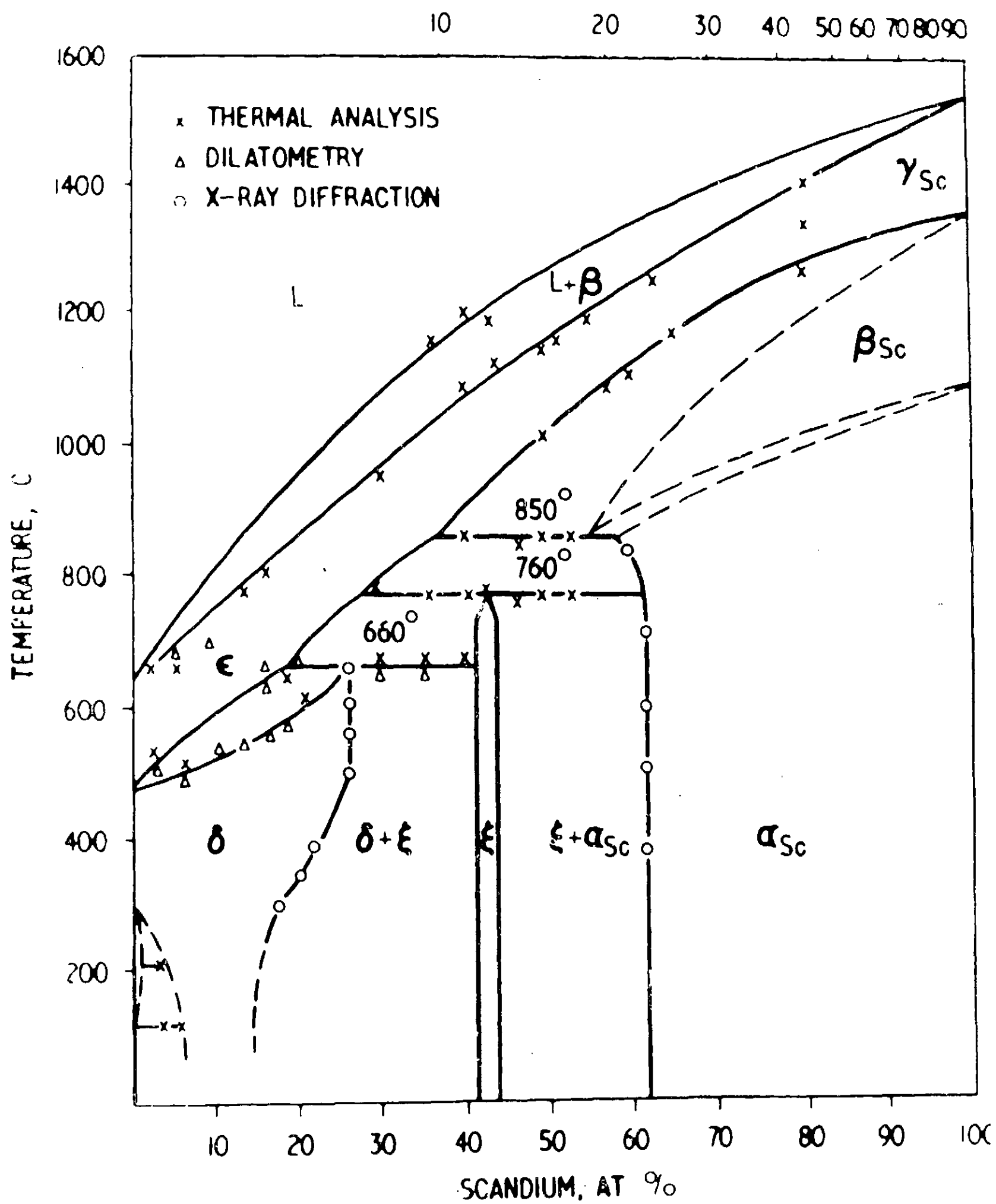


FIGURE 1 - [7]

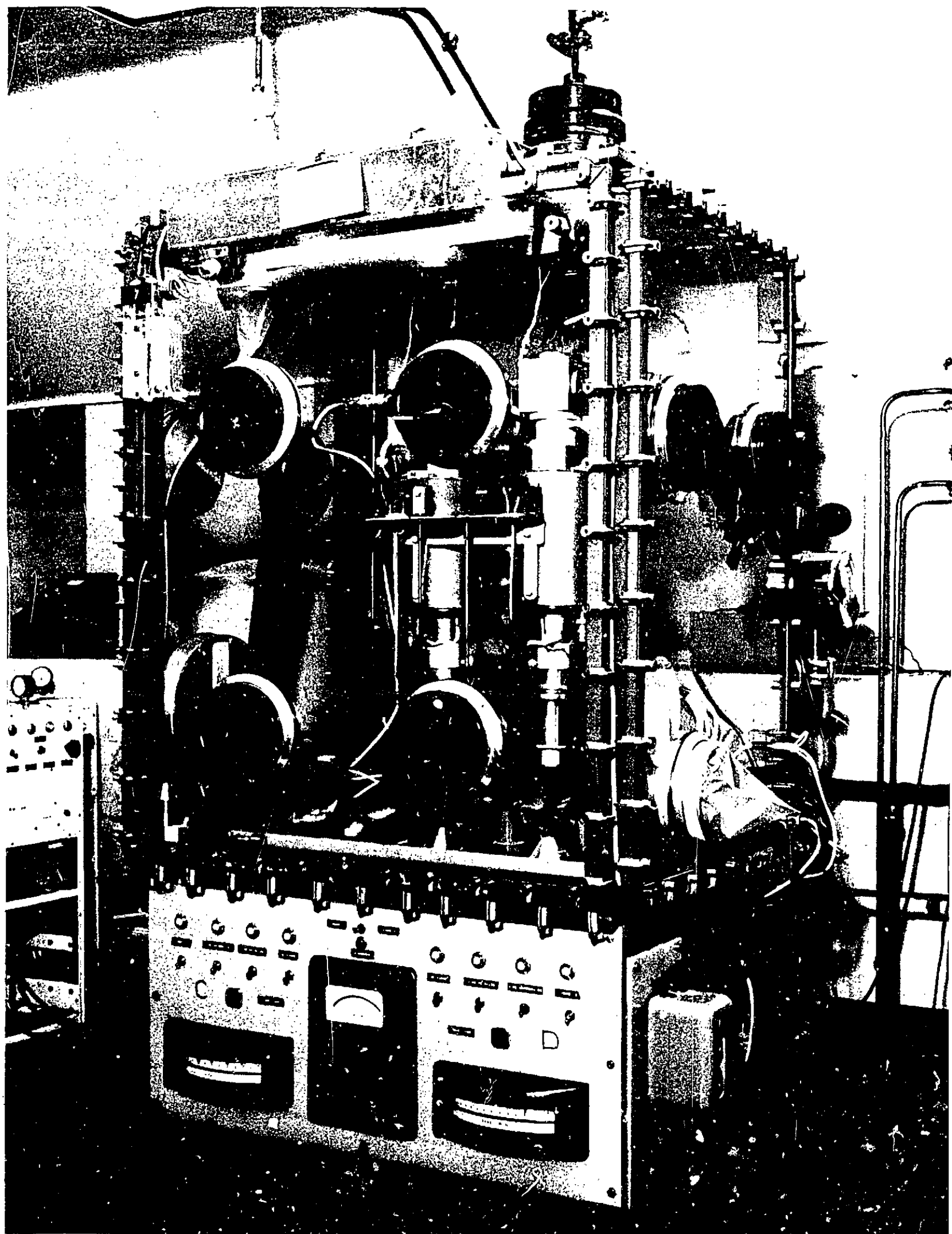


FIGURE 2

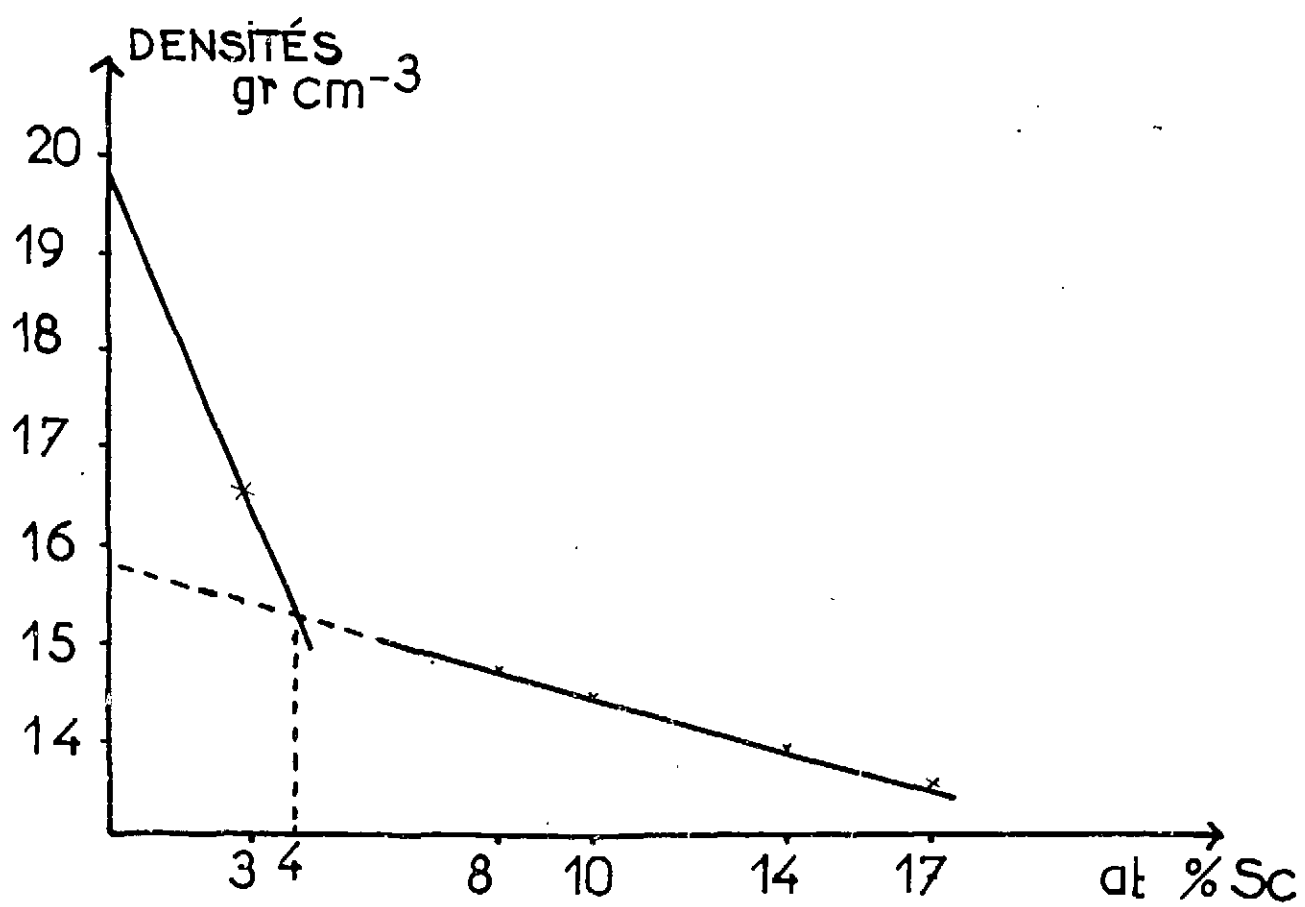


fig 3

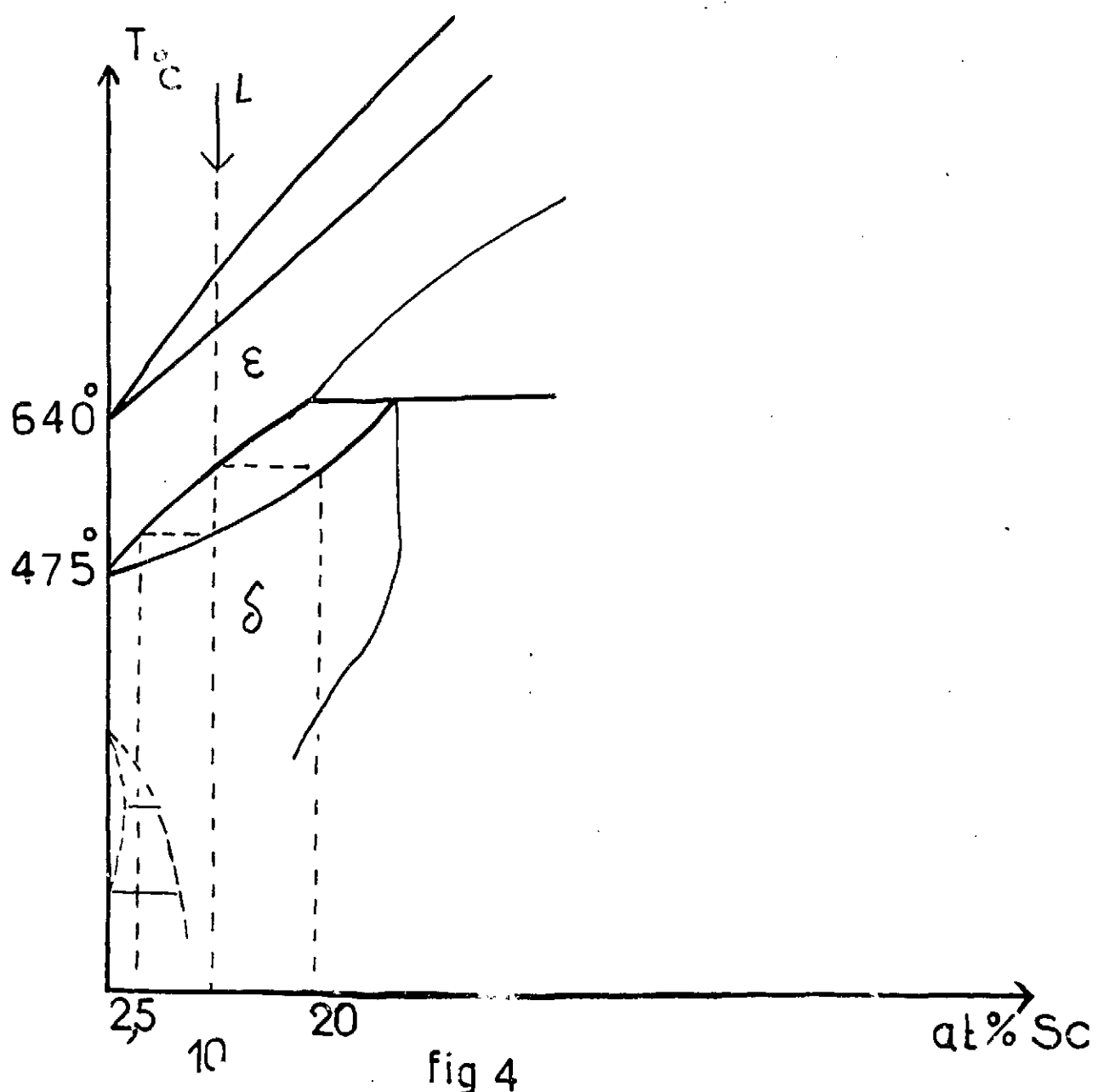


fig 4

CYCLES n°1 et n°10 de l'alliage à 8 at% de SCANDIUM

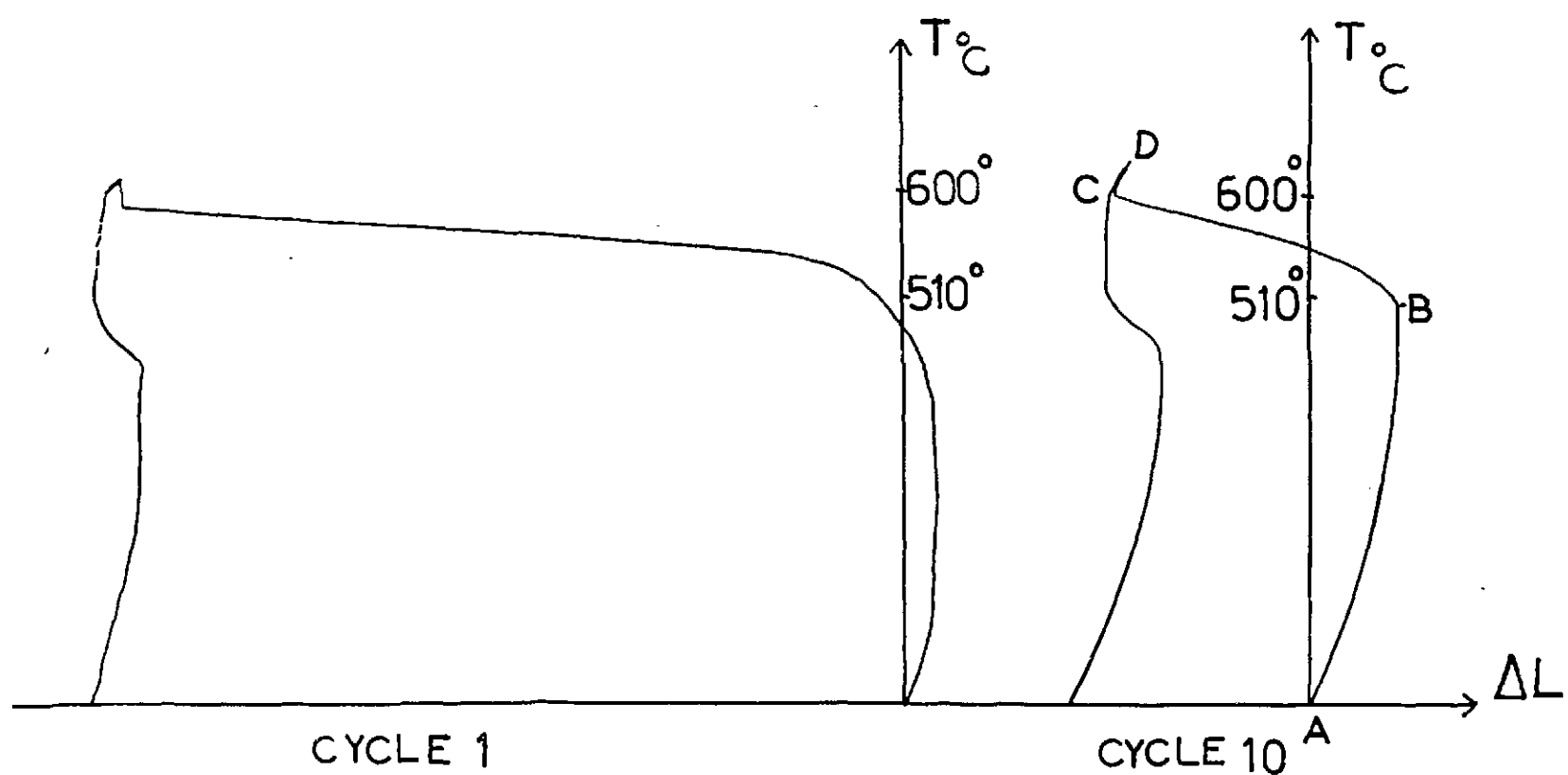


fig 5

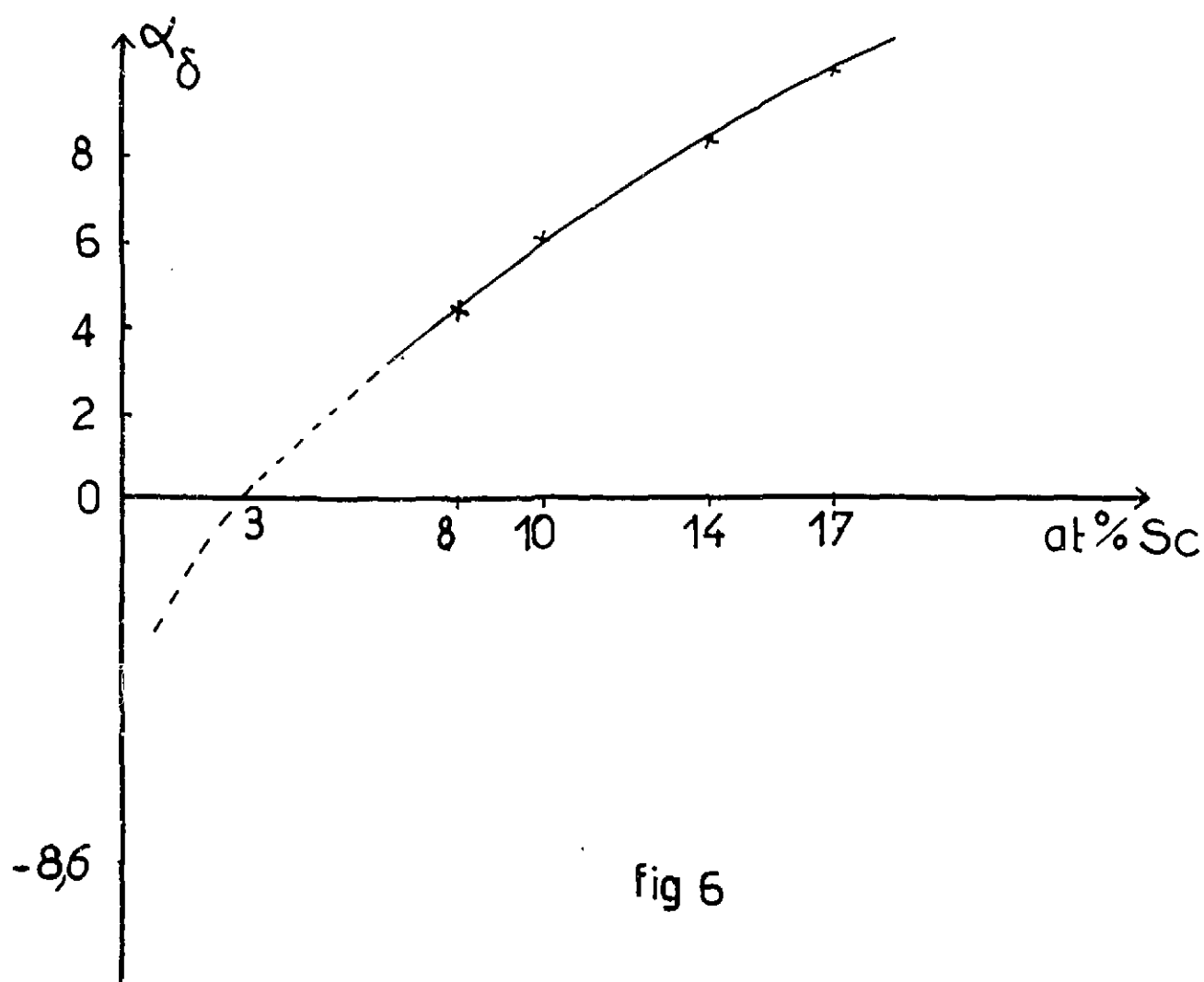


fig 6

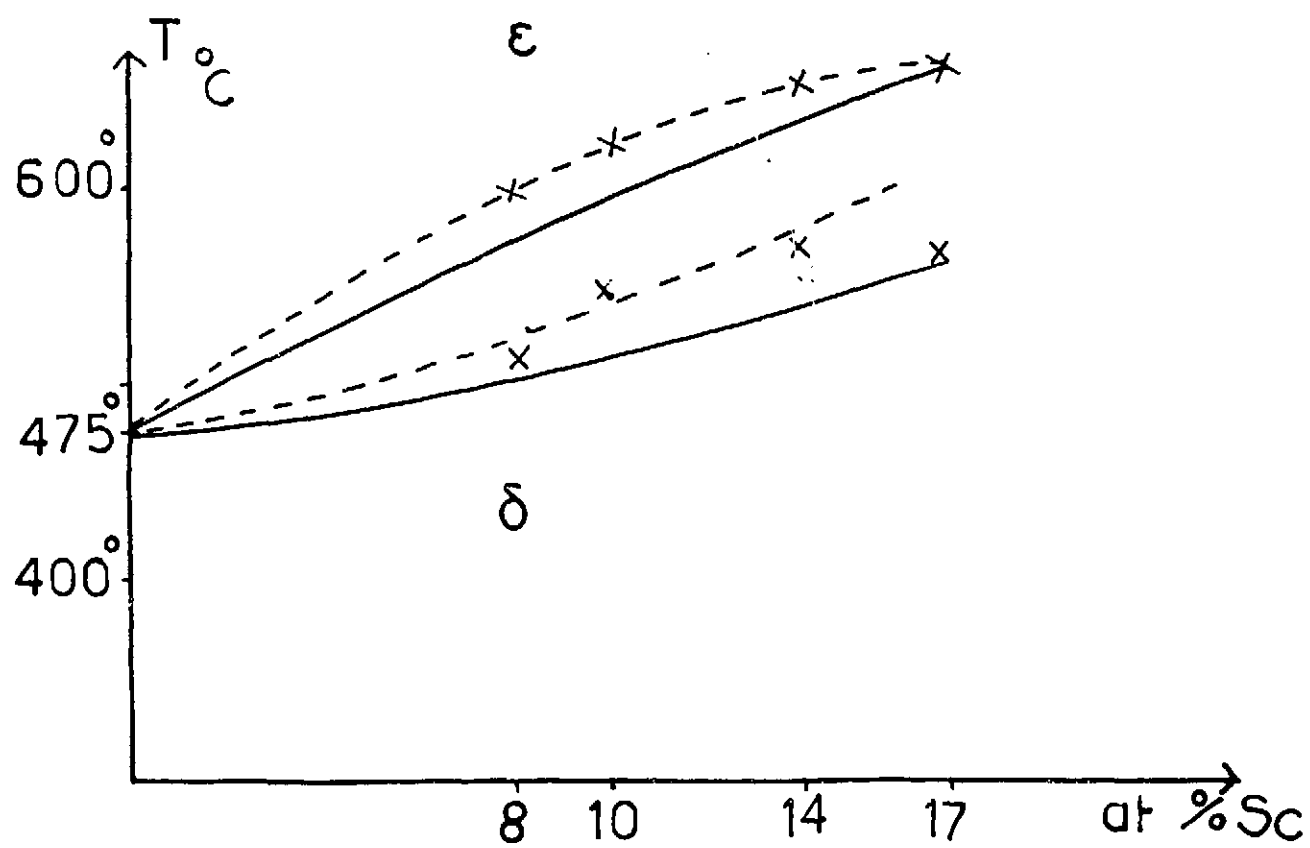


fig 7

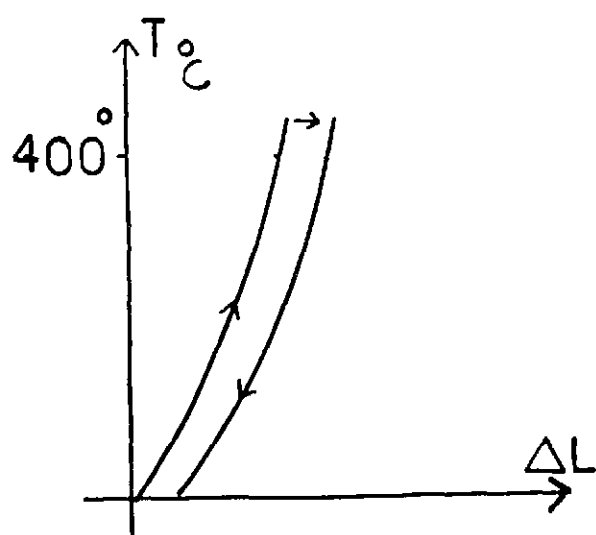


fig 8

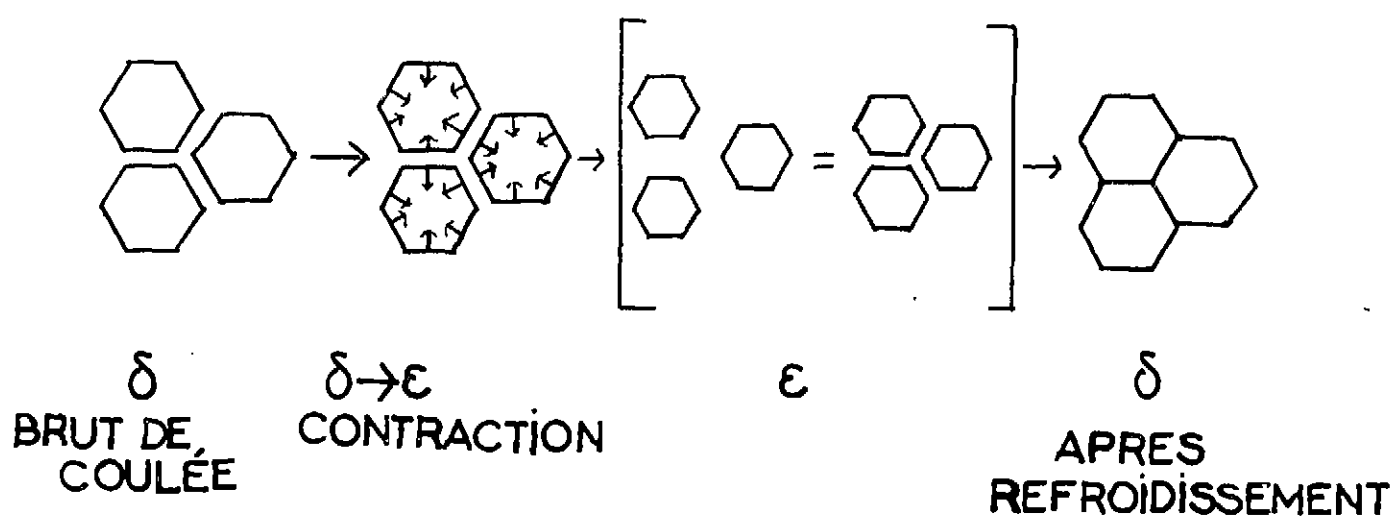


fig 9

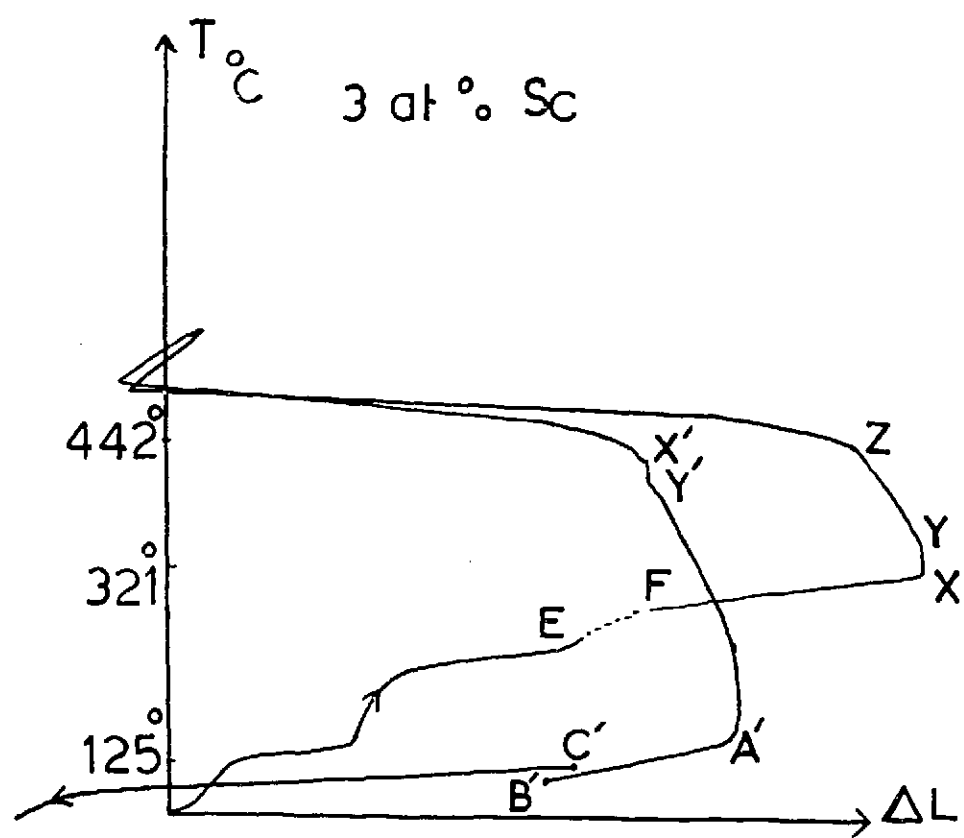


fig 10

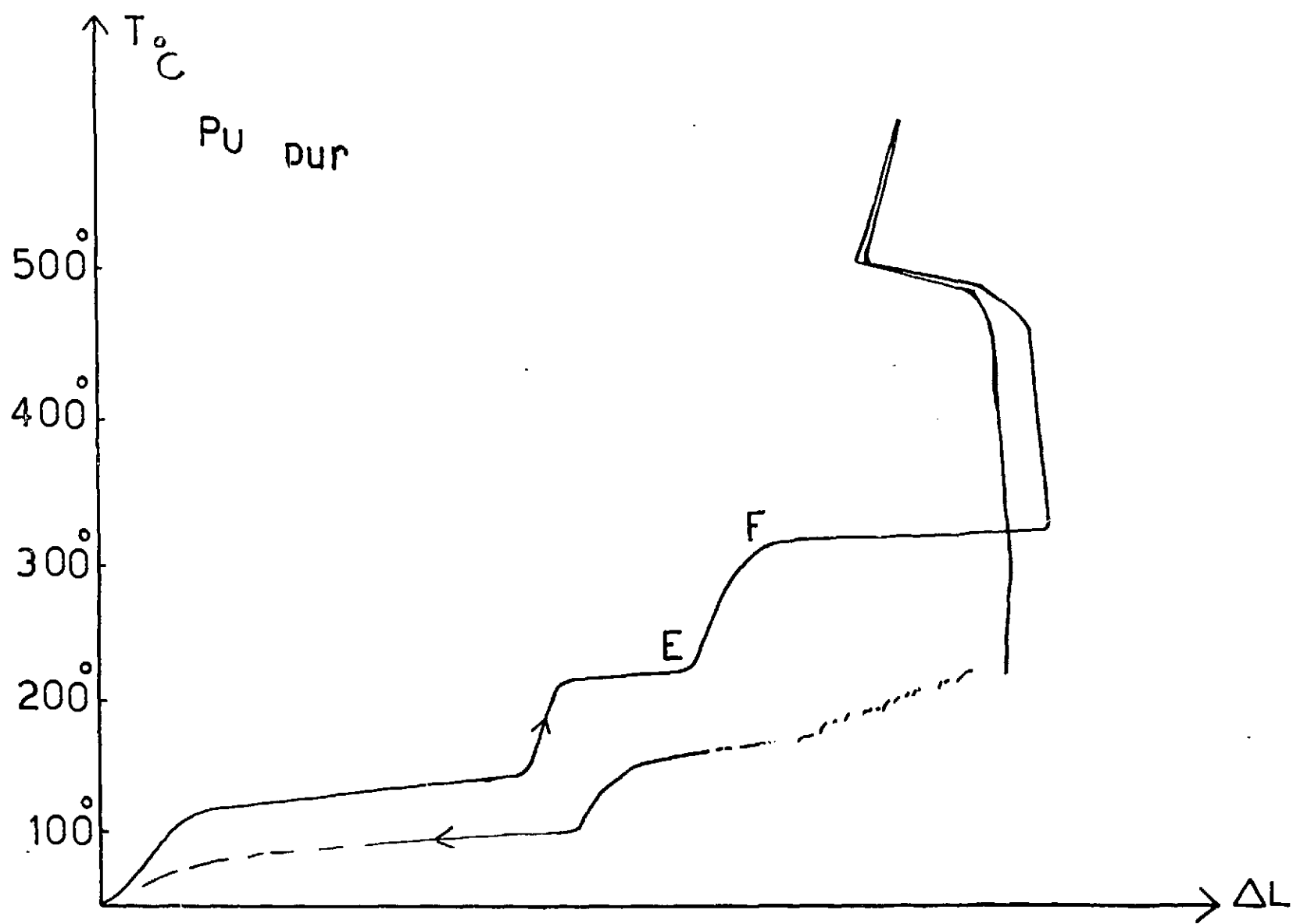


fig 11

PLANCHE I

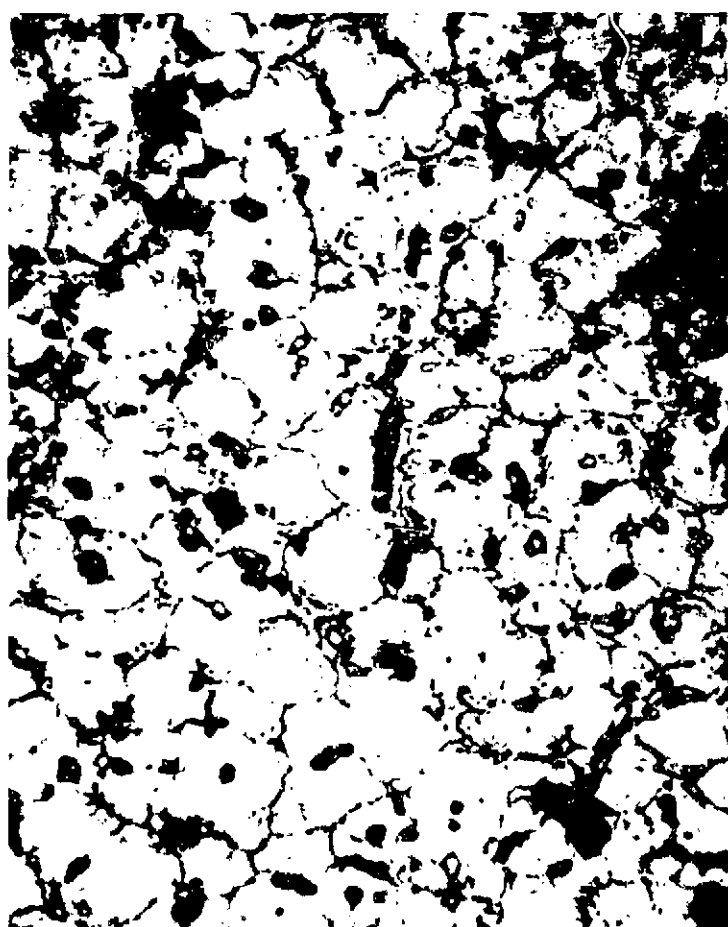


Figure 12

Brut de coulée (8 at % Sc)
(centre du lingot)

G = 1000

10 μ
↔

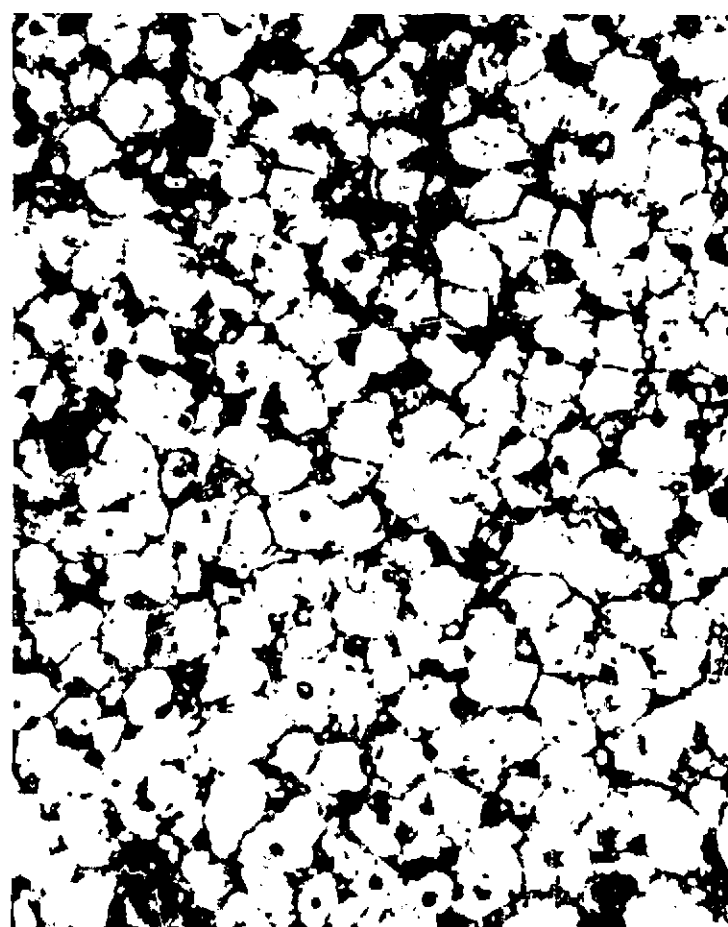


Figure 13

Brut de coulée (8 at % Sc)
(zone intermédiaire)

G = 1000

10 μ
↔

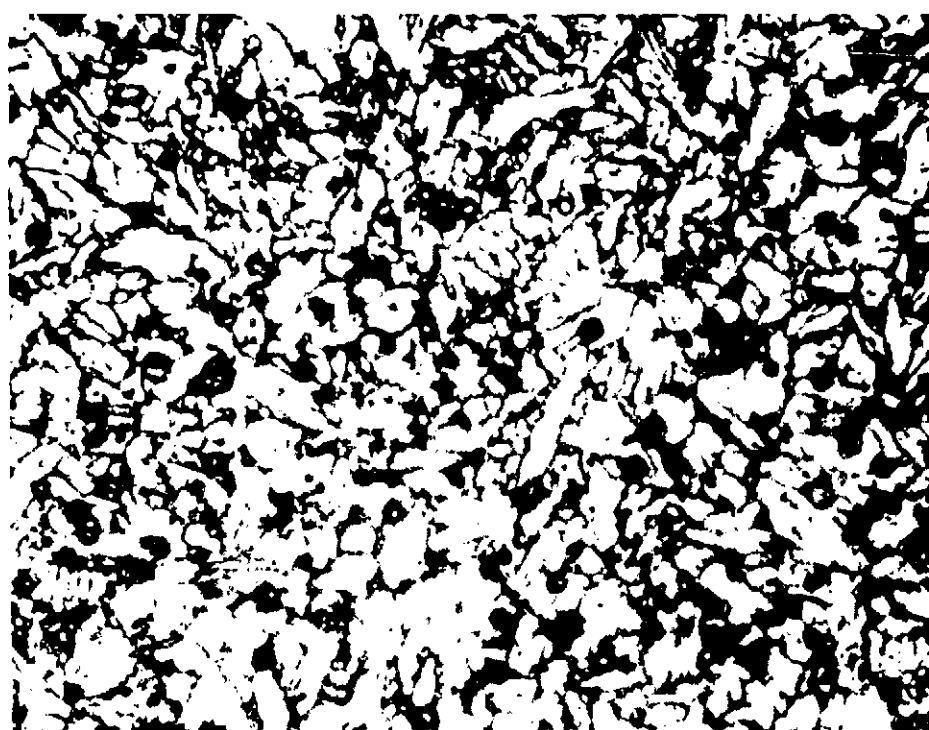


Figure 14

Brut de coulée (8 at % Sc)
(bord du lingot)

G = 1000

10 μ
↔

PLANCHE II

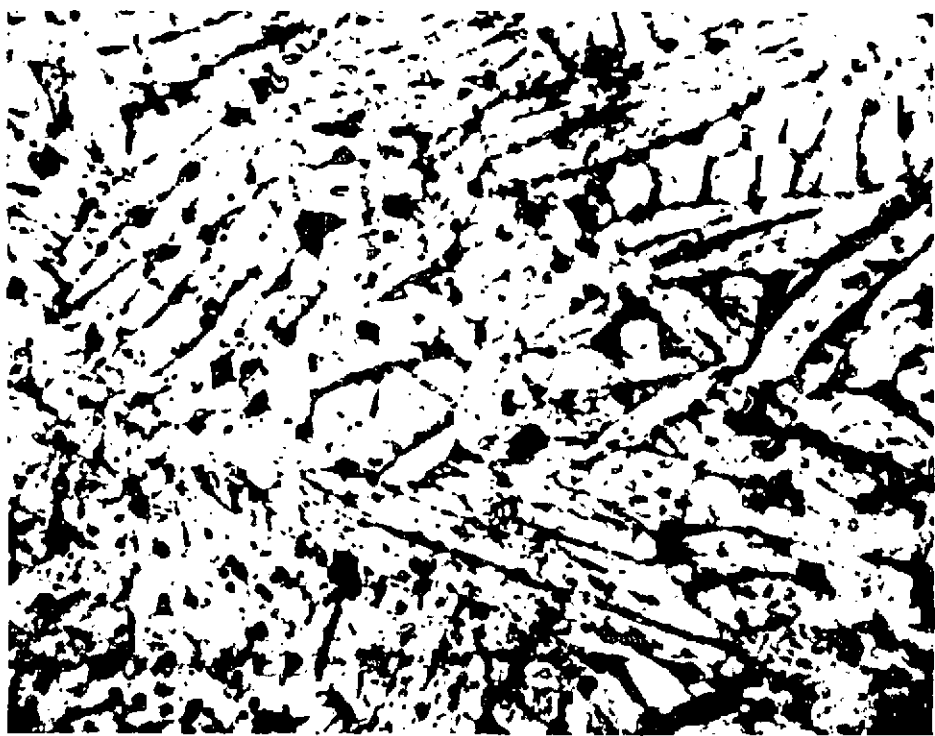


Figure 15

Brut de coulée (8 at % Sc)
Refroidissement très rapide

G = 800 10 μ
 \longleftrightarrow

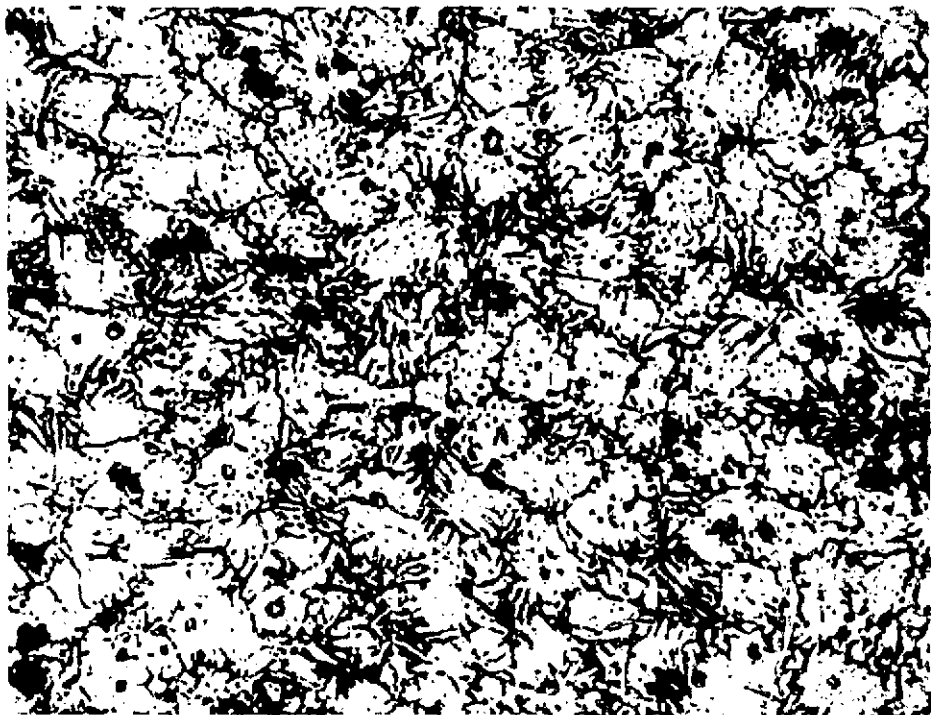


Figure 16

Brut de coulée (17 at % Sc)

G = 1000 10 μ
 \longleftrightarrow

PLANCHE III

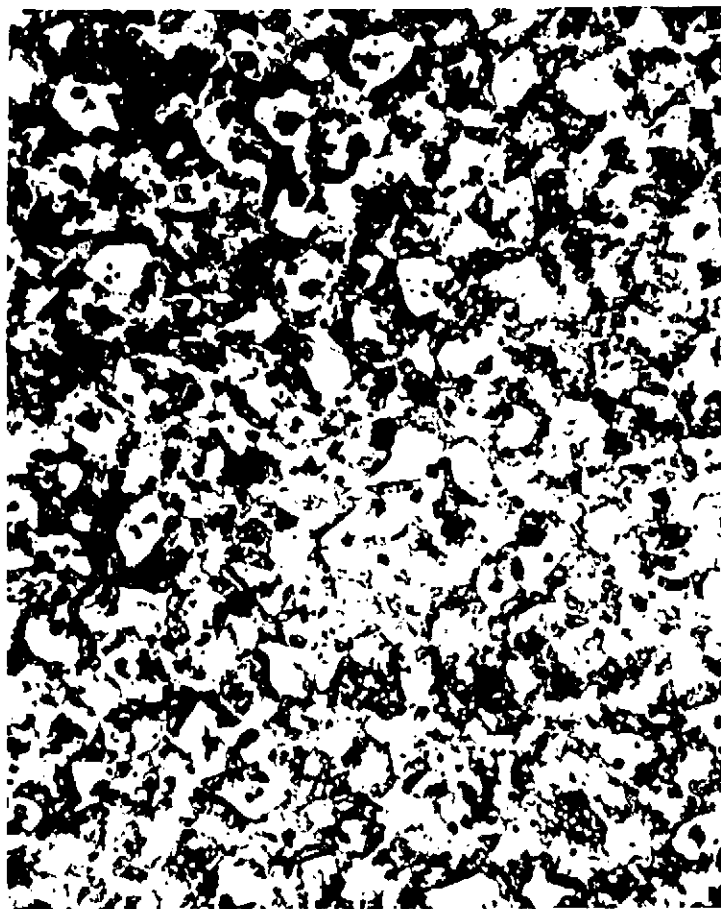


Figure 17

Alliage à 3 at % de Sc recuit
biphasé ($\alpha + \delta$)

G = 250

50 μ

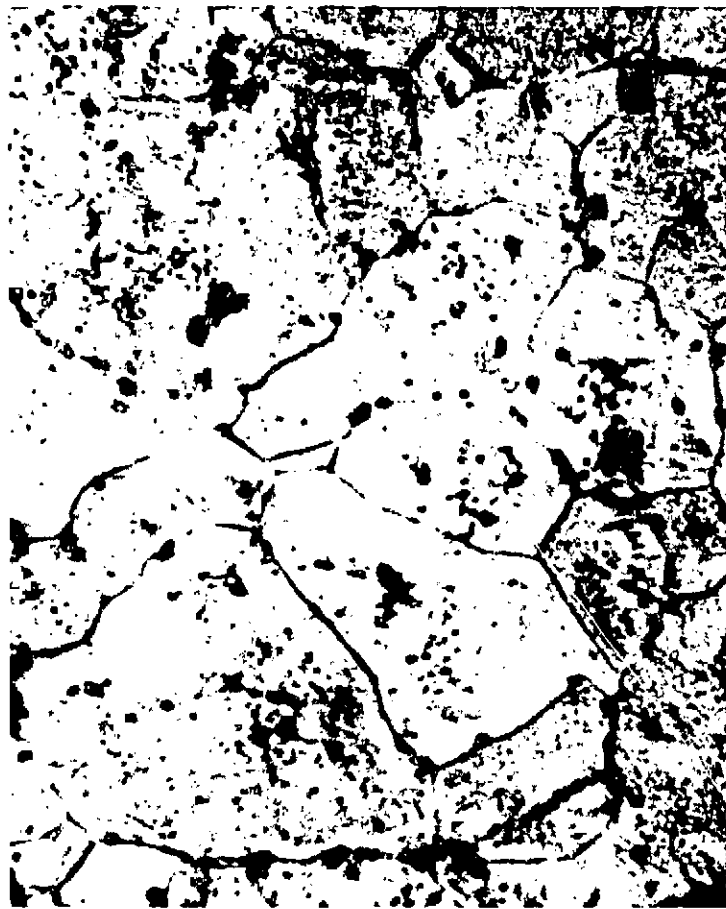


Figure 18

Alliage à 10 at % de Sc recuit
monophasé δ

G = 1000

10 μ

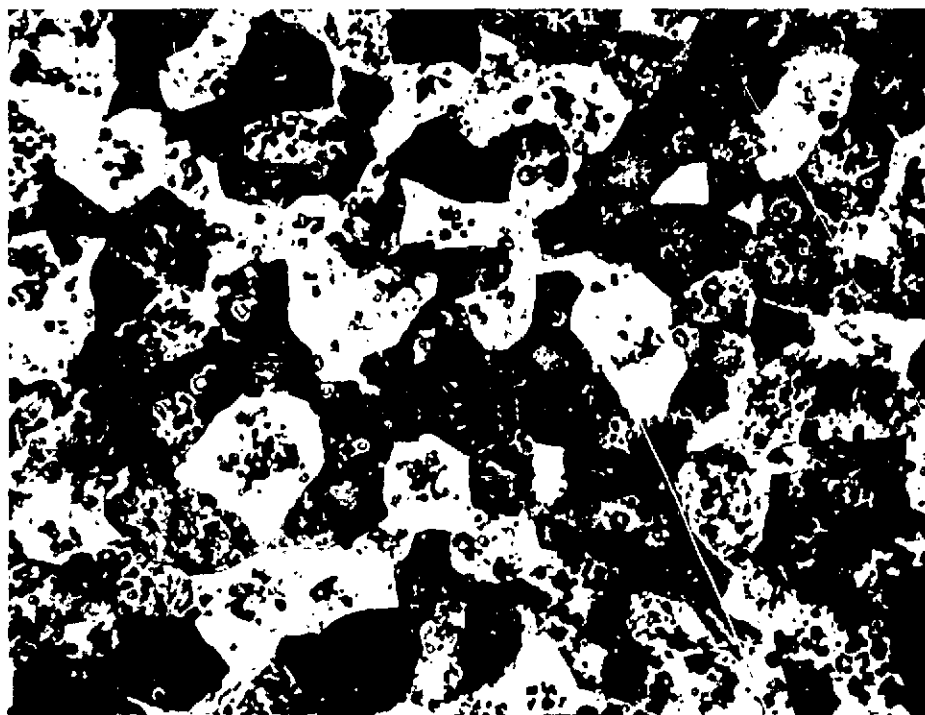


Figure 19

Alliage à 17 at % de Sc recuit
Début d'oxydation.

G = 800

10 μ

PLANCHE IV

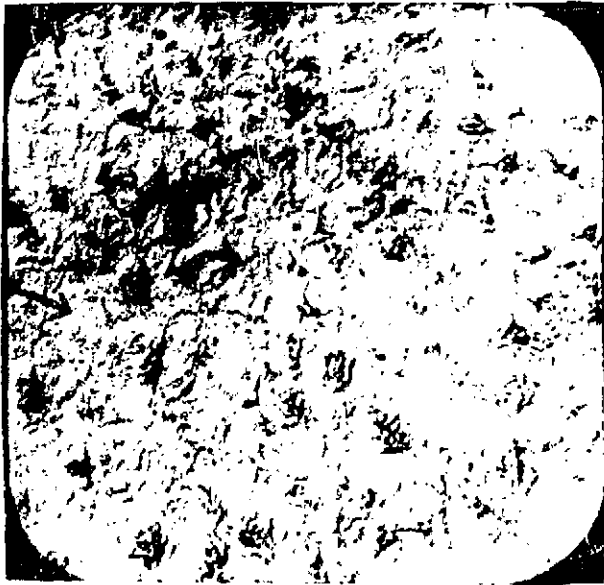


Figure 20

Phase δ $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$



Figure 21

Phase ϵ $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Observation
à la platine
chauffante

$G = 200$

50μ
↔

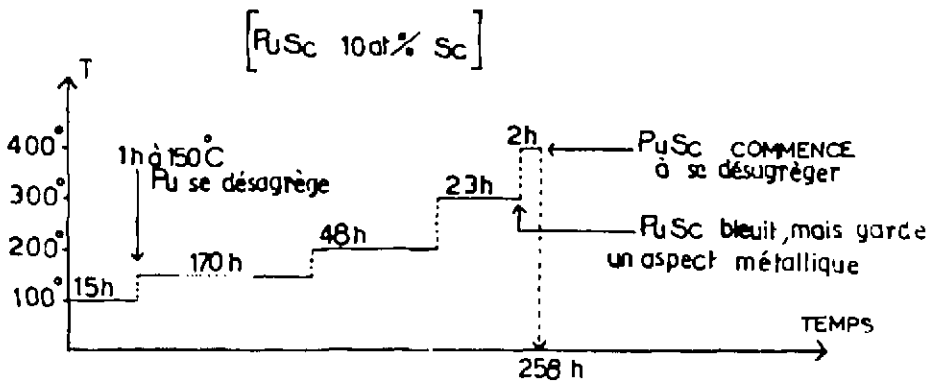


Figure 22

Tenue à l'oxydation
d'un alliage Pu-Sc
(10 at % Sc)

Ta
↕
PuSc
↕



Figure 23
Compatibilité
Pu Sc - Ta

$G = 350$

50μ
↔

FIN