10URNAL OF NUCLEAR MATERIALS 28 (1968) 303-310. C NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO., AMSTERDAM

melting point of is required for

10

k in the log  $c_8$ v higher Na<sub>2</sub>O ure range than values of the results indicate plot; and from is no indication ible that higher n the low temcontamination vessel walls or all amount of cs-values, but considerable. of the change imental results ore likely true

ding oxygen to ystem, NP-1955

, The solubility RL-3865 (1951) The solubility otassium alloy,

The solubility m KAPL-1653 leonik 1 (1959) nkernenergie 9 parts A/B 19 (1967) 351 LES PROPRIETES ELASTIQUES DU PLUTONIUM EN PHASE & CUBIQUE CENTREE

J. A. CORNET et J. M. BOUCHET

SPu, CEN FAR, 92-Fontenay-aux-Roses, France

Reçu le 25 juillet 1968

La méthode par résonance ultrasonique a été utilisée en vue de la détermination des constantes élastiques du plutonium polycristallin jusqu'à son point de fusion. La phase  $\varepsilon$  a été particulièrement étudiée et nous avons pu déterminer pour cette phase jusqu'à 520 °C, le coefficient de Poisson ( $\sigma=0,2\pm$ )0,02), le module d'Young ( $E=1106\times10^7$  N/m<sup>2</sup> à 430 °C) et la variation de celui-ci avec la température (dE/dT=( $-0,40\pm0,03$ ) 10<sup>8</sup> N/m<sup>2</sup>·°C). Nous en déduisons une valeur de la compressibilité que nous comparons à la valeur théorique déduite d'une nouvelle expression de la constante de Grüneisen et nous en tirons des conclusions relatives au mécanisme de diffusion atomique dans cette phase cubique centrée.

The ultrasonic resonance method was used to determine the elastic constants of polycrystalline plutonium up to its melting point. Special attention was devoted to the  $\varepsilon$  phase, and are determined (up to 520 °C) its Poisson ratio ( $\sigma=0.2 \pm 0.02$ ), Young's modulus ( $E=1106 \times 10^7$  N/m<sup>2</sup> at 430 °C) and

### 1. Introduction

De toutes les phases du plutonium, c'est la phase  $\varepsilon$  de haute température dont les constantes élastiques sont les moins connues. Ceci est principalement dû aux difficultés qu'ont pu rencontrer les expérimentateurs pour appliquer, en boîte à gants, des méthodes classiques sur une phase de haute température et dont les propriétés mécaniques sont mauvaises 1, 2). Nous nous sommes proposé de déterminer pour cette phase le module d'Young E, son coefficient de température, le coefficient de Poisson  $\sigma$  et la compressibilité, autant pour remédier à cette carence que pour apporter un élément supplémentaire à la détermination du mécanisme de diffusion atomique dans cette phase récemment baptisée "anormale" 3).

the temperature coefficient of the modulus  $(dE/dT = (-0.40 \pm 0.03) \ 10^8 \ N/m^2 \cdot ^{\circ}C)$ . From these values we deduce the compressibility and compare this with a theoretical value calculated from a new expression for Grüneisen's constant; we further draw conclusions concerning the diffusion mechanism in this bcc phase.

Es sind die Elastizitätskonstanten von polykristallinem Plutonium bis zum Schmelzpunkt mittels Ultraschall-Resonanz gemessen worden. Insbesondere wurde die  $\epsilon$ -Phase untersucht; bis 520 °C konnte die Poisson'sche Konstante ( $\sigma$ =0.20 ± 0.02), der Elastfzitätsmodul (E=1106·10<sup>7</sup> N/m<sup>2</sup> bei 430 °C) sowie dessen Änderung mit der Temperatur (dE/dT= ( $-0.40 \pm 0.03$ )·10<sup>8</sup> N/m<sup>2</sup> °C) bestimmt werden. Mit diesen Werten wurde die Komprimierbarkeit berechnet und mit dem theoretischen Wert verglichen, der aus einer neuen Beziehung mit der Grüneisen-Konstanten stammt. Daraus lassen sich Schlüsse ziehen über den Diffusionsmechanismus in dieser kubisch raumzentrierten Phase.

#### 2. Méthodes expérimentales

Il n'était pas possible d'envisager une méthode statique directe-telle que le tracé des courbes effort-déformation en traction, en compression ou en torsion-, pour la détermination des constantes élastiques du plutonium dans le domaine de la stabilité de la phase  $\varepsilon$  (475-640 °C) car à ces températures, les observations risquent d'être masquées ou faussées par des effets de fluage<sup>2</sup>). Un appareil de hautes pressions hydrostatiques du type de celui utilisé pour l'étude de la diffusion atomique sous pression en phase  $\varepsilon^4$ ) pourrait, après modifications, servir à ce genre d'études; mais la bonne précision sur les mesures que l'on pourrait attendre de la quasi hydrostaticité de la pression et de la valeur supposée élevée de la compressibilité de la phase  $\varepsilon$  serait certainement contrebalancée par les erreurs dues à la déformation de l'appareillage sous pression et à haute température, à l'incertitude sur la compressibilité du transmetteur de pression (pyrophyllite) à ces températures et au domaine d'existence réduit, en pression, de la phase  $\varepsilon^{5, 6}$ ). Il ne restait plus à envisager que les méthodes dynamiques ultra-sonores, employées avec succès par Kay et Linford <sup>1</sup>) et Lallement<sup>7</sup>) pour les phases de plus basse température, mais d'emploi délicat à partir de la transition  $\gamma \rightarrow \delta$ par suite de la grande absorption des ondes <sup>1</sup>, <sup>8</sup>).

consti

une e

protég

monte

quelc

l'aide

sur l'

thern temp rien' schéi

> Le ou l'éch élec l'int

nab ce deh vid et de fer

> dis nic im

> > le

L' de La ui

> pı m

> > a le u

> > > r

S.S.

L'échantillon est chauffé par rayonnement, sous vide poussé, dans un four placé en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Ce four est



Fig. 1a. Appareil pour l'étude des propriétés élastiques du plutonium par la méthode de résonance ultrasonique.



Fig. 1b. Détail du système vibratoire. échelle: 1/2

1. Paroi de la boîte à gants

- 2. Enceinte du four
- 3. Circuit de refroidissement
- 4. Passage étanche pour le vide
- 5. Résistor en crusilite
- 6. Manchon isolant .
- 7. Gaine en acier inoxydable
- 8. Protections thermiques
- 9. Amenée de courant

- 10. Tige d'alumine
- 11. Echantillon
- 12. Nacelle en pyrophyllite
- 13. Supports en pyrophyllite
- 14. Termocouple
- 15. Système porte-"quartz"
- 16. Céramique électrotrictive
- 17. Ressort compensateur
- 18. Entrée ou sortie des impulsions (cable coaxial).

nployées avec et Lallement 7) npérature, mais ransition  $\gamma \rightarrow \delta$ des ondes 1, 8). rayonnement, placé en boîte n. Ce four est



de résonance

constitué d'un résistor en crusilite centré dans une enceinte cylindrique refroidie à l'eau et protégée par deux écrans de molybdène. Une montée progressive en température, à vitesse quelconque, peut être facilement obtenue à l'aide d'un autotransformateur variable placé sur l'arbre d'un motoréducteur; grâce à l'inertie thermique du four, une régulation de la température par pyrectron du type "tout ou rien" est satisfaisante. On donne en fig. 1 le schéma général de l'installation.

Les vibrations longitudinales, transversales ou de torsion peuvent être excitées dans l'échantillon grâce à des pastilles de céramique électrostrictive ( $\emptyset = 10 \text{ mm}, e = 10 \text{ mm}$ ) et par l'intermédiaire d'une tige en alumine (convenablement disposée sur l'axe de l'échantillon) ce qui permet le rejet de l'électrostricteur en dehors du résistor, à la limite de l'enceinte à vide : la céramique utilisée, mélange de zirconate et titanate de plomb avec addition d'oxydes de terres rares, ne manifeste en effet de propriétés ferroélectriques qu'en dessous de 319 °C. Un dispositif analogue reçoit les impulsions mécaniques de l'échantillon et les transforme en impulsions électriques qui, amplifiées, balaient le champ vertical d'un oscilloscope cathodique. L'impulsion d'entrée balaie le champ horizontal de sorte qu'on enregistre une ellipse de Lissajous. La pente du grand axe sur l'horizontale permet une détermination grossière de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore, mais le maximum aigu (contrôlé sur un millivoltmètre après redressement de l'impulsion) de la longueur du deuxième axe à la résonance permet une détermination précise de la fréquence de résonance ainsi que celle de ses harmoniques.

L'échantillon de plutonium dont on donne au tableau 1 l'analyse des impuretés est un cylindre, brut de coulée et d'usinage, de 4 mm de diamètre et de 40 mm de long (à la température ordinaire). Sa température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel légèrement excentré par rapport à l'échantillon, mais placé comme lui, dans la zone de gradient de température minimal délimitée par une gaine-support en acier inoxydable. Il repose sur une nacelle en pyrophyllite ce qui augmente sans aucun doute le nombre de fréquences de résonance parasites et risques de masquer un phénomène annoncé comme très faible<sup>1</sup>) mais on évite ainsi le fluage du plutonium par simple gravité, effet qui se produisit dès 450 °C lors d'une manipulation préliminaire où l'échantillon était soutenu à ses extrémités (nœuds de vibrations) par deux bagues en pyrophyllite de faible épaisseur.

Bien que les tiges d'alumine soient beaucoup plus grandes que l'échantillon, il est délicat d'extraire la fréquence de résonance de l'échantillon du spectre de fréquences parasites qui l'accompagne: en pratique, à la température ordinaire on détermine le module d'Young, non pas par la méthode de résonance, mais par la méthode d'échos: on envoie sur l'échantillon des impulsions de haute fréquence (pour que l'absorption dans l'échantillon soit faible), à l'aide d'un quartz piezoélectrique et on recueille sur le cristal récepteur ces impulsions ainsi que celles qui se sont réfléchies plusieurs fois sur la face opposée de l'échantillon. On inscrit les échos successifs sur l'écran de l'oscilloscope, et, en utilisant la base de temps de cet appareil, on calcule les vitesses de propagation  $V_1$  et  $V_1$ 

	TABLEA	UI		
Analyse	spectrographique	du	plutonium	utilisé

	d		Impuretés dosées (en ppm)													
Ech.		Ag	Al	В	Cr	Cu	Fe	Mn	Mg	Mo	Ni	Pb	Si	Sn	Zn	Total*
1	19,43	10	10	<0,5	< 5	12	7	1	52	<10	5	3	82	6	15	<b>≃</b> 220
2	18,72	2	<10	< 1	23	16	65	20	19	<10	85	60	24	7	300≪1000	<b>≃</b> 1000

le coaxial).

\* Pour les 14 impuretés dosées.

305

des ondes longitudinales et transversales (des quartz de taille différente doivent être utilisés pour chacune de ces deux manipulations). Le module d'Young E se calcule par la formule:

$$E = 4\varrho (\frac{3}{4}V_1^2 - V_t^2) / \{ (V_1/V_t)^2 - 1 \}$$
(1)

où e est la densité du matériau.

La fréquence fondamentale

$$f_1 = (2l)^{-1} (E/\varrho)^{\frac{1}{2}},$$
 (2)

ainsi extraite du spectre de fréquences parasites est ensuite suivie par continuité en fonction de la température en excitant le résonance de l'échantillon: il est en effet impossible de poursuivre à plus haute température la méthode d'échos car les quartz, au contact de l'échantillon, se détérioreraient rapidement. Notons que le repérage aux changements de phase de toutes les fréquences de résonance qui apparaissent ainsi que de celles qui disparaissent constitue une méthode laborieuse mais sûre de détermination des harmoniques propres à chaque phase du plutonium.

L'échantillon est chauffé lentement et maintenu à la température de l'expérience assez longtemps pour qu'il soit à l'équilibre. Le module d'Young à toute température se calcule à l'aide de la formule (2) qu'on écrit de préférence sous la forme suivante qui-tient compte des modifications de longueur et de densité de l'échantillon chauffé:

$$E = 4\rho_0 l_0^2 f_1^2 r_0 / r, \tag{3}$$

où l'indice 0 se rapporte aux grandeurs mesurées à la température ordinaire; r est le rayon à la température T de l'atome de plutonium assimilié à une sphère de volume égal au quotient du volume de la maille par le nombre d'atomes qu'elle contient. Nous ne tiendrons aucun compte des erreurs sur l'évaluation de la fréquence de résonance, sur la mesure de la longueur  $l_0$  et sur celle de la densité  $\varrho_0$  (obtenue par une méthode hydrostatique); il y a en effet, et surtout pour le plutonium e, une déformation incontrôlable des sections droites de l'échantillon au contact des tiges d'alumine, bien que des ressorts de faible rigidité, placés aux extrémités

du montage vibratoire absorbent en partie les variations dimensionnelles de l'alumine et de l'échantillon, au cours du cycle thermique. On peut admettre  $\Delta E/E = 0.01$ .

### 3. Résultats

Les courbes donnant la variation du module d'Young en fonction de la température pour deux échantillons de densités différentes (fig. 2) n'apportent de résultats nouveaux que pour les phases  $\delta$ ,  $\delta'$  et  $\varepsilon$  (tableau 2) mais elles permettent une comparaison avec les valeurs déjà publiées pour les phases à plus basse température 1, 7). On peut noter que, en phases  $\alpha$  et  $\gamma$  le coefficient de température est plus faible que celui donné par ailleurs 1), que, comme pour l'uranium 9, 10), les méthodes ultrasonores donnent des résultats plus élevés que les méthodes directes 11) et que comme l'avaient remarqué Kay et Linford 1), le module d'Young à une température donnée augmente avec la densité. Certaines transitions sont complètement masquées en particulier le changement de phase  $\beta \rightarrow \gamma$  pour lequel certains auteurs 1, 11) ont noté une augmentation de la cohésion cristalline. En phase  $\delta$ , le module d'Young est en bon accord avec celui déterminé par extrapolation des résultats obtenus sur des alliages Pu-Al et Pu-Ce  $(1.4 \times 10^{10} \text{N/m}^2)$  à 420 °C) 8). En phase ε, les propriétés mécaniques sont particulièrement mauvaises: E est dix fois plus faible qu'en phase  $\alpha$ . Le coefficient de température

$$dE/dT = (-0.40 \pm 0.03)10^8 \text{N/m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C},$$

T

fi

fi

" Train and may a

est en bon accord avec la valeur théorique

$$dE/dT = (-0.47 \pm 0.03)10^8 \text{N/m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C},$$

déduite des résultats de Dupuy sur l'autodiffusion en phase  $\varepsilon^3$ ) et de Nelson et ses collaborateurs pour le fluage linéaire dans cette phase <sup>12</sup>), à l'aide de la formule proposée par Sherby <sup>13</sup>)

$$\Delta H_{\rm fl} = \Delta H - (nR_0 T^2/E) dE/dT, \qquad (4)$$

avec  $\Delta H_n$ : énergie d'activation pour le fluage linéaire;

 $R_0$ : constante des gaz parfaits;

n: constante égale à 5 environ.

306

#### LES PROPRIETES ELASTIQUES DU PLUTONIUM

it en partie les 'alumine et de thermique. On

ion du module pérature pour férentes (fig. 2) ix que pour les lles permettent s déjà publiées npérature 1, 7). y le coefficient ue celui donné uranium 9, 10), t des résultats ctes 11) et que et Linford 1), rature donnée nes transitions particulier le equel certains intation de la  $\delta$ , le module lui déterminé tenus sur des < 1010N/m<sup>2</sup> à is mécaniques E est dix fois coefficient de

/m2.°C.

théorique

 $/m^2 \cdot °C$ ,

sur l'autoelson et ses re dans cette proposée par

$$/\mathrm{d}T$$
, (4

our le fluage

aits; viron.



Fig. 2. Le module d'Young du plutonium jusqu'à 520 °C.

## TABLEAU 2 Le module d'Young du plutonium en phases $\delta$ , $\delta'$ et $\varepsilon$

			δ			δ	'		ε	:
		1								-

T (°C)	350	362	378	388	402	414	420	432	444	464	472	485	490	492	496	504	520
$E_{\rm I}$ * (107N/m <sup>2</sup> )					1810	1700	1680		1700		1680						
$E_{\rm II}$ * (107N/m <sup>2</sup> )	1635	1630	1590	1580	1460			1478	1440	1478	1460	1115	1106	1070	1060	1055	970
	1	1	-		1				-								

\* Echantillon de densité 19,43 à T=30 °C. \* Echantillon de densité 19,10 à T=30 °C.

Phase

Seuls deux ou trois harmoniques de la fréquence fondamentale sont décelables; leurs fréquences données par <sup>14</sup>)

$$f_{i} = (\frac{1}{2}i/l)(E/\varrho)^{\frac{1}{2}} \{1 - (\frac{1}{4}\pi^{2}\sigma^{2}R^{2}i^{2}/l^{2})\}, \qquad (5)$$

permettent une détermination graphique approchée du coefficient de Poisson pour la phase  $\varepsilon$ . On obtient à 485 °C:

 $\sigma = 0,20 \pm 0,02,$ 

valeur voisine de celles obtenues pour les phases de plus basse température du plutonium <sup>1, 7, 15</sup>). Par suite, à cette température, le module de rigidité de la phase  $\varepsilon$  supposée isotrope est

$$\mu = \frac{1}{2}E/(1+\sigma) = (4,65 \pm 0,15)10^{9} \text{N/m}^{2},$$

et la compressibilité

$$\chi = 3(1-2\sigma)/E = (16 \pm 1,5)10^{-11} \text{m}^2/\text{N}.$$

Cette énorme compressibilité explique les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées au cours de cette étude: fluage, déformation de l'échantillon, absorption des ondes . . . Elle est comparable à celle d'un métal très mou comme le sodium ou le potassium ou à celle d'un liquide comme l'éther <sup>16</sup>) et elle reflète la parenté qui semble exister entre le plutonium  $\varepsilon$ et son liquide (faible chaleur de fusion, densités et rayons atomiques voisins, coefficients de diffusion très élevés en phase  $\varepsilon$ :

$$.2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} \text{ à } 500 \text{ °C}^3$$
).

Il est possible d'obtenir une valeur théorique de la compressibilité  $\chi$  de la phase  $\varepsilon$  à partir de l'expression simplifiée de la constante de Grüneisen  $\Gamma$ , ne tenant pas compte de façon rigoureuse de la chaleur spécifique électronique, certainement élevée pour le plutonium:

$$\Gamma = \alpha V / (\chi C_{\mathbf{v}}) = - (\partial \log \nu_0 / \partial \log V), \quad (6)$$

avec  $\alpha = \text{coefficient}$  de dilatation cubique, V = volume de l'atome gramme,

> $C_v =$  chaleur spécifique à volume constant,  $v_0 =$  fréquence de coupure du spectre de Debye.

La loi de Lindemann<sup>17</sup>)

$$\nu_0 = C\{T_{\rm f}/(MV^{2/3})\}^{1/2},\tag{7}$$

avec  $T_t$ =température de fusion de la phase, M=volume molaire, C=constante,

permet d'aboutir à une nouvelle expression de la constante de Grüneisen <sup>18, 19</sup>)

$$\Gamma = \frac{1}{3} + \frac{1}{2}\chi(\partial \log T_{\rm f}/\partial P). \tag{8}$$

Par comparaison avec l'éq. (6), il vient

$$\chi = 3 \left( \frac{\alpha V}{C_{\mathbf{v}}} - \frac{1}{2} \frac{\partial \log T_{\mathbf{f}}}{\partial P} \right). \tag{9}$$

La pente du liquidus du diagramme de phase du plutonium, tirée des travaux de Stephens <sup>5</sup>) et confirmée récemment <sup>20</sup>) est telle que

$$\partial \log T_{\rm f} / \partial P = -4,82 \times 10^{-6} / {\rm bar}.$$

Comme nous l'avons signalé par ailleurs <sup>18</sup>), elle est-compte tenu des difficultés expérimentales inhérentes aux études sur le plutonium aux hautes pressions—en bon accord avec l'équation de Clausius-Clapeyron

$$\log T_{\rm f}/\partial P = \Delta V_{\rm f}/\Delta H_{\rm f} = -5,49 \times 10^{-6}/{\rm bar},$$

avec  $\Delta H_{\rm f} = 693$  cal/mole<sup>21</sup>) (enthalpie de fusion);

 $\Delta V_{\rm f} = -0,159 \,\,{\rm cm}^3$  [en prenant égale à 16,50 la densité du plutonium liquide à 665 °C et à 50 × 10<sup>-6</sup> son coefficient de dilatation à la même température <sup>22</sup>)].

L'application de la formule (9) au cas du plutonium  $\varepsilon$  donne alors à 485 °C

$$\chi = 23 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}.$$

L'accord avec l'expérience est satisfaisant étant donnée le manque de précision de la formule théorique et il apparaît que l'énorme compressibilité du plutonium  $\varepsilon$  est directement liée au fait que sa densité est inférieure à celle de la phase liquide.

## 4. Conséquence. Compressibilité et volume d'activation pour l'autodiffusion

Le volume d'activation pour la diffusion c'est-à-dire la variation du volume du cristal au cours d'un saut de diffusion est donné dans le cas d'un cristal cubique isotrope par l'équation<sup>23</sup>):

$$\Delta V = -RT[(\partial \log D/\partial p)_T + \chi_T(\frac{2}{3} - \Gamma)],$$

où D est le coefficient de diffusion à la pression p. Nous avons entrepris l'étude de l'autodiffusion sous pression du plutonium en phase  $\varepsilon$ ; les quelques résultats expérimentaux obtenus à ce jour semblent indiquer que le coefficient d'autodiffusion croît exponentiellement avec la pression, ce qui est tout à fait inhabituel <sup>18</sup>). Grâce à la forte compressibilité du plutonium  $\varepsilon$  et à la faible valeur de la constante de Grüneisen qui en résulte ( $\Gamma = 0.23$  à 537 °C), le terme  $-RT\chi_T$  ( $\frac{2}{3} - \Gamma$ ), généralement négligé par rapport au précédent dans l'expression du volume d'activation, est ici négatif et représente environ 4% du volume de l'atome gramme; c'est-à-d pression donner négatif ( à 537 °C valeur e peut dé Rice coefficie une ter rapport fusion à écrire:  $\Delta$ où  $\Delta H$ 

d'active

de cette

Il se

anneau

conside

structu

intéres

Zener<sup>1</sup> volum

lons qu

due. à

diffusi

scopiq

soumis

nales.

où l'e

peut ê de Di

et le

de co

de la

de De

On t

volur

La

308

ur le plutonium 1 accord avec n

9×10-6/bar.

thalpie de

renant égale à du plutonium à  $50 \times 10^{-6}$  son bion à la même

(9) au cas du °C

•

est satisfaisant récision de la t que l'énorme est directement férieure à celle

### et volume sion

r la diffusion me du cristal st donné danspe par l'équa-

# $T(\frac{2}{3}-\Gamma)],$

à la pression p. l'autodiffusion phase  $\varepsilon$ ; les c obtenus à ce ficient d'autoavec la prestuel <sup>18</sup>). Grâce tonium  $\varepsilon$  et à de Grüneisen °C), le terme négligé par expression du f et représente pme gramme; c'est-à-dire s'accorde avec l'augmentation sous pression du coefficient d'autodiffusion pour donner un volume d'activation franchement négatif (et de l'ordre de 42% du volume molaire à 537 °C). Il est intéressant de comparer cette valeur en grandeur et en signe avec celles qu'on peut déduire des théories existantes.

Rice et Nachtrieb<sup>24</sup>) en remarquant que le coefficient d'autodiffusion à une pression et une température données ne dépend que du rapport  $T_{\rm f}(p)/T$  où  $T_{\rm f}(p)$  est la température de fusion à la pression p démontrent que l'on peut écrire:

$$\Delta V = \Delta H(\partial \log T_{\rm f}/\partial P) - RT \chi_T(\frac{2}{3} - \Gamma),$$

où  $\Delta H = 18.5 \pm 2.5$  kcal/mole<sup>3</sup>) est l'enthalpie d'activation pour l'autodiffusion. L'application de cette formule au plutonium *e* donne, à 537 °C

## $\Delta V = -33\%$ du volume molaire.

Il semble que le mécanisme de diffusion par anneau ("ring mechanism") ne soit plus à considérer dans les métaux et alliages de structure cubique centrée  $^{25, 26}$ ), mais il est intéressant de remarquer que la théorie de Zener <sup>27</sup>) conduit, pour le plutonium  $\varepsilon$  à un volume d'activation également négatif. Rappelons que Zener suppose que la torsion du réseau due, à l'échelle atomique, au mécanisme de diffusion peut se représenter, à l'échelle macroscopique par la torsion d'un barreau cylindrique soumis à un couple appliqué à ses faces terminales. Il aboutit à l'expression

 $\Delta V = 2\Delta G \chi (\Gamma - \frac{1}{3}),$ 

où l'enthalpie libre d'activation

 $\Delta G = \Delta H - RT \log \{ D_0/(fa^2\nu) \},$ 

peut être aisément calculée à partir des résultats de Dupuy <sup>3</sup>) pour l'enthalpie d'activation  $\Delta H$ et le facteur de fréquence  $D_0$ . f est le facteur de corrélation et  $\nu$  peut être calculée à partir de la loi de Lindemann <sup>17</sup>) qui relie la fréquence de Debye et la température de fusion du métal. On trouve qu'à 537 °C:  $\Delta V \simeq -16,5\%$  du volume molaire.

La théorie ne désavoue donc pas les quelques

résultats expérimentaux que nous avons obtenus; elle confirme en tous cas le signe négatif du volume d'activation. On peut alors se demander s'il est encore possible d'envisager un mécanisme de diffusion monolacunaire dans la phase cubique centrée du plutonium car

 l'énergie libre d'activation pour l'autodiffusion<sup>3</sup>) est bien plus faible que celle donnée par la règle empirique de Gibbs pour ce mécanisme de diffusion dans les structures cubiques centrées<sup>28</sup>)

$$(\Delta G)_{T_{\rm f}} \simeq 22.6 T_{\rm f};$$

- il est difficile d'imaginer avec ce mécanisme un modèle atomique qui rende compte du signe négatif de  $\varDelta V$ : si le volume d'activation pour la formation de la lacune peut être faible par suite du relachement généralement appréciable des atomes autour de la lacune, le volume d'activation pour sa migration ne peut être négatif.

Shewmon et Aaronson<sup>29</sup>) ont cependant montré que ces deux caractères pouvaient être le propre d'un mécanisme de diffusion lacunaire dans les métaux cubiques centrés si ceux-ci se transforment en une phase de structure plus dense à plus basse température comme par exemple Ti- $\beta$ , Zr- $\beta$ , Hf- $\gamma$ , U- $\gamma$ ; on peut alors être tenté d'expliquer de cette façon les anomalies de diffusion du plutonium  $\varepsilon$  qui se transforme à 480 °C en une phase de structure T.F.C. voisin d'une structure C.F.C. Encore faut-il vérifier les principales hypothèses de la théorie à savoir que la constante élastique  $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$  croit en fonction de la température au voisinage de la température de transition <sup>30</sup>) et qu'elle est très supérieure à la constante  $C_{44}$ <sup>31</sup>). Il serait donc nécessaire de préparer des monocristaux de la phase  $\varepsilon$  stabilisée à la température ordinaire, ce qui, dans l'état actuel de nos connaissances sur le plutonium semble impossible à réaliser.

### Références

- A. E. Kay et P. F. T. Linford, 2<sup>nd</sup> Conf. Intern. Métallurgie du plutonium (Grenoble, 1960) p.14
- <sup>2</sup>) R. D. Nelson, 3<sup>d</sup> Intern. Conf. plutonium (Londres, 1965) p. 28

#### J. A. CORNET ET J. M. BOUCHET

M. Dupuy, Thèse (Paris, 1967) 8)

310

- 4) J. A. Cornet et B. Spriet, Mém. Sc. Rev. Métall. 64, no. 5 (1967) 469
- 5) D. R. Stephens, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 1197
- 6) R. G. Liptai et R. J. Friddle, J. Less Common Metals 10 (1966) 292
- 7) R. Lallement, Phys. Letters 3 (1963) 182
- 8) J. C. Taylor, R. G. Loasby, D. J. Dean et P. F. Linford, 3<sup>d</sup> Intern. Conf. plutonium (Londres, 1965) p. 8
- 9) D. J. Livesey, J. Inst. Met. 88 (1959) 144
- <sup>10</sup>) N. Grossman et S. Priceman, Nucleonics 6 (1954) 68
- <sup>11</sup>) H. R. Gardner et I. B. Mann, 2<sup>nd</sup> Conf. Intern. Métallurgie du plutonium (Grenoble, 1960) p. 36
- 12) R. D. Nelson, T. K. Bierlein et F. E. Bowman, Rapport BNWL 32 (1965)
- 13) C. R. Barrett, A. J. Ardell et O. D. Sherby, Trans. Met. Soc. AIME 230 (1964) 200
- 14) Lord Rayleigh, Theory of Sound (Macmillan, 1934)
- 15) S. T. Konobeevski et al., 2nd Geneva Conf. (1958) p. 2230

- 16) P. W. Bridgman, The physics of high pressure (Bell, Londres, 1958) p. 160
- 17) F. A. Lindemann, Phys. Z. 14 (1910) 609
- 18) J. A. Cornet, Comm. 6ème Congrès Européen sur les hautes pressions (Cadarache, Avril, 1968) p. 13
- 19) S. N. Vaidya et E. S. Raja Gopal, Phys. Rev. Letters 12 (1966) 635
- 20) C. Roux, Comm. 6ème Congrès Européen sur les hautes pressions (Cadarache, Avril, 1968) p. 30
- 21) A. E. Kay et R. G. Loasby, Phil. Mag. 97 (1964) 37
- 22) E. R. Jette, J. chem. Phys. 23 (1955) 367
- 23) J. Philibert et Y. Adda, La diffusion dans les solides. Bibl. Sc. Techn. Nucl. 11 (1966) 811
- 24) S. A. Rice et N. H. Nachtrieb, J. Chem. phys. 31 (1959) 139
- G. B. Gibbs, Acta Met. 12 (1964) 1302 25)
- 26) J. Askill et G. B. Gibbs, Phys. stat. sol. 11 (1965) 557
- 27) C. Zener, Acta Cryst. 2 (1949) 163
- 28) G. B. Gibbs, Acta Met. 12 (1964) 673 29) H. I. Aaronson et P. W. Shewmon, Acta Met.
- 15 (1968) 385 80) C. Zener, Phys. Rev. 71 (1947) 847
- 31) D. Lazarus, Phys. Rev. 93 (1954) 973

La téri réa

JOUR

Depa

The

pote

(non

belo

valu

UP

pho

1.

as ap me TES UC th U ev su or

> by pl ai re m U 1 ir a C

stoi met