Croissance des grains du plutonium ∝ sous pression hydrostatique ^(*)

par J. CORNET et B. SPRIET (**)

RÉSUMÉ

On décrit un ensemble expérimental capable de fournir des pressions de l'ordre de 100 Kb à des températures voisines de 1 000 °C pendant de longues durées. Cet appareil a été utilisé pour l'étude du grossissement des grains du plutonium a par changement de phase et par croissance exagérée sous pression hydrostatique. Les grains obtenus ont une section maximale de 10 mm².

INTRODUCTION

Seul élément artificiel disponible, en quantité suffisante pour permettre d'envisager un programme de recherches étendu, le plutonium est également unique parmi les éléments métalliques à posséder six variétés allotropiques. L'étude de l'anisotropie du plutonium et de ses mécanismes de déformation s'est trouvée ralentie ces dernières années par la difficulté d'obtenir des gros grains, sinon des monocristaux, des différentes phases. La phase α , stable à la température ordinaire, est particulièrement intéressante en raison de sa très faible symétrie cristalline (système monoclinique (1)) et de la complexité de ses mécanismes de déformation qui restent encore très mal connus du point de vue cristallographique (2) (3) (4). Mais la croissance des grains a pose un problème très difficile en raison de la faible température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ voisine de 112 °C et du fort changement de volume qui l'accompagne (de l'ordre de 10 %). Il est impossible dans ces conditions d'utiliser les méthodes classiques telles que le changement de phase, la croissance exagérée ou le recuit après écrouissage critique.

Une solution consiste à augmenter le domaine de stabilité de la phase α soit en ajoutant un élément alphagène comme le neptunium (5), soit en augmentant la pression. Le diagramme pression-température du plutonium, tel qu'il a été publié récemment (6) (7), montre en effet que s'il n'y a pas de passage direct du liquide à la phase α , la pression stabilise cependant fortement cette phase jusqu'à une température maximale de 420 °C vers 54 Kb (fig. 1). Il est donc possible d'envisager des températures de recuit supérieures en phase α sous pression, c'est-à-dire de plus grandes vitesses d'autodiffusion, si température et pression sont telles que l'influence de la première l'emporte sur celle de la seconde.



Fig. 1. — Diagramme pression-température du plutonium. MEMOIRES SCIENTIFIQUES REV. METALLURG., LXIV, Nº 5, 1967

^(*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie, Paris (octobre 1966).

^(**) Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (Hautsde-Seine).

Des essais préliminaires ont permis de vérifier le bien fondé de cette hypothèse : des grains dont la taille est voisine du millimètre ont été obtenus par changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ à des pressions relativement basses (20 à 30 Kb) (8) (9) (10). Des recuits de courte durée sur des échantillons stabilisés en phase α par la pression ont entraîné une croissance primaire des grains (10) (11). Pour améliorer ces premiers résultats, il était nécessaire de disposer de plus hautes pressions, à des températures plus élevées et pendant de longues durées; c'est pourquoi nous avons entrepris la construction d'un appareil correspondant à ces besoins.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Appareil à haute pression et haute température.

Plusieurs considérations nous ont guidés pour en définir les caractéristiques :

- La radioactivité α du plutonium, son pouvoir de contamination et sa réactivité chimique (énorme sensibilité à l'oxygène) entraînent la nécessité de conduire toutes les expériences en boîte à gants et sous atmosphère d'argon purifié. C'est pourquoi, bien que les enclumes polyédriques permettent d'obtenir une contrainte plus hydrostatique et soient d'un emploi plus commode puisqu'il n'y a pas de pièces lourdes à manipuler, nous avons porté notre choix sur une presse uniaxiale à simple effet dont le montage en boîte à gants pose moins de problèmes.
- La nécessité de maintenir la pression constante pendant de longues durées (plusieurs jours ou plusieurs semaines) nous a conduits à adopter pour la presse une commande à la fois hydraulique et pneumatique.
- Comme aucun acier ne résiste aux conditions de travail imposées (température et pression), la chambre de compression doit être en carbure de tungstène et le système de chauffage à l'intérieur de cette chambre.
- Pour la commodité du montage, le milieu transmetteur de pression ne peut être que solide, tout en présentant une faible résistance au cisaillement de façon à ce que la contrainte soit quasi hydrostatique; il est en effet important d'éviter tout effet de texture apparaissant au cours d'un changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ lorsque la contrainte est anisotrope (3) (fig. 2). Ce milieu doit être également un bon isolant thermique et électrique; le talc, la pyrophyllite ou le nitrure de bore remplissent ces conditions; ils se prêtent de plus à une mise en forme facile.
- Il est indispensable de contrôler la montée en pression afin d'éviter un tassement hétérogène du matériau qui serait nuisible à l'hydrostaticité.

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXIV, Nº 5, 1967



Fig. 2. — Texture apparaissant après changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ sous pression anisotrope.

a) Presse :

La pression disponible est fournie par une presse hydraulique à quatre colonnes dont la force maximale est de 100 tonnes. L'ensemble est placé à l'extérieur de la boîte à gants, traversée par les colonnes que l'on a écartées au maximum pour faciliter les manipulations (fig. 3 a). La pression est transmise à travers le fond de la boîte par l'intermédiaire d'un piston dont la course est de 150 mm; l'étanchéité est assurée par un soufflet en caoutchouc. La mise en pression s'effectue par l'intermédiaire d'un groupe hydraulique, puis d'un groupe pneumatique; le premier ne sert qu'au démarrage de l'installation pour développer de faibles pressions (force disponible : 20 tonnes) pendant des temps assez courts : pour éviter un échauffement du moteur qui tourne en permanence, ce groupe est relayé par la pompe pneumatique pour des pressions et des durées supérieures. Cette pompe assure également une régulation de la pression à \pm 0,5 Kb.

A la fin de l'essai, il est indispensable de diminuer lentement la pression, car un relâchement brusque des contraintes peut entraîner la rupture des pièces en carbure de tungstène qui constituent la chambre de compression.

b) Chambre de compression :

Plusieurs chambres de compression sont utilisables suivant les besoins de l'expérience : température et pression maximales, hydrostaticité, volume et forme de l'échantillon (fig. 3 b).

Chambre à double étage. Ce dispositif dont le principe est classique, puisqu'il s'agit d'un ensemble piston-cylindre, a été proposé d'abord par Boyd et England (12) puis par Giardini (13). Avec les matériaux les plus résistants comme le carbure de tungstène, on est limité, par la rupture du piston, à des pressions inférieures à 50 Kb. Un deuxième étage est alors ajouté; il a pour rôle de fournir une contre-pression destinée à soutenir latéralement le piston.

On aperçoit sur la figure 4 le schéma de cette chambre dont les dimensions ont été calculées pour obtenir une



a) Vue d'ensemble de la boîte à gants.



b) Chambres de compression.

- Au premier plan, chambre annulaire.
- En position de travail, chambre à double étage avec sa boucle de refroidissement.



pression de 70 Kb dans le cœur avec une pression secondaire de 20 Kb. On crée la contre-pression en comprimant un solide comme le bromure de potassium qui présente à la température ordinaire une transition à 18 Kb avec une diminution de volume de 10 %, ou mieux en comprimant du bismuth dont la mise en forme est facile et dont la transition se produit à pression plus élevée $(\Delta v/v = -7\% à 25 \text{ Kb})$. Le passage des fils du thermocouple se fait par l'intermédiaire d'un tube d'alumine traversant le piston inférieur et maintenu par friction.



- C Chambre de contre-pression du piston et du grain poussoir.
- D Piston supérieur.
- E Grain poussoir.
- F Enceinte de compression.
- G Bouchon de fermeture avec passage de thermocouple, isolé électriquement par un dépôt d'alumine.
- H Plateau inférieur fixé sur le piston mobile de la presse (prise de potentiel).
 - I Vis d'assemblage.
- J Canon isolant.

Fig. 4. — Schéma de la chambre à double étage.

Le refroidissement réalisé uniquement par une boucle d'eau externe (fig. 3 b), ne permet pas de dépasser une température de fonctionnement de plus de 1 000 °C en régime permanent avec des pointes possibles jusqu'à 1 500 °C pendant des temps très courts. Un tube de tantale ou de graphite sert de résistance de chauffage. L'alimentation électrique consiste en un transformateur variable (rhéotor) alimentant un transformateur basse tension; l'intensité maximale de sortie est de 500 A sous 10 V. La puissance nécessaire pour monter à 600 °C est voisine de 500 W.

L'inertie du four est très faible; lorsque l'alimentation électrique est coupée, la température de l'échantillon tombe à celle de la chambre de compression, soit à 50 °C, en 5 secondes. Des essais ont montré que la température au cours d'un recuit se maintenait suffisamment constante pour nos besoins (à \pm 5 °C près) sans régulation particulière. Cependant pour de futures expériences de diffusion sous pression où la température doit être constante à 1 °C près, nous prévoyons un asservissement de température à l'aide d'un régulateur Meci du type C.A.T.

La chambre à double étage a l'avantage de produire des contraintes relativement hydrostatiques dans un volume utile important. La pression est assez bien connue et reproductible puisque, compte tenu de la contre-pression, elle se déduit du rapport force-surface du piston; mais comme la friction est inconnue (elle est d'après Boyd et England (12) de l'ordre de 26 % de la charge disponible pour la pyrophyllite à la température ambiante), il est quand même nécessaire d'étalonner l'appareil en pression. Plutôt

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., I.XIV, Nº 5, 1967



- F Joint en pyrophyllite.
- G Grain poussoir en acier, ou en carbure de tungstène avec dépôt d'alumine.
- H Tube de tantale.
- I Tube de pyrophyllite.
- J Grain en pyrophyllite.
- K Talc ou BN.
- L Echantillon enveloppé de tantale.

Fig. 5. — Schéma de l'enclume annulaire.

que de passer par la méthode classique qui consiste à repérer les transitions du bismuth ou du thallium en augmentant progressivement la force appliquée à la température ordinaire, nous avons préféré court-circuiter cette étape intermédiaire et utiliser directement les transitions du plutonium comme base de l'étalonnage; le diagramme de phases du plutonium est en effet connu avec suffisamment de précision jusqu'à 50 Kb (7); de plus il n'est pas sûr que l'on puisse extrapoler vers les hautes températures et pressions la courbe d'étalonnage obtenue à la température ordinaire et à pression limitée (la dernière transi-

MEMOIRES SCIENTIFIQUES REV. METALLURG., LXIV, Nº 5, 1967

tion du bismuth a lieu vers 25 Kb) ; enfin il est bien plus avantageux d'étalonner la presse sur du plutonium dans les conditions exactes de fonctionnement.

Les avantages de l'appareil à double étage, quoique appréciables, sont néanmoins contrebalancés par un inconvénient majeur : le démontage des différentes pièces s'avère particulièrement laborieux; les grains poussoirs et le piston ont en effet tendance à se coincer dans le cœur. C'est pourquoi nous nous sommes plutôt orientés vers une chambre du type enclume annulaire (« Belt ») qui ne présente pas cet inconvénient.

Chambre du type enclume annulaire (« Belt »). Le modèle représenté sur les figures 3 b et 5, et dont le principe est dû à Bridgman (14), se rapproche davantage de celui de Strong (15) que de celui de Hall (16). Par rapport à l'appareil de Strong, sa seule originalité réside dans le passage des thermocouples, point sensible de ce dernier où les fils se cisaillent très facilement au cours d'une compression. On a repris le système adopté dans la chambre à double étage, c'est-à-dire que le thermocouple pénètre dans le cœur par l'intermédiaire d'une canne bifilaire en alumine traversant le piston inférieur. La conception d'ensemble est très proche de celle de la première chambre, mais la contre-pression nécessaire au support latéral du piston est créée par l'écrasement d'un joint en pyrophyllite maintenu par friction. Il en résulte une grande simplicité de mise en œuvre, mais une méconnaissance totale de la valeur de cette contre-pression ce qui rend indispensable un étalonnage de l'appareil; il n'a cependant été possible de réaliser à ce jour qu'un étalonnage grossier vers 42 Kb (c'est sous cette pression que la plupart des essais ont été conduits) ; un étalonnage fin est en cours, nécessitant l'utilisation de plusieurs rhéotors montés en parallèle afin de réaliser une montée en température extrêmement régulière. L'excellente tenue à la pression de ce genre d'enclumes massives augmente sensiblement les contraintes maximales admissibles (c'est par exemple dans ce genre de dispositif qu'on réalise la synthèse du diamant); le diamètre du cœur en carbure de tungstène a été calculé de façon à atteindre sans danger 90 Kb, la température plafonnant à 1 000 °C pour la même raison qu'au paragraphe précédent. Le système de chauffage a des caractéristiques identiques à celui de la chambre à double étage (le détail de l'ensemble est donné sur la figure 5). Le thermocouple chromel-alumel montre une très bonne résistance mécanique dans les conditions des diverses expériences. Son indication est cependant fonction de la pression régnant dans l'enceinte, mais, si on se réfère aux travaux de Birch (17) et Bundy (18), on peut négliger la correction de température qui est de l'ordre de 1 °C vers 50 Kb (elle serait voisine de 6 °C pour un couple platine-platine rhodié à la même pression), d'autant plus qu'il existe un gradient thermique appréciable dans un four de dimensions aussi faibles.

Méthodes d'examen.

La croissance des grains du plutonium α a été suivie par micrographie et aux rayons X.

a) Examen micrographique :

Il est conditionné par deux facteurs importants : la préparation de la surface de l'échantillon et la mise en évidence de la structure. Les échantillons, enrobés dans l'araldite pour faciliter leur manipulation, subissent au départ un polissage mécanique sur papier 600, puis à la pâte de diamant (taille des particules 8,4 et $1/4 \mu$). Ce polissage s'effectue très facilement, car il y a peu de systèmes de glissement actifs à la température ambiante. En revanche, le polissage électrolytique est particulièrement délicat du fait de la grande réactivité du plutonium avec l'oxygène, bien supérieure à celle de l'uranium; les conditions de polissage et d'attaque électrolytique doivent être définies de façon très rigoureuses. Nous ne reviendrons pas sur les différentes méthodes de polissage qui ont été décrites en détail par ailleurs (19).

- Examen en lumière polarisée. Nous avons utilisé le bain de Cramer (20) à base d'acide tétraphospho-



a) Examen en lumière polarisée.



b) Même plage en lumière naturelle.

Fig. 6. — Examen micrographique.

rique (2 volumes d'acide tétraphosphorique, 3 volumes d'eau, 5 volumes d'éther monoéthylénique du diéthylène glycol) à la température ambiante et sous 35 V. Ce type d'attaque conserve parfaitement bien la surface des « gros grains » obtenus par les diverses méthodes de grossissement : l'oxydation superficielle est donc du type asymptotique, tandis qu'elle se poursuit rapidement aux joints de grains.

Examen en lumière naturelle. Les examens par rayons X dont il est question au paragraphe suivant nécessitent pour la visée une observation de la structure en lumière naturelle. Dans ces conditions, il faut développer à la surface de l'échantillon une couche épitaxique d'oxyde dont l'épaisseur et la coloration d'interférence diffère d'un grain à l'autre. Tout film superficiel est d'abord éliminé par décapage électrolytique dans un bain constitué de deux volumes d'acide nitrique et de huit volumes d'éther monoéthylénique du diéthylène glycol. Le dépôt d'oxyde s'effectue dans un bain voisin de celui mis au point par Robillard et Lacombe (21) de composition suivante :

> Ether monoéthylénique : 2,3 g. Ammoniaque à 20 % : 50 cm³. Eau : 50 cm³.

La tension optimale est de 2 V et la température doit rester inférieure à 10 °C d'où l'obligation d'installer un système réfrigérant en boîte à gants. Le contraste est plus faible qu'en lumière polarisée, mais certains détails sont mieux révélés (fig. 6 a et 6 b).

b) Examen aux rayons X :

Nous avons utilisé la méthode de Laue en retour pour contrôler la perfection cristalline des grains, en l'adaptant au cas d'échantillons radioactifs contenant du plutonium.

 Problème de visée : afin d'être certains que l'impact du faisceau direct de rayons X soit confiné au centre d'une plage choisie, nous avons utilisé une chambre de précision munie d'un système optique de visée et d'un dispositif de déplacements micrométriques de l'échantillon et proposée par Anselin (22) ; le faisceau de rayons X peut permuter avec un axe de visée optique. La figure 7 a montre la chambre en position de travail; les figures 7 b et 7 c la présentent lors du réglage. A est le collimateur, B le film (dans un support opaque) placé à 30 mm de l'échantillon, C représente le porte-échantillon et D le dispositif micrométrique permettant d'aligner l'échantillon. Le bloc mobile E, duquel le dispositif micrométrique est solidaire, glisse dans deux « queues d'aronde » ménagées dans le socle de l'appareil et permet de faire varier la distance film-échantillon sans que l'alignement soit faussé. Le collimateur et son support F ainsi que le film peuvent être remplacés facilement. Le dispositif optique est constitué d'une simple lunette d'observation G munie d'un réticule H. Un autre réticule I solidaire du socle et aligné une fois pour MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXIV, Nº 5, 1967

472



a) Chambre en position de travail.

b) Alignement de l'axe optique à l'aide du réticule de référence I.



toutes dans le faisceau X sert de référence (fig. 7 b). Il suffit de remplacer ce réticule de référence par le porte-échantillon (fig. 7 c) et de déplacer celui-ci à l'aide du dispositif micrométrique, jusqu'à ce que la plage à étudier apparaisse dans le champ de la lunette, pour être sûr que le faisceau de rayons X soit centré sur cette plage.

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXIV, Nº 5, 1967



c) Repérage de la plage à étudier sur l'échantillon.

Fig. 7. — Chambre de « Laue » en retour.

- Problème de contamination : plutôt que de mettre en boîte à gants la chambre de diffraction dont le réglage serait alors très délicat, nous avons préféré utiliser un porte-échantillon d'un type couramment utilisé dans nos laboratoires (23), parfaitement étanche aux poussières radioactives et composé de trois parties (fig. 8) :
- un corps cylindrique (A), creux et fermé à une extrémité. C'est sur la face interne (B) rectifiée de cette fermeture que vient s'appuyer l'échantillon (C) poli métallographiquement ;
- une fenêtre circulaire (D) en matière plastique (mylar 5/100 mm d'épaisseur), étanche aux poussières radioactives, permet le passage des rayons X ;
- un couvercle (E) fixé de manière étanche sur l'extrémité ouverte du corps cylindrique, maintient par l'intermédiaire d'un ressort (F) la face polie de l'échantillon rigoureusement appliquée sur la face interne rectifiée du fond.

Le chargement du porte-échantillon se fait dans une boîte à gants à faible niveau de contamination suivant une technique mise au point par Anselin (23). Le générateur de rayons X est un générateur Hilger et Watts à foyer linéaire (100 μ). L'anticathode est en cuivre. Dans les conditions normales d'utilisation (45 KV, 3 mA) et avec un collimateur de 50 μ , le temps de pose est d'une dizaine d'heures.



Fig. 8. — Porte-échantillon étanche pour études aux rayons X.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Il est bien connu que la température de recristallisation et la croissance des grains d'un métal sont fonction de sa pureté. C'est pourquoi nous sommes partis d'un plutonium purifié par fusion de zone et électrodiffusion (24). La teneur en impuretés est de l'ordre de 650.10^{-6} après coulée sous vide. La figure 9 donne l'aspect micrographique du métal brut de coulée : la taille maximale des grains est de l'ordre de 1 000 μ^2 .



Fig. 9. — Aspect micrographique du plutonium brut de coulée.

Changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ sous pression hydrostatique.

Les essais ont été effectués dans l'enclume annulaire. L'échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 4 mm et de hauteur 4 mm. Après avoir appliqué la pression désirée (42 Kb dans la plupart de nos essais), on chauffe l'échantillon jusqu'en phase β (vers 450 °C) puis on refroidit lentement en maintenant la pression. Un motoréducteur muni d'un variateur de vitesse monté directement sur l'arbre du rhéotor contrôle les vitesses de chauffage et de refroidissement dont la gamme s'étend de 1 °C/mn à 1 °C/s. La température est suivie sur un potentiomètre enregistreur Meci.

Pour une vitesse de refroidissement donnée, les grains obtenus par changement de phase ont une taille variable dans tout l'échantillon, mais leurs dimensions maximales augmentent quand la vitesse de passage au point de transformation décroît (fig. 10 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*). Le grain le plus gros que nous ayons observé a une section de 9 mm². Les contours des joints sont assez déchiquetés et de nombreux sous-joints apparaissent. Un examen aux rayons X met bien en évidence cette polygonisation : sur un diagramme de Laue en retour, les taches sont distinctes, mais fragmentées (fig. 11). Cette imperfection relative a une double origine : les contraintes créées par le changement de volume à la transformation et l'anisotropie de dilatation du plutonium.

On n'a aucun moyen d'action pour réduire les déformations produites par des variations de coefficient de dilatation suivant l'orientation cristalline. Au cours du refroidissement, le grain peut se macler et, si la vitesse de refroidissement est assez lente, les macles produites sont absorbées peu à peu par la matrice (fig. 10 c par exemple). En revanche, il est possible de limiter les contraintes de transformation par un choix convenable de la pression. En effet Liptai et Friddle (25) ont montré récemment que le changement de volume au cours de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ décroît linéairement avec la pression; ce résultat associé à la relation de Clapeyron, permet d'expliquer simplement la présence du maximum dans la courbe de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du diagramme pression-température du plutonium vers 54 Kb (7). Un changement de phase dans cette région où la variation de volume est nulle entraînera donc une diminution très importante des contraintes de transformation; seuls subsisteraient alors les effets d'anisotropie. Cette remarque permet d'expliquer pourquoi il y a très rarement recristallisation primaire de l'ensemble de l'échantillon au cours d'un refroidissement lent sous 42 Kb (fig. 12). En revanche un essai de changement de phase sous 15 Kb effectué par Roux (26) conduit à une déformation et à une polygonisation importantes des grains (fig. 13).

Remarque. — L'influence de la pureté est bien visible si on utilise du plutonium électrolytique ($\simeq 500.10^{-6}$ d'impuretés). Après un changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ à la vitesse de 60 °C/mn sous 15 Kb, les grains atteignent 2 mm², tandis que dans le cas du métal employé précédemment ($\simeq 650.10^{-6}$ d'impuretés), il faut faire un changement de phase à 15 °C/mn sous 42 Kb pour obtenir la même grosseur du grain.

Croissance exagérée sous pression hydrostatique.

L'appareillage est identique, mais on n'opère plus comme précédemment : après avoir appliqué la pression, on porte l'échantillon à une température inférieure à celle

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXIV, Nº 5, 1967



a) Vitesse : 60 °C/s.



b) Vitesse : 60 °C/mn.



c) Vitesse : 15 °C/mn.



d) Vitesse : 7 °C/mn.



e) Vitesse : 4 °C/mm.

Fig. 10. — Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des grains de changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$. MEMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXIV, N° 5, 1967



Fig. 11. — Diagramme de Laue en retour d'un « gros grain » de changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$.



Fig. 12. — Grains de recristallisation primaire après un changement de phase à vitesse très lente.



Fig. 13. — Influence de la pureté sur la taille des grains de changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$.

du changement de phase à la pression considérée. Dans nos essais, la température maximale des recuits a été limitée à 350 °C pour une pression voisine de 42 Kb de façon à avoir une marge de sécurité en cas de variation accidentelle de la pression; cette marge tient compte également de la répartition non uniforme des isobares dans la chambre de compression. Les dimensions de l'échantillon sont identiques à celles du paragraphe précédent.

Les résultats de Ianniello (27) ont montré que la recristallisation du plutonium α pouvait débuter à la pression atmosphérique à une température légèrement supérieure à la température de transformation (vers 120 °C) c'est-àdire en se plaçant dans le domaine d'hystérésis de la phase α , mais le phénomène est assez peu visible et de plus inexploitable. En revanche, sous 42 Kb, nous avons pu tripler la taille des grains après un recuit de 10 mn à 200 °C. La croissance exagérée est également très rapide au début (fig. 14 *a*), mais elle se ralentit peu à peu pour tendre vers une limite (la taille des grains de l'échantillon



a) 2 h à 350 °C.



b) 78 h à 305 °C.



c) 28 h à 350 °C (vue partielle du grain).

Fig. 14. — Effet de la durée de recuit sur la croissance des grains en phase α . MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LXIV, N° 5, 1967

475

de la figure 14 c est de $3,5 \text{ mm}^2$) si bien qu'il est inutile de prolonger au-delà de quelques jours la durée des traitements thermiques.

Les grains ont des contours assez réguliers, mais leur perfection n'est guère supérieure à celle des cristaux obtenus par la méthode de changement de phase; la polygonisation reste appréciable, des macles apparaissent (fig. 14 c) : un diagramme de Laue en retour donne des taches fragmentées. On n'a donc pas affaire à une croissance discontinue d'un grain de recristallisation primaire, privilégié par rapport aux autres (ce qui conduirait à une structure parfaite). Il s'agit peut être d'une migration des joints de certains grains favorisés, induite par la déformation due aux divers changements de phase lors de l'élaboration, et conservant une histoire de l'orientation spécifique de chaque grain primaire, ce qui expliquerait la structure polygonisée, comme il a été montré par Beck et Sperry (28) sur l'aluminium de haute pureté. Il est possible également que des déformations progressives se produisent sous l'effet de gradients de pression au cours des maintiens prolongés en température, ce qui entraînerait la formation de nouveaux sous-joints.

CONCLUSION

Le domaine des hautes pressions permet l'utilisation des techniques classiques pour faire grossir les grains du plutonium en phase a. La méthode par changement de phase sous pression hydrostatique, si elle conduit à des grains légèrement plus imparfaits que les grains de croissance exagérée, semble cependant plus efficace et plus rapide pour obtenir de « gros grains » (taille voisine de 10 mm²) ; mais elle ne conduit jamais à des monocristaux. Une méthode à envisager pour améliorer la perfection cristalline serait le recuit après écrouissage critique des cristaux obtenus par changement de phase, méthode qui a été employée avec succès sur l'uranium (29). Il faudrait également améliorer l'hydrostaticité dans la chambre de compression par l'emploi d'un milieu transmetteur à bas point de fusion (par exemple le sodium), solution qui a été adoptée par Lloyd et al. (30) dans le cas de l'uranium et qui ne semble pas devoir poser de difficultés insurmontables dans son application en boîte à gants. Il n'en reste pas moins que la grosseur actuelle des grains de plutonium a est tout à fait suffisante pour être exploitée (étude de l'anisotropie et des mécanismes de déformation).

Remerciements

Nous tenons à remercier M. Galerne pour sa collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.H. ZACHARIASEN et F.H. ELLINGER. Acta Cryst., 16 (1963), 777.
- (2) S.E. BRONISZ et A.E. GORUM. → J. Mat. Nucl., 2 (1960), 353.
- (3) B. SPRIET. J. Mat. Nucl., 15 (1965), 113.
- (4) F. SEBILLEAU. Communication personnelle, 1961.
- (5) A.F. BERNDT. J. Mat. Nucl., 11 (1964). 352.
- (6) D. R. STEPHENS. J. Phys. Chem. Solids, 24 (1963), 1197-1202.
- (7) R.G. LIPTAI et R.J. FRIDDLE. J. Less Common Metals, 10 (1966), 292-294.
- (8) B. SPRIET. C. R. Acad. Sci. Paris, 259 (1964), 3531.
- (9) R. B. FISHER. Dow Chemical Co., RFP 421, 1964.
- (10) R. G. LIPTAI, L. T. LLOYD et R. J. FRIDDLE. J. Mat. Nucl., 17 (1965), 333.
- (11) B. SPRIET. Third international conference on plutonium, Londres (1965).
- (12) F. R. BOYD et J. L. ENGLAND. J. Geophys. Res., 65 (1960), 741-748.
- (13) A. A. GIARDINI, J. E. TYDINGS et S. B. LEVIN. Amer. Min., 45 (1960), 217.
- (14) P. W. BRIGMAN. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 81 (1952), 165.
- (15) H. M. STRONG. J. Geophys. Res., 64 (1959), 653.
- (16) H. T. HALL. Rev. Sci. Instr., 31 (1960), 125.
- (17) F. BIRCH. Rev. Sci. Instr., 10 (1939), 137.
- (18) F. P. BUNDY. J. Appl. Phys., 32 (1961), 483-488.
- (19) B. SPRIET. J. Mat. Nucl., 12 (1964), 94-112.
- (20) E. M. CRAMER et F. W. SCHONFELD. Conf. Intern. Genève (1958), 15-P-528.
- (21) A. ROBILLARD et P. LACOMBE. J. Chimie Physique (1956), 798.
- (22) F. ANSELIN. Communication personnelle 1962.
- (23) F. ANSELIN et N. LORENZELLI. Brevet français nº PV 880289, 28 novembre 1961.
- (24) B. SPRIET. J. Mat. Nucl., 15 (1965), 220-230.
- (25) R. G. LIPTAI et R. J. FRIDDLE. J. Mat. Nucl., 20 (1966), 48-56.
- (26) C. Roux. Communication personnelle 1966.
- (27) L. IANNIELLO. Trans. A.S.M., 57 (1964), 769.
- (28) P.A. BECK et P.R. SPERRY. J. Appl. Phys., 21 (1950), 150.
- (29) D. CALAIS. Thèse Paris (1960) et Rapport C.E.A. nº 1734 (1961).
- (30) R. G. LIPTAI, L. T. LLOYD et R. J. FRIDDLE. J. Mat. Nucl., 19 (1966), 173.