

ORSAY  
Série A,  
n° d'ordre  
629

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

**LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

Jean-André CORNET

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHASES  $\alpha$  ET  $\epsilon$   
DU PLUTONIUM PAR L'UTILISATION  
DES HAUTES PRESSIONS HYDROSTATIQUES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 mai 1970 devant la Commission d'Examen

<b>MM. FRIEDEL</b>	Président
<b>LACOMBE PHILIBERT</b>	Examineurs
<b>CALAIS</b>	Membre invité

## SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	<u>Appareillage</u> 4
I	Presse uniaxiale 5
II	Chambres de compression 6
	A) Description 6
	B) Etalonnage 7
	C) Régulation de température 9
CHAPITRE II	<u>Fabrication de gros grains de plutonium <math>\alpha</math></u> <u>à l'aide de hautes pressions hydrostatiques</u> 10
I	Technique d'examen micrographique des échantillons de plutonium 10
II	Grossissement des grains de plutonium $\alpha$ par changement de phase $\beta - \alpha$ sous pression 10
III	Grossissement des grains de plutonium $\alpha$ par croissance exagérée sous pression 12
IV	Conclusion 13
CHAPITRE III	<u>Autodiffusion sous pression hydrostatique du</u> <u>plutonium en phase <math>\epsilon</math></u> 15
I	Techniques expérimentales 15
II	Résultats 17
	A) Variation avec la pression du coefficient d'autodiffusion en phase $\epsilon$ 17
	B) Volume d'activation pour l'autodiffusion en phase $\epsilon$ 19
	C) Variation de l'enthalpie d'activation avec la pression 21

	D) Discussion des résultats. Mécanisme d'autodiffusion en phase $\epsilon$	22
	1) Possibilité d'un effet parasite	22
	a) influence des impuretés	22
	b) influence des dislocations	23
	c) diffusion intergranulaire et diffusion superficielle	24
	2) Les défauts ponctuels en théorie élastique	25
	a) les lacunes	26
	b) les bilacunes	27
	c) les interstitiels	27
	3) Mécanisme d'autodiffusion en phase $\epsilon$	28
	III Conclusion	29
	CONCLUSION	32
	ANNEXE I Technique d'obtention de diagrammes de LAUE en retour d'échantillons à base de plutonium	33
	Annexe II Dilatation thermique d'un solide sous pression hydrostatique	35
	ANNEXE III Température de DEBYE de la phase $\epsilon$ du plutonium	37
	ANNEXE IV Constante de GRÜNEISEN des diverses phases du plutonium	41
	ANNEXE V Relations entre le volume d'activation et l'enthalpie d'activation	44
	I - Relation de ZENER	44
	II - Relation de NACHTRIEB	45
	ANNEXE VI Programme de manipulations futures sur le sujet	48
	BIBLIOGRAPHIE	60

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique pour la confiance qu'il m'a constamment prodiguée et grâce à laquelle j'ai pu entreprendre un programme de manipulations souvent fort onéreuses. Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont pu s'intéresser à mes travaux en me faisant part de leurs suggestions et remarques.

Je dédie cette thèse à ma famille ; elle a su me soutenir de toute sa force morale pendant les périodes les plus difficiles de cette marche solitaire.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs LACOMBE et PHILIBERT d'avoir bien voulu être membres du Jury de thèse et Monsieur le Professeur FRIEDEL d'en avoir accepté la présidence. Enfin, je remercie Monsieur CALAIS qui m'a proposé ce travail et qui a accepté l'invitation de se joindre à ce Jury.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHASES  
 $\alpha$  ET  $\epsilon$  DU PLUTONIUM A L'AIDE DES HAUTES  
PRESSIONS HYDROSTATIQUES**

**INTRODUCTION**

Seul élément artificiel disponible en quantité suffisante pour permettre un programme de recherche étendu, le plutonium jouit dans de nombreux laboratoires de la faveur des chercheurs si l'on en juge par le nombre sans cesse croissant de publications à son sujet. Il faut dire que ce matériau a ouvert un champ immense aux investigations, ne serait ce qu'à cause des six variétés allotropiques qu'il présente dans un domaine de température réduit (fusion à 640 °C) ; mais il est encore très mal connu :

- soit que les techniques d'investigation classiques lui soient inapplicables,
- soit que ses propriétés soient anormales et non directement interprétables à l'aide des théories utilisées pour les "bons" métaux.

Par exemple, l'étude des propriétés élastiques du plutonium et de ses mécanismes de déformation s'est trouvée ralentie ces dernières années par la difficulté d'obtenir des monocristaux ou tout au moins des gros grains des différentes phases. La phase  $\alpha$ , stable à la température ordinaire est particulièrement intéressante en raison de sa très faible symétrie cristalline (c'est la seule phase métallique ayant la symétrie monoclinique [1]) et de la complexité de ses mécanismes de déformation [2], [3], [4] ; mais, par suite de la faible température de changement de phase  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  (112 °C), de l'hystérésis non négligeable à cette transformation [5] et de l'écroûissage dû à la forte variation de volume qui l'accompagne (de l'ordre de 10 %), on ne peut utiliser les méthodes classiques de changement de phase ou de croissance exagérée pour obtenir des gros grains de phase  $\alpha$  non alliée, tout au moins avec les teneurs en impuretés actuelles.

D'un autre côté, l'étude récente de l'autodiffusion sous pression normale du plutonium en phase  $\epsilon$  [6] a permis de placer cette phase dans le groupe de plus en plus dense des cubiques centrés dits "anormaux" du

point de vue diffusion [7], et pour lesquels aucune théorie satisfaisante du mécanisme de diffusion mis en jeu n'a pris encore jour : le facteur de fréquence  $D_0$  est très faible et l'enthalpie d'activation  $\Delta H$  beaucoup plus petite que ne la prévoient les corrélations empiriques de GIBBS [8] et de SHERBY et SIMNAD [9] qui sont des améliorations de la loi de VAN LIEMPT :

$$\Delta H = 34 T_f$$

où  $T_f$  est le point de fusion. Ces corrélations donnent pourtant de bons résultats pour les métaux C. F. C. où le mécanisme de diffusion par monolacunes est bien admis, et on peut se demander avec DUPUY [6] si ces caractéristiques sont dues à un mécanisme de diffusion inhabituel ou à des paramètres actuellement incontrôlables, tels que l'influence de lacunes extrinsèques liées à la présence d'impuretés en solution ou celle des dislocations induites par les changements de phase.

Pour ces deux exemples particuliers, la publication du diagramme pression-température du plutonium [10] [11] [12] (fig. 1), a été un atout prometteur car elle nous a permis d'envisager :

- la fabrication de gros grain  $\alpha$ . - La pression stabilise en effet la phase  $\alpha$  jusqu'à 420 °C sous 54 Kbars, ce qui permet de réaliser sous pression des recuits en phase  $\alpha$  à des températures telles que les vitesses d'autodiffusion ne soient plus négligeables. Des essais préliminaires ont permis de vérifier le bien fondé de cette hypothèse : des grains de taille voisine de 1 mm ont été obtenus par changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  à des pressions relativement basses [13] [14] [15] et des recuits de courte durée sur des échantillons stabilisés en phase  $\alpha$  par la pression ont entraîné une croissance assez importante des grains [15] [16]. Pour améliorer ces premiers résultats, et obtenir des grains de taille exploitable pour des études ultérieures, il était nécessaire de disposer de plus hautes pressions à des températures plus élevées et pendant de longues durées.

- la détermination du volume d'activation pour l'autodiffusion du plutonium en phase  $\epsilon$ . - Il existe plusieurs méthodes pour mesurer cette grandeur directement attachée au défaut mis en jeu dans la diffusion [17] mais l'étude de la variation avec la pression du coefficient d'autodiffusion est généralement la plus précise et la mieux adaptée. C'est elle que nous avons retenue pour le plutonium  $\epsilon$  bien que le domaine de pression utilisable soit réduit par suite de la pente négative du liquidus (point triple  $\gamma - \epsilon - \text{Liq.}$  à 520 °C et 20 Kbars, fig. 1).

## CHAPITRE I - APPAREILLAGE

Plusieurs considérations nous ont guidées pour définir les caractéristiques de l'appareillage :

- La nocivité biologique de la radioactivité  $\alpha$  du plutonium et la réactivité chimique élevée de cet élément (énorme sensibilité à l'oxygène) entraînent la nécessité de conduire toutes les expériences en boîte à gants et sous atmosphère purifiée. C'est pourquoi, bien que les enclumes polyédriques permettent d'obtenir des contraintes très hydrostatiques et soient d'un emploi très commode car il n'y a pas de pièces lourdes à manipuler, nous avons porté notre choix sur une presse uniaxiale dont le montage en boîte à gants pose moins de problèmes.

- La nécessité de maintenir la pression constante, pendant éventuellement de très longues durées, nous a conduit à adopter pour la presse une commande à la fois hydraulique et pneumatique.

- La chambre de compression doit être en carbure de tungstène et contenir à cœur le système de chauffage ; aucun acier ne résiste en effet aux conditions de température et de pression susceptibles de lui être imposées.

- Le milieu transmetteur de pression doit être un bon isolant thermique et électrique ; il doit se prêter à une mise en forme facile et présenter une faible résistance au cisaillement de façon à ce que la contrainte soit la plus hydrostatique possible.

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 (fig. 2) ;
- \* de ne pas introduire de défauts extrinsèques par déformation plastique lors des recuits de diffusion sous pression.

Un milieu de transmission liquide (sodium par exemple) est bien sûr optimal dans une installation de ce type, mais nous avons préféré utiliser le talc, la pyrophyllite ou le nitrure de Bore qui remplissent aussi - bien que moins parfaitement - les conditions ci-dessus :

- soit que leur utilisation soit plus aisée comme dans le cas du grossissement de grains, tout en donnant des résultats acceptables (cf. Chapitre II),

- soit que l'emploi du sodium soit impossible comme dans le cas des recuits de diffusion sous pression (cf. Chapitre III).

Il est cependant indispensable de contrôler la montée en pression afin d'éviter un tassement hétérogène du matériau, ce qui serait nuisible à l'hydrostaticité.

## I - PRESSE UNIAXIALE

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. 3a). La pression est transmise à travers le fond de la boîte par l'intermédiaire d'un piston dont la course est de 150 mm et l'étanchéité est assurée par un soufflet en caoutchouc. La mise sous 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 pendant des temps assez courts : pour éviter un échauffement intempestif du moteur de la pompe hydraulique, ce groupe est relayé pour des pressions et des durées supérieures par un groupe pneumatique assurant également une régulation de la force disponible à 0,5 tonne près. Une fuite réglable placée dans le circuit hydraulique permet, à la fin de l'essai, de diminuer lentement la pression ; un relâchement brusque des contraintes peut en effet entraîner la rupture des pièces en carbure de tungstène qui constituent la chambre de compression.

## II - CHAMBRES DE COMPRESSION

### A) Description

Deux chambres de compression, de conceptions différentes mais classiques, ont été utilisées suivant la nature de l'essai.

- pour les études d'autodiffusion sous pression en phase  $\epsilon$ , il n'est pas nécessaire de disposer d'une pression supérieure à 20 Kbar (fig. 1) et on peut se contenter d'un ensemble piston-cylindre à un étage (fig. 3b et 4). Le milieu transmetteur de pression est la pyrophyllite et le chauffage est réalisé à coeur à l'aide d'un résistor en graphite de 1 mm d'épaisseur (fig. 5a) alimenté sous faible tension (3 à 5V). La puissance nécessaire pour monter à la température de 600 °C est voisine de 800 W. Le refroidissement de la frette en acier est assuré par une chemise d'eau externe. La température est mesurée à coeur à l'aide de couples chromel-alumel placés dans une gaine en alumine traversant le piston inférieur et maintenue par friction.

- pour les études de grossissement de grain en phase  $\alpha$ , il est nécessaire, comme nous l'avons déjà dit de disposer de pressions très élevées, de l'ordre de 50 Kbars ; une chambre du type précédent est inexploitable.

\* soit parce qu'il y a risque de rupture des pièces en carbure aux pressions envisagées,

\* soit que les pistons se coincent dans le coeur rendant tout démontage impossible.

C'est pourquoi il est préférable d'utiliser une chambre du type enclume annulaire appelée communément "Belt" (fig. 3 b et 6) et dont le principe est dû à BRIDGMAN [17]. Grâce à la géométrie de l'ensemble, le montage et le démontage sont aisés et l'existence d'une contre-pression latérale du piston supérieur, créée par un joint en pyrophyllite maintenu par friction, permet d'obtenir sans rupture des pièces une pression de 50 Kbars. Ce type de chambre est couramment utilisé, mais notre modèle

présente l'originalité de permettre le passage des thermocouples non pas dans le joint en pyrophyllite mais à travers le piston inférieur comme pour la chambre piston-cylindre précédente : on évite ainsi tout cisaillement des fils au cours d'une compression. Le chauffage est réalisé à coeur à l'aide d'un résistor en graphite de 1 mm d'épaisseur ou de tantale de 32  $\mu$ . La puissance nécessaire pour monter à 500 °C est voisine de 600 W.

Les couples chromel-alumel utilisés font preuve d'une bonne résistance mécanique dans les conditions des diverses expériences. Leurs indications sont faiblement influencées par la pression à laquelle ils sont soumis : l'erreur de température n'est que de 1 °C à 50 Kbars alors qu'elle serait de l'ordre de 6 °C pour des couples platine-platine rhodié à la même pression [18] [19].

#### B) Etalonnage

Pour la chambre piston-cylindre, la pression est assez bien connue et reproductible puisqu'elle est donnée par :

$$P = (1 - \gamma) \frac{F}{S}$$

où F est la charge disponible, S la section du piston et  $\gamma$  le coefficient de friction sensiblement égal à  $\frac{1}{4}$  pour la pyrophyllite à la température ordinaire [20]. Mais il est certain que  $\gamma$  dépend de la température, de la pression et de la géométrie de la chambre de compression ; c'est pourquoi il est nécessaire d'étalonner l'appareil en pression en fonction de la température. Pour l'enclume "Belt", la valeur de la contrepression est inconnue et un étalonnage est également obligatoire. Plutôt 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 Kbars (fig. 1) ; de plus il n'est pas sûr que l'on puisse extrapoler à pressions et températures élevées la courbe d'étalonnage discontinue obtenue à température ordinaire et à pression limitée ; enfin, il est bien plus avantageux d'étalonner la chambre de compression dans les conditions exactes de fonctionnement.

Un "vernier" à fines spires associé au rhéotor principal (fig. 7) permet de réaliser une montée en température absolument régulière. L'échantillon utilisé pour l'étalonnage est une pastille de plutonium pur présentant un trou borgne axial où est logée l'extrémité d'un thermocouple ; le deuxième thermocouple, placé à l'extérieur de l'échantillon mais à son voisinage (fig. 5b), permet d'apprécier le gradient de température axial et de repérer les transitions de phase par analyse thermique différentielle. Dans le cas de la chambre piston-cylindre celles-ci sont facilement décelables surtout  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  où il y a peu ou pas d'hystérésis : on donne fig. 8 deux courbes complètes d'analyse thermique différentielle sans pression et sous 97 tonnes (ce qui équivaut à 15 Kbars). La courbe d'étalonnage P (F) de cette chambre (fig. 9) dans un domaine de température voisin de 500 °C (utilisation de la transition sans hystérésis  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  uniquement) a une allure classique : la pression limite est de l'ordre de 15 Kbars mais la majeure partie de la courbe est linéaire et conduit à un coefficient de friction

$$\gamma = 0,30$$

pour la géométrie envisagée et au voisinage de 500 °C. Notons enfin que, pour cette chambre, le gradient de température axial varie peu en fonction des conditions d'expériences : il est de l'ordre de 1°C/mm (fig. 8). Il semble que ce soit le gradient minimal que l'on puisse obtenir dans une installation de ce type.

Dans le cas de l'enclume "Belt", les dimensions du coeur sont beaucoup plus réduites et le gradient de température est bien plus élevé ( $\sim 5^\circ/\text{mm}$ ). Les pics d'analyse thermique différentielle sont moins bien définis, c'est à dire que l'étalonnage est moins aisé et moins précis. Cependant la pression maximale est de l'ordre de 50 Kbars et nous verrons au chapitre II qu'il n'est pas nécessaire de connaître la pression et la température avec une très grande précision pour faire grossir les grains par changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sous pression.

### C) Régulation de température

Pour chacune des deux chambres, l'inertie thermique est très faible si bien que toute modification, aussi légère soit-elle, de la tension d'alimentation du four entraîne immédiatement une variation de température : par exemple, il suffit de 15s pour que la température passe de 550 °C à 150 °C après coupure de l'alimentation.

Il a donc été obligatoire :

- de stabiliser la tension d'entrée à mieux de 0,3 % près ;
- d'asservir la température par modulation de la puissance d'entrée : l'écart entre la température réelle et la température désirée modifie après amplification la saturation du noyau magnétique, c'est-à-dire l'impédance, d'une self placée en série avec le four (fig. 7) ; on dispose alors d'une tension d'alimentation variable de façon continue jusqu'au moment où la température désirée est atteinte. Des actions proportionnelle, intégrale et dérivée permettent de limiter si ce n'est d'annuler le régime transitoire (fig. 10). Leur réglage est cependant très délicat ; il dépend de plus étroitement de la configuration du four utilisé et de la température de traitement désirée.

L'intérêt d'une telle régulation est bien sûr limité en ce qui concerne les expériences de grossissement de grains dans l'enclume "Belt" mais il est évident pour les recuits de diffusion sous pression dans la chambre piston-cylindre car un comportement anormal d'un phénomène activé thermiquement peut toujours être attribué à une erreur de température.

## CHAPITRE II

### FABRICATION DE GROS GRAINS DE PLUTONIUM $\alpha$ A L'AIDE DE HAUTES PRESSIONS HYDROSTATIQUES

#### I - TECHNIQUE D'EXAMEN MICROGRAPHIQUE DES ECHANTILLONS DE PLUTONIUM

L'examen micrographique des échantillons nous a permis de suivre l'évolution de la grosseur des grains en fonction des conditions expérimentales. La préparation de la surface de l'échantillon par polissage mécanique sur papier abrasif puis à la pâte diamantée (taille des particules 8,4 et  $\frac{1}{4} \mu$ ) s'effectue très facilement c'est à dire qu'il y a peu de systèmes de glissement actifs à la température ambiante. En revanche, le polissage électrolytique nécessaire pour révéler la structure est très délicat du fait de la grande réactivité du plutonium à l'égard de l'oxygène, bien supérieure à celle de l'uranium ; les conditions de polissage sont très rigoureuses [21]. Nous avons utilisé le bain de CRAMER [22] à base d'acide tétraphosphorique à 20 °C avec une densité de courant limitée à 0,7 A/cm<sup>2</sup> pour empêcher les échauffements locaux qui pourraient induire la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$ . Ce type de polissage conserve parfaitement bien et pendant plus d'un an la surface des "gros grains" obtenus par les diverses méthodes utilisées : l'oxydation superficielle est donc du type asymptotique tandis qu'elle se poursuit rapidement aux joints de grains. L'examen métallographique des échantillons se fait en lumière polarisée.

#### II - GROSSISSEMENT DES GRAINS DE PLUTONIUM $\alpha$ PAR CHANGEMENT DE PHASE $\beta \rightarrow \alpha$ SOUS PRESSION

Nous avons déjà dit que la pression stabilisait la phase  $\alpha$  jusqu'à une température maximale de 420 °C vers 54 Kbars. LIPTAI et FRIDDLE [23] ont récemment montré que l'existence de ce maximum était lié à un volume de changement de phase  $\Delta V_{\alpha \rightarrow \beta}$  nul, en accord avec la loi de CLAPEYRON :

$$\frac{d \text{Log } T_t}{dp} = \frac{\Delta V_t}{\Delta H_t}$$

Les meilleures conditions de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sont donc au voisinage de 54 Kbars :

- on bénéficie des vitesses d'autodiffusion maximales en phase  $\alpha$
  - il n'y a plus de contraintes dues au changement de phase ; seules subsistent les contraintes dues à l'anisotropie du coefficient de dilatation.
- Cependant comme la pression dans l'enclume "Belt" est limitée à 50 Kbars, nous n'avons pas, pour des raisons de sécurité, effectué d'essais à des pressions supérieures à 42 Kbars.

Le plutonium utilisé a été purifié par fusion de zone et électrodiffusion [24]. La teneur en impuretés est de l'ordre de  $650 \cdot 10^{-6}$  après coulée sous vide (tableau I). L'échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de 4 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur. Les grains sont très déchiquetés et les joints de grains mal définis ; la section maximale des grains est de l'ordre de  $1000 \mu^2$  (Fig. 11).

La technique opératoire est la suivante : après avoir appliqué la pression désirée, on chauffe l'échantillon jusqu'en phase  $\beta$  puis on refroidit lentement tout en maintenant la pression. Un motoréducteur muni d'un variateur de vitesse et monté directement sur l'axe du rhéotor principal permet de contrôler les vitesses de chauffage et de refroidissement dont la gamme s'étend de  $1^\circ\text{C}/\text{mn}$  à  $1^\circ\text{C}/\text{s}$ . 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 augmentent quand la vitesse de passage au point de transformation décroît (fig. 12 a, b, c, d et e). Le grain le plus gros que nous ayons observé (fig. 12 e) a une section de  $9 \text{ mm}^2$  ce qui représente un grandissement quadratique de 9000. Les contours des grains sont cependant encore assez irréguliers et la polygonisation reste importante bien que beaucoup plus faible à 42 Kbars qu'à 15 Kbars (fig. 12 et 13)

pour les raisons déjà évoquées. Par suite de l'anisotropie du coefficient de dilatation, des macles thermiques peuvent apparaître, puis, si la vitesse de refroidissement est suffisamment faible, elles peuvent être absorbées peu à peu dans la matrice (fig. 12e par exemple) ; mais il y a rarement recristallisation primaire conduisant à des petits grains parfaits aux contours réguliers avec des points triples ayant des configurations d'équilibre, alors que cette recristallisation se produit couramment aux pressions plus faibles (fig. 14), comme l'avaient d'ailleurs constaté LIPTAI et ses collaborateurs [15] lors de manipulations préliminaires.

Nous avons essayé de suivre par la méthode de LAUE en retour l'évolution de la polygonisation des grains en fonction des conditions de changement de phase. On décrit en annexe I le dispositif utilisé. Nous avons constaté que les taches des diagrammes étaient toujours très larges ce qui met en évidence une polygonisation importante, même pour les grains qui, du point de vue micrographique, apparaissent comme parfaits. Elles sont aussi peu intenses (sauf bien sûr, celles qui correspondent aux plans d'indices les plus simples) ce qui est en relation directe avec leur largeur. Comme de plus de fond continu est important par suite de la superposition :

- de la diffusion incohérente du plutonium, élément lourd ( $Z = 94$ ) ;  
- de l'émission X et  $\gamma$  propre à l'échantillon, les taches d'indices élevés n'apparaissent pas : les diagrammes se limitent très souvent à quelques taches mal définies qu'il est difficile d'indexer (Fig. 15).

### III - GROSSISSEMENT DES GRAINS DE PLUTONIUM $\alpha$ PAR CROISSANCE EXAGEREE SOUS PRESSION

L'appareillage est le même mais la technique opératoire est différente : après avoir appliqué la pression, on porte l'échantillon brut de coulée à une température légèrement inférieure à celle de changement de phase à la pression considérée. On maintient ensuite la température et la pression constantes pendant une durée allant de 10 mn à 3 jours.

IANNIELLO [25] avait montré que la recristallisation du plutonium  $\alpha$  pouvait débiter à la pression atmosphérique à une température légèrement supérieure à 120 °C, c'est à dire dans le domaine d'hystérésis de la phase  $\alpha$  ; mais le phénomène était peu visible et en tous cas inexploitable. En revanche sous 42 Kbars et à 200 °C, nous avons pu tripler la taille des grains après un recuit de 10 mn (recristallisation primaire). La croissance exagérée est également très rapide au début du recuit (fig. 16a) mais elle semble s'arrêter au bout de quelques jours lorsque la section du grain est de l'ordre de 3,5 mm<sup>2</sup> (fig. 16c). Les cristaux ont des contours un peu plus réguliers que les grains de changement de phase, mais leur perfection cristalline, contrôlée par micrographie et radiocristallographie, n'est guère supérieure. On n'a donc probablement pas affaire à une croissance discontinue classique d'un grain de recristallisation primaire privilégié par rapport aux autres (ce qui conduirait à une structure parfaite) mais peut être à une migration de certains joints d'énergie trop élevée, conservant une histoire de l'orientation spécifique de chaque grain absorbé (analogie avec les expériences de BECK et SPERRY [26] sur l'aluminium de haute pureté). Il est possible également que la polygonisation soit due aux gradients de pression qui existent fatalement dans une enceinte de volume aussi réduit, et à l'anisotropie de dilatation au cours du refroidissement.

#### IV - CONCLUSION

Il apparait donc que la méthode de changement de phase est plus efficace et plus rapide que la méthode de croissance exagérée pour obtenir des grains de plutonium de taille suffisante pour être exploitée (étude des mécanismes de déformation et de tous les tenseurs de propriétés physiques) ; mais elle ne conduit jamais à des gros grains parfaits. Une méthode à envisager pour améliorer nos résultats serait le recuit après écrouissage critique des gros grains obtenus par changement de phase, méthode qui a été employée avec succès sur l'uranium [27]. Il faudrait aussi améliorer

l'hydrostaticité dans la chambre de compression par l'emploi d'un milieu transmetteur solide à température ordinaire (pour un montage aisé) mais liquide aux températures et pressions intéressantes (sodium par exemple). Cette solution qui a été adoptée avec succès par LIPTAI et ses collaborateurs [28] dans le cas de l'uranium semble très prometteuse dans notre installation : un bicristal d'uranium (fig. 17a) comprimé sous 20 Kbars à 500 °C présente une densité de macles 30 fois inférieure dans le sodium (fig. 17b) que dans la pyrophyllite (fig. 17c).

Depuis que nos résultats ont été publiés [29], des améliorations sensibles ont été obtenus par les auteurs précités [30] [31] en ce qui concerne non seulement la grosseur des grains de changement de phase mais aussi leur perfection : des monocristaux  $4 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$  ont pu être taillés dans des échantillons à gros grains refroidis à la vitesse de  $0,7^\circ/\text{mn}$  sous 55 Kbars dans le sodium. Les diagrammes de LAUE mettent en évidence des taches très fines et non fragmentées dont les principales ont été indexées ce qui a permis d'établir la projection stéréographique.

#### IV - CONCLUSION

Il apparaît donc que la méthode de changement de phase est plus efficace et plus rapide que la méthode de croissance exagérée pour obtenir des grains de platinium de taille suffisante pour être exploités (étude des mécanismes de déformation et de tous les facteurs de propriétés physiques) ; mais elle ne conduit jamais à des gros grains parfaits. Une méthode à envisager pour améliorer nos résultats serait le recuit après écrasage critique des gros grains obtenus par changement de phase, méthode qui a été employée avec succès sur l'uranium [27]. Il faudrait aussi améliorer

### CHAPITRE III

#### AUTODIFFUSION SOUS PRESSION

#### HYDROSTATIQUE DU PLUTONIUM EN PHASE $\epsilon$

##### I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Il semblait logique après l'étude précédente d'utiliser le sodium comme milieu transmetteur de pression dans la chambre piston-cylindre pour réaliser nos recuits de diffusion en phase  $\epsilon$  ; mais, comme nous l'avons déjà dit au chapitre I, nous avons dû l'abandonner à la suite des résultats curieux observés sur nos premiers couples de diffusion : après un recuit de durée très inférieure à la durée de recuit normale à la température considérée (cf. les résultats de DUPUY [6]) la concentration en traceur était uniforme dans tout l'échantillon, ce qui met en évidence un phénomène de transport par le sodium extrêmement rapide faussant complètement les résultats. Nous n'avons pas approfondi ce problème et sommes revenus à la pyrophyllite après avoir contrôlé :

- qu'il n'y avait pas de déformation macroscopique (fluage) des échantillons de plutonium après recuit sous pression dans nos conditions expérimentales ;

- qu'un traitement de grossissement de grain par changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  à la vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{mn}$  sous 15 Kbars conduisait à des gros grains sans orientation préférentielle (fig. 18).

On peut donc affirmer qu'il n'y a pas de gradient de pression macroscopique au voisinage de l'échantillon ; mais, pour éviter que les défauts, créés lors de la mise sous pression au cours du tassement du matériau et lors des premiers changements de phase se produisant au cours de la montée en température, n'influencent la cinétique de diffusion en phase  $\epsilon$ , on effectue un prérecuit de restauration en phase  $\gamma$  pendant une à deux heures. Il n'introduit pas d'erreur sur la mesure du coefficient de diffusion  $D$  en phase  $\epsilon$  car

$$D_{\epsilon} \simeq 10^4 D_{\gamma} (\simeq 10^2 D_{\delta}) \quad [6] [32] [33]$$

A la fin du recuit de diffusion, on trempe l'échantillon jusqu'en phase  $\gamma$  puis on refroidit lentement tout en relâchant la pression, de façon à rester continuellement en phase  $\gamma$  jusqu'à la décompression totale (fig. 19a) Cette façon de procéder permet de réaliser les changements de phase  $\gamma \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ , où il y a de fortes variations de volume, sans pression extérieure et d'éviter ainsi les déformations parasites.

Le couple de diffusion est constitué de deux pastilles de plutonium polycristallines ( $\phi = 5$  mm,  $e = 3$  mm) à teneur en isotope 240 différentes (de l'ordre de 10 % et 1% ; tableau I), polies mécaniquement puis soudées en phase  $\delta$  à 420 °C pendant 2 heures sous une pression initiale à froid de 3 Kbars dans une petite presse à vis suivant une technique décrite en détail par ailleurs [6]. Il est important que les deux lots de plutonium soient de pureté suffisante et surtout contiennent les mêmes impuretés à des teneurs très voisines (tableau I) ; nous avons noté par exemple que  $200 \cdot 10^{-6}$  de gallium dans l'un des lots étaient suffisants pour abaisser la température de transition  $\delta \rightarrow \gamma$  de telle façon que, lors du refroidissement qui suit le recuit de collage, il y ait un cisaillement important au niveau de l'interface de soudure, ce qui décolle les deux pastilles.

Grâce à notre système de régulation et au faible gradient thermique axial, la température est connue à mieux d'un degré près. On donne fig. 19b une courbe de traitement thermique  $T = f(t)$  : son allure en fonction créneau rend négligeable l'incertitude sur le temps de recuit et inutile la correction de montée en température.

Après recuit de diffusion, le couple est enrobé dans de l'araldite de façon à ce que ses faces terminales, parallèles à l'interface de collage soient également parallèles aux faces rectifiées d'une bague en acier doux : ce dispositif [6] permet de réaliser en boîte à gants des abrasions parallèles à l'interface à l'aide d'une rectifieuse à plateau magnétique.

La zone de diffusion s'étendant sur 2 à 3 mm, on peut faire des passes de l'ordre de 100  $\mu$  avec une précision de 1  $\mu$ . Après chaque abrasion on compare les spectres d'émission X des deux faces à l'aide d'un scintillateur plan d'iodure de sodium dopé au thallium ( $\phi = 13$  mm,  $e = 3$  mm) et d'un analyseur à 400 canaux. On compte particulièrement l'activité X correspondant à la bande d'énergie des raies de conversion L de l'uranium (17 KeV). L'émission X de l'isotope 240 du plutonium, étant dans cette bande d'énergie environ 20 fois plus grande que celle de l'isotope 239, l'activité d'une pastille à 10 % de plutonium 240 (obtenue après traitement des combustibles très irradiés) est environ le double de celle d'une pastille à 1 % de plutonium 240 (soit 300.000 coups par heure dans nos conditions expérimentales en délimitant la surface d'émission par un diaphragme de 3 mm de diamètre).

## II - RESULTATS

### A) Variation avec la pression du coefficient d'autodiffusion en phase $\epsilon$

Par suite de la faible activité X de la source et de sa faible variation en fonction de la concentration, les erreurs statistiques de comptage dans les conditions définies ci-dessus sont les plus importantes : Compte tenu de la largeur des zones de diffusion, elles sont bien supérieures aux erreurs de mesures de distances au palmer ( $\pm 1 \mu$ ) ou aux erreurs de géométrie si on admet une certaine inclinaison ( $\pm 5^\circ$  au maximum) de l'interface de collage par rapport aux faces de référence. Il en résulte une incertitude non négligeable (de 10 à 20%) sur le coefficient de diffusion

$$D = \frac{1}{4a^2}$$

où a est la pente de la droite  $u = f\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$

avec x : distance à l'interface de collage de la face abrasée  
à la température de recuit

t : durée de recuit à cette température

$$u \text{ tel que } \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv = 2 \frac{I - I_1}{I_0 - I_1} - 1$$

- avec I activité de la surface abrasée
- $I_0$  activité de la face riche en isotope 240 (non abrasée)
- $I_1$  activité de la face pauvre en isotope 240 (avant abrasion).

On applique ici la méthode de GRUZIN [34], généralisée aux couples soudés par SEIBEL [35]. Le fort coefficient d'absorption dans le matériau des rayons X émis permet de considérer dans les formules indifféremment les concentrations en plutonium 240 ou les activités. Il est cependant nécessaire d'effectuer sur les mesures de distances aux température et pression ordinaires une correction tenant compte de la dilatation thermique de l'échantillon sous contrainte (annexe II). On donne à titre d'exemple sur la figure 20 les courbes concentration pénétration en coordonnées Gauss-arithmétiques corrigées, relatives à quatre couples de diffusion recuits à  $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  à des pressions allant de 0 à 11,8 Kbars. L'ensemble des données et résultats figure au tableau II.

Bien que le nombre de points expérimentaux soit limité, les courbes  $D = f(P)_T$  font apparaître (fig. 21) une variation en première approximation exponentiellement croissante du coefficient de diffusion avec la pression, résultat tout à fait inhabituel, suffisant à lui seul pour caractériser la phase  $\epsilon$  d'"anormale".

Remarque : Il faut signaler que les coefficients de diffusion que nous avons obtenus à pression nulle dans notre dispositif sont légèrement plus élevés que ceux déterminés par DUPUY [6] dans le domaine des plus basses températures (fig. 22). Ils conduisent à des valeurs plus faibles pour le facteur de fréquence :

$$D_0 = f a^2 \nu e^{-\frac{\Delta S}{R}}$$

où f est le facteur de corrélation

a le paramètre de la maille cubique

$\nu$  la fréquence d'Einstein, sensiblement les 3/4 de la fréquence de Debye  $\nu_D$  (cf. Annexe III)

$\Delta S$  l'entropie d'activation

R la constante des gaz

et pour l'enthalpie d'activation

$$\Delta H(0) = - R \left\{ \frac{\partial \text{Log } D}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right\}_{P=0}$$

mais l'enthalpie libre  $\Delta G(0) = \Delta H(0) - T \cdot \Delta S(0)$  prend pour les deux études des valeurs voisines (tableau III) ; la relation empirique de VAN LIEMPT

$$\Delta H = 34 T_f \quad (\text{fig. 23})$$

ou celle plus élaborée de GIBBS [2]

$$\Delta G_{T_f} \approx 22,6 T_f \quad (\text{fig. 24})$$

reste de toute évidence inapplicable .

B) Volume d'activation pour l'autodiffusion en phase  $\epsilon$ .

Le volume d'activation qui est la somme du volume de formation et du volume de migration du défaut responsable de l'autodiffusion s'exprime dans la théorie de l'état activé [34] et pour un cristal cubique par :

$$\Delta V = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = - R T \left\{ \frac{\partial \text{Log} \frac{D}{f a^2 v}}{\partial P} \right\}_T$$

$$= - R T \left[ \frac{\partial \text{Log} D}{\partial P} - \frac{2}{3} \frac{\partial \text{Log} V}{\partial P} - \frac{\partial \text{Log} v}{\partial P} \right]_T$$

soit  $\Delta V = - R T \left\{ \frac{\partial \text{Log} D}{\partial P} \right\}_T + \chi_T \left[ \frac{2}{3} - \Gamma_r \right]$

avec  $\Gamma_r = - \left( \frac{\partial \text{Log} v_D}{\partial \text{Log} V} \right)_T$ , constante de GRÜNEISEN

liée à la chaleur spécifique du réseau (cf. annexe IV et tableau VIII).

$\chi_T$  : compressibilité isotherme.

La méthode par résonance ultrasonique appliquée à des barreaux cylindriques nous a donné [35] des valeurs reproductibles jusqu'à 520 °C du module d'YOUNG E et du coefficient de POISSON  $\sigma$ , c'est-à-dire aussi de la compressibilité

$$\chi_T = \frac{3(1-2\sigma)}{E} \quad (\text{fig. 25})$$

Il apparaît que le plutonium en phase  $\epsilon$  est un métal aussi mou que le sodium ou le potassium, ce qui permet d'expliquer les difficultés que nous avons eues pour appliquer en boîte à gants les méthodes classiques de détermination du module d'YOUNG sur cette phase de haute température (fluage, déformation des échantillons, absorption des ondes). Le terme correctif dans l'expression générale du volume d'activation,

$$\Delta V_c = - RT \chi_T \left( \frac{2}{3} - \Gamma_r \right)$$

généralement négligé lorsqu'il ne dépasse pas 1 % du volume molaire est ici négatif et de l'ordre de 5 % de ce dernier : il s'accorde avec l'augmentation sous pression du coefficient d'autodiffusion pour donner un volume d'activation moyen

$$\Delta V = - 4,9 \text{ cm}^3 \quad (\text{cf. tableau III})$$

c'est à dire - 34 % du volume molaire, au signe près, du même ordre de grandeur que pour les alcalins [36] [37] [38] [39] et l'uranium  $\gamma$  [40].

#### Remarque

On pourra noter que la relation de ZENER [41]

$$\Delta V = 2 \Delta G \chi_T \left( \Gamma_r - \frac{1}{3} \right)$$

résultat d'une théorie élastique à l'échelle macroscopique et qu'on peut mettre sous la forme :

$$\Delta V = \Delta G \frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial P} \quad (\text{cf. annexe V})$$

conduit à :

$$\Delta V \simeq - 4,23 \text{ cm}^3$$

compte tenu de nos valeurs de  $\Delta G$  à pression nulle (tableau III). Cette valeur "théorique" est plus faible (en valeur absolue) que notre valeur expérimentale et les auteurs constatent qu'il en est généralement ainsi (fig. 32).

La relation de NACHTRIEB [42] (cf. annexe V)

$$\Delta V = \Delta H \frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial P} + \Delta V_c$$

avec  $\Delta H > \Delta G$  et  $\Delta V_c < 0$  conduit quant à elle à

$$\Delta V \simeq - 5,22 \text{ cm}^3$$

en meilleur accord avec nos résultats expérimentaux ; il est cependant nécessaire de vérifier l'hypothèse que l'on utilise pour établir cette formule, à savoir que l'enthalpie d'activation est proportionnelle à la température de fusion quelle que soit la pression.

C) Variation de l'enthalpie d'activation avec la pression

Le faible nombre et la dispersion des valeurs expérimentales du volume d'activation (tableau II) ne permettent pas une vérification de la formule de GIRIFALCO [43] exprimant la variation avec la température du volume d'activation :

$$\Delta V (T) = \Delta V (T_0) + \alpha [ \Delta V (T_0) + K_T V ] (T - T_0)$$

où  $K_T$  est une constante et les autres grandeurs ont leur signification habituelle. Mais il est possible, comme nous allons le voir, de vérifier la formule donnant la variation avec la pression de l'enthalpie d'activation [34]

$$\Delta H (P) = \Delta H (0) + \Delta V \cdot P (1 - \alpha T)$$

L'étude expérimentale de cette variation se fait généralement à l'aide d'isobares :

$$\text{Log } D = f \left( \frac{1}{T} \right)_P ,$$

mais, dans le cas du plutonium  $\epsilon$  les expériences ont été effectuées à des températures données reproductibles mais à des pressions toutes différentes (en raison de la technique expérimentale et de la forme du domaine de stabilité de la phase  $\epsilon$ ) si bien que les isobares ci-dessus s'appuieraient sur des points en majeure partie non expérimentaux ; une autre approche est donc nécessaire : on peut constater que les isothermes  $D = f(P)_T$  en coordonnées semi-logarithmiques (fig. 21) coupent la droite isodiffusion  $D \simeq 7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  aux pressions pour lesquelles s'effectue justement la fusion aux températures considérées ; le coefficient de diffusion est donc le même à la température de fusion quelle que soit la pression ce qui suggère que  $D$  ne dépend en fait que de la variable réduite  $\eta = \frac{T_f(P)}{T}$ , comme c'est le cas pour tous les métaux normaux étudiés à ce jour (cf. annexe V). Ceci est confirmé sur la figure 26 où nous avons porté nos résultats en fonction de la variable réduite : on obtient une droite dont la pente permet d'aboutir à l'expression empirique de l'enthalpie d'activation

en fonction de la température de fusion à la pression P

$$\Delta H (P) \simeq 17,2 \cdot T_f (P)$$

On constate sur le tableau IV que l'accord est satisfaisant entre les valeurs "expérimentales" obtenues à l'aide de l'expression ci-dessus et les valeurs calculées à l'aide de la formule théorique ; on peut de plus appliquer au plutonium  $\epsilon$  la formule de NACHTRIEB (voir remarque précédente).

D) Discussion des résultats - Mécanisme d'autodiffusion en phase  $\epsilon$

1) Possibilité d'un effet parasite

L'accord entre la théorie et l'expérience que nous venons de mettre en évidence dans les deux derniers paragraphes laisse peu de place à la possibilité d'un effet parasite, mais il est nécessaire de s'en assurer par étude systématique de tous les phénomènes extrinsèques.

a) influence des impuretés : les traitements de diffusion sous pression en phase  $\epsilon$  ont été effectués sur le plutonium le plus pur dont nous pouvions disposer. Il contient cependant  $300 \cdot 10^{-6}$  d'impuretés métalliques et  $500 \cdot 10^{-6}$  d'oxygène (tableau I). En fait, seules les impuretés métalliques sont à considérer car il est peu probable que la solubilité de l'oxygène, infime à la pression normale, augmente de façon dramatique aux pressions mises en jeu. Une analyse des impuretés effectuée sur quelques couples de diffusion après traitement a mis en évidence une pollution négligeable au cours du recuit : seule la teneur en silicium, constituant principal du milieu transmetteur de pression, passe de 15 à  $30 \cdot 10^{-6}$  après recuit et ceci quelle que soit la pression (ce qui est logique puisque la densité du milieu entourant l'échantillon varie très peu sous pression à la différence d'un milieu gazeux). L'effet des impuretés, s'il existe, ne peut alors provenir que d'une augmentation sous pression de l'interaction lacune-impureté.

Si l'on désigne par

Z le nombre de coordinence

$C_i$  la concentration en impuretés

D le coefficient de diffusion en l'absence d'impuretés

$\Delta G_f$  l'enthalpie libre de formation des lacunes

$\Delta h$  l'enthalpie d'interaction lacune-impureté, on a suivant un calcul de KIDSON [44]

$$C = (1 - ZC_i) \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) + ZC_i \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta h}{RT}\right)$$

c'est à dire que le coefficient de diffusion est en première approximation :

$$D' = D \left(1 + ZC_i \cdot \exp\left(\frac{\Delta h}{RT}\right)\right)$$

En prenant  $C_i \approx 500 \cdot 10^{-6}$  et  $\Delta h(0) \approx 7000$  cal/mole, ce qui est déjà assez élevé, il faudrait pour interpréter nos résultats que  $\Delta h$  prenne la valeur de 14.000 cal/mole sous 10 Kbars ce qui représente une variation de l'interaction lacune-impureté beaucoup trop rapide.

#### b) Influence des dislocations

La quasi totalité des cubiques centrés "anormaux" présentent des changements de phase à plus basse température et, bien qu'on ne dispose pas à ce sujet de preuve expérimentale convaincante [45] [46], les dislocations produites au cours de ces transitions peuvent accélérer la diffusion : l'énergie de formation d'une lacune dans les dislocations doit être en effet plus faible qu'ailleurs puisque, dans le cas d'une dislocation coin par exemple, il y a un demi plan supplémentaire en compression ; sous pression cet effet doit s'accroître.

Dans le cas du plutonium  $\epsilon$  qui subit sous pression trois changements de phase, notre technique opératoire (recuit en phase  $\gamma$  avant traitement de diffusion) nous permet de ne considérer que les dislocations et les glissements intergranulaires dus au changement de phase  $\gamma \rightarrow \epsilon$  ; de plus, comme il y a diminution sous pression du volume de changement de phase  $\gamma \rightarrow \epsilon$  (fig.1), le nombre - donc l'influence - des dislocations doit diminuer. Comme, en outre, les durées de recuit sous pression ne sont pas systématiquement plus faibles que les durées de recuit sans pression (cf tableau II), on peut affirmer que l'effet de la pression sur l'autodiffusion en phase  $\epsilon$  est supérieur à l'effet, possible, des dislocations.

DUPUY [6] avait d'ailleurs montré que, pour expliquer la faible valeur de  $\Delta H (0)$ , il était nécessaire de considérer une densité de dislocations aussi élevée que  $10^{10} / \text{cm}^2$ , ce qui est excessif dans le domaine de température considéré, voisin du point de fusion, même si ces dislocations étaient ancrées sur des microprécipités d'oxyde.

D'un autre côté, une recristallisation éventuelle au cours du traitement de diffusion en phase  $\epsilon$ , qui augmenterait le coefficient de diffusion apparent en accélérant la diffusion en début de recuit sans que la forme des courbes concentration pénétration soit modifiée [47], est moins probable aux hautes pressions qu'aux basses pressions ( ceci en raison de la diminution de  $\Delta V_{\gamma \rightarrow \epsilon}$  ); cependant il n'est pas possible de mettre cette recristallisation en évidence.

Enfin un fluage du matériau, sous l'influence d'un gradient de pression éventuel au cours du traitement de diffusion, à une vitesse n'entraînant pas, à la fin de l'expérience de déformation macroscopique ne peut engendrer suffisamment de défauts ponctuels pour interpréter nos résultats.

#### c) Diffusion intergranulaire et diffusion superficielle

La première a peu de chances d'être prépondérante car les traitements de diffusion sont effectués dans un domaine de hautes températures : il n'est malheureusement pas possible de s'en assurer par autoradiographie car le contraste X entre les deux lots de plutonium (riche et pauvre en isotope 240) est trop faible [6].

Notons que, pour les polycristaux d'argent qui manifestent, dans une gamme limitée de pression, des coefficients d'autodiffusion supérieurs à ceux des monocristaux [40], la diffusion intergranulaire diminue sous pression [48].

Quant à la diffusion superficielle, nous avons vérifié qu'elle était négligeable :

- l'activité d'une surface abrasée en différents points de celle-ci est la même ;
- après abrasion des faces terminales sur 0,1 mm dans le but d'éliminer la couche d'oxyde superficielle, le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$  est identique avant et après diffusion et vaut  $0,502 \pm 0,003$

Il est probable que cette couche d'oxyde qui se forme très rapidement sur l'échantillon empêche la diffusion superficielle.

## 2) Les défauts ponctuels en théorie élastique

Il résulte de l'analyse ci-dessus que la probabilité d'un effet parasite n'est certainement pas nulle ; nous pensons cependant qu'elle est faible, si bien que nous sommes amenés à considérer que le défaut responsable de la diffusion dans la phase  $\epsilon$  du plutonium doit avoir un volume d'activation négatif. La présence d'effet KIRKENDALL sans porosité au cours de la diffusion chimique dans les alliages à base de plutonium en phase cubique centrée [49] ne permet pas de choisir entre le mécanisme par lacunes (mono ou polylacunes) ou le mécanisme par interstitiels ; elle interdit seulement l'échange simultané de deux atomes ou le mécanisme par anneau ("ring mechanism").

La connaissance actuellement trop incomplète de la structure électronique et de la structure de bande du plutonium  $\epsilon$  n'offre pas la possibilité d'associer au défaut un potentiel perturbateur qui permettrait d'évaluer la relaxation à son voisinage. Nous ne disposons alors que de la théorie élastique, souvent contestée il est vrai, même pour les milieux isotropes, mais utile si on se limite aux ordres de grandeur.

Dans cette théorie [49], le volume de formation d'un défaut ponctuel dans un échantillon fini est

$$\Delta v_f = -v \frac{\beta}{\beta'} + v$$

où  $V$  est le volume atomique (signe + s'il s'agit d'une lacune et - s'il s'agit d'un interstitiel).

$v$  est la différence entre le volume du site accueillant le défaut et le volume de celui-ci.

$\beta = 1 + \frac{4}{3} \mu \chi_T = \frac{3(1-\sigma)}{1+\sigma}$  est le facteur d'ESHELBY ; il assure la nullité à la surface de l'échantillon des contraintes dues au défaut ( $\mu$  est le module de cisaillement.)

$\beta' = 1 + \frac{4}{3} \mu \chi'_\tau$  tient compte du fait que la compressibilité  $\chi'_\tau$  du défaut peut être très différente de celle de la matrice.

Quant à l'enthalpie de formation du défaut, elle s'exprime sous la forme

$$\Delta H_f = \frac{2}{3} \frac{v^2}{V} \frac{\mu}{\beta'}$$

Notons que dans le cas d'un défaut de compressibilité nulle (par exemple une lacune après relaxation) les formules se simplifient car  $\beta'$  est alors égal à 1.

#### Application à la phase $\epsilon$ du plutonium

##### a) Les lacunes

Dans la phase  $\epsilon$  du plutonium, on a

$$V \approx 10,8 \text{ cm}^3 ; \beta \approx 2 ; \mu \approx 4,65 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2 \quad [35]$$

c'est à dire que, pour interpréter la valeur expérimentale du volume d'activation avec un mécanisme lacunaire, il faudrait que la relaxation autour du défaut soit d'au moins 67 % en volume puisque le volume de migration, sans doute très faible dans la structure cubique centrée assez ouverte, ne peut être négatif (ce n'est que dans un modèle de sphères dures, injustifié ici, que le volume de migration dans une structure cubique centrée est négatif). Cette relaxation est environ deux à trois fois celle constatée dans le cas des alcalins où il est fort probable que la diffusion se fasse par monolacunes les corrélations empiriques étant bien suivies\*. Comme les propriétés mécaniques du sodium et du plutonium sont voisines et compte tenu de la différence

---

\* Des expériences d'effet isotopique effectuées sur les alcalins par BARR et MUNDY [50] semblaient prouver initialement la nature lacunaire du mécanisme de diffusion mais il semble actuellement qu'elles ne soient pas suffisantes [51]

des volumes atomiques  $\left(\frac{V_{\text{Na}}}{V_{\text{Pu}}} \simeq 2\right)$ , l'enthalpie de formation d'une lacune dans la phase cubique centrée du plutonium doit être environ le triple de ce qu'elle est dans le sodium, soit :

$$\Delta H_{f1} \simeq 33 \text{ Kcal/mole},$$

c'est ce que nous donne la formule théorique si bien qu'on ne peut interpréter le volume d'activation négatif et la faible enthalpie d'activation du plutonium  $\epsilon$  avec un mécanisme de diffusion lacunaire.

#### b) les bilacunes

Contrairement au cas de métaux C.F.C., l'enthalpie de formation  $\Delta H_{f1}$  des monolacunes dans les métaux C.C. de structure semi-ouverte constitue la partie prépondérante de l'enthalpie d'activation. Il est donc peu probable que l'enthalpie de liaison  $\Delta H_0$  d'une bilacune soit égale, si ce n'est supérieure, à  $\Delta H_{f1}$ , c'est à dire que l'enthalpie de formation des bilacunes

$\Delta H'_{f1} = 2 \Delta H_{f1} - \Delta H_0$   
est bien supérieure à  $\Delta H_{f1}$  comme l'a montré JOHNSON pour le fer  $\alpha$  [52]

#### c) les interstitiels

Ce sont des défauts qu'on ne considère généralement pas en autodiffusion à cause de leur enthalpie de formation trop élevée. Dans le cas du plutonium  $\epsilon$ , on peut calculer qu'il faut dépenser au moins 35 Kcal/mole pour placer un interstitiel de  $1,59 \text{ \AA}$  (rayon de GOLDSCHMIDT en phase  $\epsilon$ ) dans un site octaédrique  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$ . Encore a-t-on supposé ici que l'interstitiel a la même compressibilité que la matrice ce qui est une approximation assez grossière lorsque l'interstitiel est fortement comprimé. En outre, le volume de formation de cet interstitiel est au minimum égal à :

$$\Delta V_{f1} = |v| - V \simeq -1,5 \text{ cm}^3$$

soit - 10 % du volume molaire ce qui est trois fois plus élevé que la valeur expérimentale du volume d'activation.

### 3) mécanisme d'autodiffusion en phase $\mathcal{E}$

La théorie élastique n'est donc pas suffisante, à elle seule, pour révéler la nature du mécanisme de diffusion dans la phase  $\mathcal{E}$  du plutonium, mais on peut reprendre le problème en considérant que ce mécanisme peut présenter certaines analogies avec le mécanisme de fusion puisque fusion et diffusion sont deux phénomènes reliés à la cohésion cristalline.

Or il est peu probable que la contraction du plutonium à la fusion soit liée à une tendance à l'ordre en phase liquide sous forme d'un réseau aussi dense que le réseau C.F.C. Par analogie avec l'interprétation donnée par JAYARAMAN [55] pour le cérium également cubique centré et dont le comportement sous pression à haute température se calque très bien sur celui du plutonium  $\mathcal{E}$ , nous pensons au contraire que la contraction du plutonium à la fusion est due à une modification de la structure électronique de l'atome. Cette hypothèse est étayée par plusieurs résultats expérimentaux, en particulier :

- la chaleur spécifique du plutonium liquide est bien plus élevée que pour la phase  $\mathcal{E}$  ( $C_p = 8,4$  cal/mole  $^{\circ}K$  en phase  $\mathcal{E}$  et  $10,2$  cal/mole  $^{\circ}K$  en phase liquide [56]).

- la tension superficielle au point de fusion est très faible ( $\gamma_s \simeq 55 \cdot 10^{-2}$  N/m, c'est à dire trois fois moindre que pour l'uranium [57]). En utilisant la formule semi-empirique de FLYNN [58] basée sur la variation au cours de la dilatation du liquide de l'interaction de plasma entre le gaz d'électrons de valence, supposé presque libre, et les ions :

$$\gamma_s \cdot \alpha \cdot \frac{(M^{2n})^{1/3}}{\rho^{2/3}(\xi-3)} \simeq 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ J/}^{\circ}K \cdot \text{cm}^2$$

avec  $\alpha$  : coefficient de dilatation cubique

M : masse molaire

n : valence

$\rho$  : densité

$\xi = \frac{2 C_v}{R}$ , le nombre de degrés de liberté mis en évidence par la

chaleur spécifique, on peut calculer pour le plutonium liquide une valence voisine de 7, alors qu'elle n'est que 5 en phase  $\mathcal{E}$  [53]; ceci correspondrait à une promotion de deux électrons 5 f dans la bande 6 d. D'après les travaux de Mc WHAN [59], le rayon ionique en phase liquide ne serait plus alors que  $1,4 \text{ \AA}$ .

- la viscosité du plutonium liquide est très élevée [61] bien que le point de fusion soit relativement bas. Cette propriété peut aussi s'interpréter à l'aide de la modification électronique envisagée ci-dessus.

On est alors conduit, si on admet une certaine analogie entre les mécanismes de fusion et de diffusion en phase  $\epsilon$ , à envisager une promotion électronique sur certains ions de cette phase ; cette propriété permettrait d'interpréter la compressibilité élevée et rapidement croissante en fonction de la température du plutonium  $\epsilon$ . Elle permettrait surtout de fournir l'ébauche d'un mécanisme de diffusion qui rende compte de nos résultats expérimentaux : on peut en effet calculer, en prenant arbitrairement  $\chi'_T = \frac{2}{3} \chi_T$ , que :

- l'enthalpie de formation d'interstitiels de 1,4 Å dans les sites octaédriques de la phase cubique centrée du plutonium n'est plus que de 16 kcal/mole.

- le volume de formation de ces interstitiels est de  $-55 \text{ cm}^3$

### III - Conclusion

Si la migration de ces interstitiels "activés" se fait par un processus indirect, l'enthalpie et le volume de migration peuvent être aussi faibles que 3 Kcal/mole et 5 % du volume molaire respectivement ; il en résulte que, sous pression la mobilité des interstitiels diminue légèrement, mais, comme leur concentration augmente rapidement, le coefficient de diffusion croît.

Il est peu probable que ce type de mécanisme de diffusion soit applicable à toutes les phases moins denses que leur liquide mais il nous semble intéressant de noter qu'en phase  $\delta$  (C.F.C.), des expériences récentes d'auto-irradiation [62] ont mis en évidence un volume de formation de paire de FRENKEL  $\Delta V_{fp}$  négatif et de l'ordre de 0,55 V. En supposant, en première approximation que l'interstitiel a une compressibilité nulle dans les petits sites octaédriques de rayon  $\frac{a}{2} (1 - \frac{\sqrt{2}}{2})$ , où  $a$  est le paramètre de la maille, le volume de formation d'une paire de FRENKEL est, en théorie élastique :

$$\Delta V_{fp} = \beta ( |v_i| - |v_e| )$$

avec  $v_i$  : relaxation autour de l'interstitiel ;  $v_e$  : relaxation autour de la lacune.

Si l'interstitiel ne subit pas de modification électronique, son rayon est de 1,61 Å [59] et son volume de formation d'environ 0,11 V. La lacune doit alors avoir un volume de formation négatif et de l'ordre de  $-0,66 \text{ V}$  ce qui nécessite une relaxation de l'ordre de 95% en volume. Les énergies de formation sont respectivement 31 Kcal/mole et 94 Kcal/mole pour l'interstitiel et la lacune, ce qui rend le mécanisme par interstitiels (indirect) beaucoup plus probable pour l'autodiffusion en phase  $\delta$  que le mécanisme lacunaire. Cependant, on est assez éloigné des résultats de TATE [33]

( $\Delta H \simeq 23,8$  Kcal/mole pour l'autodiffusion) et il semble préférable d'envisager que l'atome de plutonium en phase  $\delta$  subit comme en phase  $\epsilon$  une promotion de 2 électrons  $f$  ramenant son rayon de GOLDSCHMIDT de  $1,61 \text{ \AA}$  à  $1,42 \text{ \AA}$  [59] ; c'est d'ailleurs en faisant une hypothèse de ce type que ZACHARIASEN [53] a tenté d'interpréter le coefficient de dilatation négatif du plutonium  $\delta$ . Le volume de formation de cet interstitiel "activé" est négatif ( $-0,27 \text{ V}$ ) ce qui nécessite une relaxation de la lacune beaucoup plus faible que précédemment (de l'ordre de 25 %) ; les énergies de formation ne sont plus que de 18 Kcal/mole pour l'interstitiel et de 63 Kcal/mole pour la lacune. Du point de vue énergétique, nous pouvons donc encore rendre compte des résultats expérimentaux par un mécanisme de diffusion par interstitiels "activés".

Il n'est malheureusement pas possible d'utiliser les hautes pressions pour la détermination expérimentale du volume d'activation pour l'autodiffusion du plutonium en phase  $\delta$  (point triple  $\delta - \gamma - \epsilon$  à 1 Kbar) mais d'autres méthodes sont utilisables (frottement interne, R.M.N,...). Signalons que la formule de ZENER sous sa forme condensée

$$\Delta V \simeq \Delta G \frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial p} \quad (\text{cf. annexe V})$$

conduit également à une valeur négative par suite de la diminution de volume à la fusion de la phase  $\delta$  (détermination à l'aide de la méthode d'ARDELL, cf. annexe III et tableau VI) ; c'est pourquoi il nous semble probable que le volume d'activation pour l'autodiffusion en phase  $\delta$  est, comme en phase  $\epsilon$ , négatif.

De même, les expériences d'autoirradiation sur la phase  $\beta$  conduisent comme en phase  $\delta$  à un volume de formation de paire négatif, mais beaucoup plus faible en valeur absolue que dans le cas précédent ( $\Delta V_{fp} \simeq -0,25 \text{ V}$ ). Bien qu'on ne sache pas calculer rigoureusement le rayon de GOLDSCHMIDT des sites vacants dans la structure monoclinique complexe de la phase  $\beta$ , on peut dire qualitativement que, compte tenu de la densité élevée de cette phase, le volume de formation d'un interstitiel, même après promotion de deux électrons  $f$  est positif. Le mécanisme de diffusion par interstitiels reste énergétiquement plus favorable que le mécanisme lacunaire, c'est à dire que le volume

d'activation pour l'autodiffusion est certainement positif, en accord avec la pente positive du liquidus de cette phase sous pression (tableau VIII). Aucune limite en pression n'est ici imposée pour la détermination expérimentale de  $\Delta V$  par la méthode que nous avons utilisée pour la phase  $\epsilon$  mais les valeurs certainement très élevées de l'enthalpie d'activation nécessiteront des traitements thermiques sous pression de durée peut être prohibitive.

Enfin nous pensons qu'un mécanisme de diffusion par interstitiels peut rendre compte de l'autodiffusion dans les métaux et phases allotropiques moins denses que leurs liquides ou se superposer à un mécanisme lacunaire pour les métaux de transition "anormaux" (Ti  $\epsilon$ , Zr  $\epsilon$ , Hf  $\epsilon$ , V) où les courbes  $\text{Log } D = f\left(-\frac{1}{T}\right)$  ne sont pas linéaires ; l'importance relative des deux mécanismes serait reliée à la pente du liquidus du diagramme (P, T) comme doivent l'être la compressibilité et la constante de GRÜNEISEN.

## CONCLUSION

L'étude que nous venons de développer met en évidence l'intérêt que présente le paramètre pression dans l'étude des propriétés des diverses phases du plutonium, en particulier il a permis :

- la préparation de gros grains de plutonium  $\alpha$  suivant deux méthodes : par changement de phase sous pression et par croissance exagérée sous pression. La première est de loin la plus efficace pour obtenir rapidement des cristaux de taille suffisante pour être exploitée. Mais ce ne sont jamais des gros grains parfaits et il semble nécessaire de recourir à un milieu transmetteur de pression à l'état liquide pour obtenir ce résultat ; c'est ce qui a été réalisé récemment dans un laboratoire américain [30] où l'on a pu alors réaliser la projection stéréographique de la structure monoclinique de la phase  $\alpha$ .

- la détermination du volume d'activation pour l'autodiffusion du plutonium en phase  $\epsilon$  :  $\Delta V = - 34 \%$  du volume molaire. Bien qu'on ne puisse prouver de façon irréfutable que nos résultats n'aient pas été faussés par un effet parasite, il nous semble que l'augmentation avec la pression du coefficient d'autodiffusion est en effet intrinsèque en accord avec la contraction du plutonium à la fusion. Mais la théorie élastique n'est pas suffisante pour interpréter le résultat : il est nécessaire de faire l'hypothèse qu'au cours de leur migration, les atomes subissent une modification électronique leur conférant une valence voisine de 7 au lieu de 5. Un processus de diffusion par interstitiels "activés" permet alors de rendre compte de nos résultats expérimentaux;

Tant que la structure électronique du plutonium et sa structure de bandes n'auront pas été établies de façon complète, et tant qu'on ne disposera pas de monocristaux de la phase  $\epsilon$  (ce qui dans l'état actuel de nos connaissances sur le plutonium semble impossible à réaliser), il sera difficile d'obtenir sur cette phase des résultats, dont l'analyse et la représentativité soient indiscutables. Nous proposons cependant en annexe une série d'expériences qui à court terme pourraient vérifier ou infirmer certaines des hypothèses que nous avons faites.

## ANNEXE I

### TECHNIQUE D'OBTENTION DE DIAGRAMMES DE LAUE EN RETOUR D'ECHANTILLONS A BASE DE PLUTONIUM

Afin d'être certains que l'impact du faisceau direct de rayons X soit confiné au centre de la 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 proposée par ANSELIN [63] ; le faisceau de rayons X peut permuter avec un axe de visée optique. La figure 27a montre la chambre en position de travail ; les figures 27b et 27c 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 toutes dans le faisceau X sert de référence (fig. 27b). Il suffit de remplacer ce réticule par le porte-échantillon (fig. 27c) 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.

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, parfaitement étanche aux poussières radioactives et composé de trois parties (fig. 28)

- 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 tout en permettant le passage du faisceau X.
- un couvercle (E) fixé de manière étanche sur l'extrémité ouverte du corps cylindrique ; il 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. Le générateur de rayons X est un générateur HILGER et WATTS à foyer linéaire (100  $\mu$  ). L'anticathode est en cuivre. Dans les conditions normales d'utilisation (45 KV, 3 mA) et avec un collimateur de 50  $\mu$  le temps de pose est d'une dizaine d'heures.

ANNEXE II  
 DILATATION THERMIQUE D'UN SOLIDE SOUS PRESSION  
 HYDROSTATIQUE

Désignons par  $x$  l'écart d'un atome par rapport à sa position d'équilibre et par

$$V(x) = a x^2 - b x^3$$

le potentiel anharmonique le plus simple responsable de la dilatation thermique. Sous pression  $P$ , la position d'équilibre est  $x_0$  telle que :

$$- 2 a x_0 + 3 b x_0^2 = P r_0$$

où  $r_0$  est la distance interatomique. Si on désigne par  $X$  les déplacements par rapport à  $x_0$ , il est facile de voir que le potentiel auquel est soumis l'atome autour de  $x_0$  est :

$$U(X) = (a - 3 b x_0) X^2 - b X^3$$

Par analogie avec un calcul déjà effectué du coefficient de dilatation à la pression ordinaire  $\alpha_0$  [67], on exprime le coefficient de dilatation cubique sous pression  $P$  par :

$$\alpha_P = \frac{9 b k}{4 r_0 (a - 3 b x_0)^2} \approx \frac{\alpha_0}{\left(1 + 2 \frac{P r_0^3 \alpha_0}{3 k}\right)^2}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann.

L'application de cette formule au plutonium permet de tracer les courbes théoriques  $\alpha = f(P)$  pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$  (fig. 29). Compte tenu des volumes de transition de phases calculés à partir de l'équation de CLAPEYRON supposée vérifiée même aux fortes pressions avec l'approximation linéaire

$$\Delta H_t(P) = \Delta H_t(0) + \Delta V_t(0) \cdot P$$

il est possible de calculer le volume molaire du plutonium en phase  $\epsilon$  à différentes pressions et températures et de dresser ainsi des abaques (fig. 30)

que l'on peut utiliser pour calculer, dans nos conditions expérimentales, la correction

$$l = \sqrt[3]{\frac{V(T, P)}{V(300^\circ\text{K}, 0 \text{ Kbar})}}$$

à apporter à la mesure des distances à température et pression ordinaires; cette correction est en moyenne de 10 %.

Le potentiel anharmonique le plus simple responsable de la dilatation thermique, sous pression P, la position d'équilibre est x<sub>0</sub> telle que :

$$-2ax_0 + 3bx_0^2 = P_0$$

où P<sub>0</sub> est la distance interatomique. Si on désigne par X les déplacements par rapport à x<sub>0</sub>, il est facile de voir que le potentiel auquel est soumise l'atome autour de x<sub>0</sub> est :

$$U(X) = (a - 3bx_0)X^2 - bX^3$$

Par analogie avec un calcul déjà effectué du coefficient de dilatation à la pression ordinaire α [67], on exprime le coefficient de dilatation cubique sous pression P par :

$$\alpha_P = \frac{3bk}{4T_0(a - 3bx_0)^2} = \frac{3bk}{(1 + 2P_0/a)^2}$$

où k est la constante de Boltzmann. L'application de cette formule au plutonium permet de tracer les courbes théoriques α = f(P) pour les phases α, β, γ et ε (fig. 28). Compte tenu des volumes de transition de phase calculés à partir de l'équation de CLAPÉYRON supposée vérifiée même aux fortes pressions avec l'approximation linéaire

$$\Delta H_f(P) = \Delta H_f(0) + \Delta V_f(0)P$$

il est possible de calculer le volume molaire du plutonium en phase ε à différentes pressions et températures et de dresser ainsi des abaques (fig. 30)

ANNEXE III

TEMPERATURE DE DEBYE DE LA PHASE  $\epsilon$  DU  
PLUTONIUM

C'est par définition pour la phase polycristalline supposée isotrope

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left\{ \frac{9 N}{4 \pi V} \left( \frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right) \right\}^{1/3}$$

où N est le nombre d'AVOGADRO

V le volume molaire

$C_l$  et  $C_t$  les vitesses longitudinales et transversales du son  
qui s'expriment sous la forme

$$C_l = \sqrt{\frac{E(1-\sigma)}{(1-\sigma)(1-2\sigma)\rho}} \quad C_t = \sqrt{\frac{E}{2(1+\sigma)\rho}}$$

avec  $\rho$  densité

E module d'YOUNG calculé à partir de la valeur de la  
fréquence fondamentale  $f_1$  de résonance d'un  
barreau cylindrique de rayon R et de longueur l  
à l'aide de la formule  $E = 4\rho l^2 f_1^2$

$\sigma$  coefficient de POISSON déterminé graphiquement  
après détermination des harmoniques  $f_i$  ( $i = 2, 3, \dots$ ) de la  
fréquence fondamentale qui suivent la loi de  
RAYLEIGH [65]

$$f_i = \frac{i}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho} \left( 1 - \frac{\pi^2 \sigma^2 R^2 i^2}{4l^2} \right)}$$

Nos résultats expérimentaux [35] conduisent à :

$$\theta_D = 60 \text{ }^\circ\text{K}$$

ce qui est bien plus faible que pour les autres phases du plutonium déjà étudiées  
(cf. tableau 5) ; il n'y a pas lieu de s'en étonner étant donnée la très faible

rigidité de la phase  $\epsilon$  (à titre de comparaison :  $\theta_D \approx 88$  °K pour le plomb).

Une valeur approchée de  $\theta_D$  peut aussi être obtenue à l'aide de la loi de LINDEMANN [66] basée sur la théorie d'EINSTEIN : Au voisinage de la température de fusion, tous les modes de vibrations sont excités et on peut définir une fréquence moyenne

$$\nu_E = \frac{3}{4} \nu_D$$

par suite de l'allure parabolique du spectre de fréquences de DEBYE. Si on désigne par  $d$  la distance interatomique et  $\frac{q d}{2}$  l'amplitude maximale de vibration, c'est à dire l'amplitude à la température de fusion, on a, par suite de l'équipartition de l'énergie entre tous les modes de vibration

$$\frac{1}{2} M \pi^2 q^2 d^2 \nu_E^2 = R T_f$$

c'est à dire 
$$\nu_E = \frac{1}{\pi q d} \sqrt{\frac{2 R T_f}{M}}$$

où  $M$  est la masse molaire et  $R$  la constante des gaz. LINDEMANN a montré que  $q$  variait très peu d'un métal à l'autre pour une même colonne du tableau périodique des éléments. La température de DEBYE du thorium (168 °K [67]) et de l'uranium (170 °K [68]) conduisent à prendre pour  $q$  la valeur moyenne  $q = 0,126$  c'est à dire que pour le plutonium  $\epsilon$  au voisinage du point de fusion

$$\nu_E \approx 2,12 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_f}{M V^{2/3}}}$$

ce qui conduit à  $\theta_D \approx 109$  °K

Cette valeur est bien supérieure à celle obtenue précédemment à partir des propriétés élastiques ; le spectre de fréquences est donc certainement bien plus étendu que le spectre parabolique proposé par DEBYE et il serait intéressant de vérifier ceci par diffraction neutronique.

Notons enfin qu'il n'a pas encore été possible de stabiliser la phase  $\epsilon$  à l'ambiante, c'est à dire qu'on ne peut déterminer  $\theta_D$  par mesure de la chaleur spécifique de réseau à basse température ; d'ailleurs il est probable que la courbe  $\frac{C_V}{T} = f(T^2)$  pour le plutonium  $\epsilon$  n'est pas linéaire à basse température comme on a pu le constater pour les phases  $\alpha$  et  $\delta$  [69].

(forte chaleur spécifique électronique)

Mais on peut envisager l'étude de l'affaiblissement des raies de diffraction X avec la température ; celui-ci doit être très rapide si la température de DEBYE est aussi faible que 60 °K. Une étude de ce type a été faite par SOLENTE [70] sur la phase  $\delta$  stabilisée ; la valeur obtenue :  $\epsilon_D \approx 112$  °K est en excellent accord avec celle obtenue à partir des propriétés élastiques.

Remarque : Pour les phases du plutonium de plus basse température, la loi de LINDEMANN est à priori inapplicable car leur température de fusion est inconnue ; cependant il est possible comme l'a fait NELSON [71] d'obtenir une valeur approchée de ces températures en utilisant la méthode d'ARDELL [72] : on trace la courbe donnant l'enthalpie molaire  $H$  en fonction de l'inverse de la température à partir des valeurs des chaleurs spécifique  $C_p$  et des chaleurs latentes de changement de phase. La température de fusion de la phase  $i$  est telle que

$$\begin{aligned} \frac{G_{\text{Liq}}(T_f^\epsilon)}{T_f^\epsilon} - \frac{G_i(T_t)}{T_t} &= \frac{G(T_f^\epsilon)}{T_f^\epsilon} - \frac{G(T_t)}{T_t} = \int_{\frac{1}{T_t}}^{\frac{1}{T_f^\epsilon}} H \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \\ &= \left( \frac{G_{\text{Liq}}(T_f^\epsilon)}{T_f^\epsilon} - \frac{G_{\text{Liq}}(T_f^i)}{T_f^i} \right) + \left( \frac{G_{\text{Liq}}(T_f^i)}{T_f^i} - \frac{G_i(T_t)}{T_t} \right) \\ &= - \int_{\frac{1}{T_f^\epsilon}}^{\frac{1}{T_f^i}} H_{\text{Liq}} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) - \int_{\frac{1}{T_t}}^{\frac{1}{T_f^i}} H_i \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \end{aligned}$$

car les variations de l'enthalpie libre  $G$  sont indépendantes du chemin suivi.

On a posé  $T_t$  : température de transformation de la phase  $i$   
 $T_f^i$  : température de fusion de la phase  $i$   
 $T_f^\epsilon$  : température de fusion de la phase  $\epsilon$

et on a finalement

$$\int_{\frac{1}{T_f^e}}^{\frac{1}{T_f^i}} (H_{Liq} - H) d\left(\frac{1}{T}\right) = \int_{\frac{1}{T_f^i}}^{\frac{1}{T_t}} (H - H_i) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

c'est à dire qu'une mesure d'aire permet de déterminer  $T_f^i$  et  $\Delta H_f^i$  chaleur latente de fusion de la phase i. On montre fig. 31 l'utilisation de cette méthode pour la phase  $\alpha$  et on donne tableau VI les valeurs de  $A_D$  qu'il est possible de calculer pour les phases du plutonium de basses températures ; l'accord avec les valeurs calculées à partir des propriétés élastiques n'est bon que pour les phase  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{B.H} \left[ \begin{matrix} \frac{1}{T_1} \\ \frac{1}{T_2} \\ \frac{1}{T_3} \end{matrix} \right] = \frac{G(T_1)}{T_1} - \frac{G(T_2)}{T_2} - \frac{G(T_3)}{T_3} - \frac{G(T_4)}{T_4}$$

$$\left(\frac{1}{T}\right)_{B.H} \left[ \begin{matrix} \frac{1}{T_1} \\ \frac{1}{T_2} \\ \frac{1}{T_3} \end{matrix} \right] = \left(\frac{1}{T}\right)_{B.H} \left[ \begin{matrix} \frac{1}{T_1} \\ \frac{1}{T_2} \\ \frac{1}{T_3} \end{matrix} \right] - \left(\frac{1}{T}\right)_{B.H} \left[ \begin{matrix} \frac{1}{T_1} \\ \frac{1}{T_2} \\ \frac{1}{T_3} \end{matrix} \right]$$

car les variations de l'enthalpie libre G sont indépendantes du chemin suivi.  
 On a posé :  $T_1$  : température de transformation de la phase i  
 $T_2$  : température de fusion de la phase i  
 $T_3$  : température de fusion de la phase e

ANNEXE IV

CONSTANTE DE GRÜNEISEN DES DIVERSES PHASES DU PLUTONIUM

C'est par définition

$$\Gamma = \frac{\alpha V}{\chi C_V} = - \left( \frac{\partial \text{Log } \epsilon_D}{\partial \text{Log } V} \right)_T \quad (1)$$

où les différentes grandeurs ont leur signification habituelle.

L'expression de  $\epsilon_D$  en fonction des vitesses longitudinale et transversales qui, rappelons le, sont proportionnelles à  $(\chi c)^{-1/2}$ , c'est à dire à  $(\frac{V}{\chi})^{1/2}$  conduit à

$$\Gamma = - \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \text{Log } \chi}{\partial \text{Log } V} \right)_T \quad (2)$$

et la formule semi empirique de LINDEMANN permet d'écrire

$$\Gamma = \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \chi \cdot \frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial p} \quad (3)$$

La variation de la compressibilité avec la pression a été étudiée pour un certain nombre de métaux par BRIDGMAN [73]. Cependant l'intérêt de la formule (2) est généralement limité tandis que l'expression (3), qui donne pour les métaux "normaux" des valeurs de  $\Gamma$  en bon accord avec la définition (1) (tableau VII) permet la détermination approchée soit de la compressibilité soit de la pente du liquidus du diagramme de phases, si l'une de ces deux grandeurs est inconnue.

Dans le cas où la chaleur spécifique électronique  $C_e$  n'est pas négligeable dans le domaine de stabilité d'une phase (ce qui est le cas pour les terres rares et les actinides), il faut séparer dans l'entropie du cristal celle due au réseau  $S_r$  et celle due aux électrons de valence  $S_e$ , c'est à dire qu'on écrit

$$\frac{\alpha}{\chi} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial S_r}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{\partial S_e}{\partial V} \right)_T$$

avec  $S_r = 3 R.f \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$

$S_e = \frac{\pi^2}{3} k^2 T V n(\epsilon_F)$

où  $V$  est le volume molaire

et  $n(\epsilon_F)$  la densité d'états par unité de volume au niveau de FERMI

On obtient facilement

$$\Gamma = \frac{\alpha V}{\chi C_v} = \frac{C_r \Gamma_r}{C_v} + \frac{C_e \Gamma_e}{C_v}$$

avec  $C_v = C_r + C_e$

$$\Gamma_r = - \left( \frac{\partial \text{Log } \theta_D}{\partial \text{Log } V} \right)_T$$

$$\Gamma_e = 1 - \frac{N}{V [n(\epsilon_F)]^2} \cdot \left( \frac{\partial n(\epsilon_F)}{\partial \epsilon_F} \right)_T$$

$N$  : nombre total d'électrons de valence dans le cristal

La pente du liquidus de chaque phase du plutonium peut être obtenue à partir de l'équation de CLAPEYRON

$$\frac{\partial \text{Log } T_f^i}{\partial p} = \frac{\Delta V_f^i}{\Delta H_f^i}$$

où :  $T_f^i$  et  $\Delta H_f^i$  sont déterminés par la méthode d'ARDELL,

$\Delta V_f^i$  à partir de la connaissance des coefficients de dilatation dans la phase  $i$  et dans la phase liquide.

Mais cette méthode reste assez imprécise, et il serait dangereux d'utiliser les valeurs de  $\Gamma_r$  calculées suivant la formule (3) pour déterminer les valeurs de  $\Gamma_e$  c'est à dire pour obtenir des informations sur la courbe de densité d'états au niveau de FERMI.

On peut simplement dire (cf. tableau VIII) que :

- pour les phases  $\delta$  et  $\delta'$ ,  $\Gamma_r$  est négatif et il n'est pas nécessaire de prévoir une valeur de  $\Gamma_e$  fortement négative c'est à dire une variation rapide de la densité d'Etats au niveau de FERMI pour interpréter la valeur négative du coefficient de dilataion comme l'a fait VARLEY [74].

- pour la phase  $\epsilon$  où la valeur de  $\Gamma_r$  est moins sujette à caution car elle s'appuie sur les valeurs expérimentales de  $\chi_T$  [35] et de  $\frac{\partial T_f}{\partial p}$  [12] on obtient

$$\Gamma_e = 0,65$$

c'est à dire  $\frac{N}{V[n(\epsilon_F)]^2} \left( \frac{\partial n(\epsilon_F)}{\partial \epsilon_F} \right)_T = 0,35,$

valeur curieusement proche de la valeur  $\frac{1}{3}$  obtenue pour les électrons libres et en accord avec la valeur faiblement positive du pouvoir thermoélectrique de la phase  $\epsilon$  [75] [76].

ANNEXE V

RELATION ENTRE LE VOLUME D'ACTIVATION ET L'ENTHALPIE D'ACTIVATION

I - Relation de ZENER [77]

ZENER a proposé une détermination du volume d'activation basée sur les propriétés macroscopiques d'un milieu continu : on peut en effet supposer 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 de rayon R et de longueur L soumis à un couple appliqué à ses faces terminales et de moment

$$M = \frac{\mu \pi R^4}{2 L} d\varphi$$

où  $\mu$  est le module de cisaillement et  $d\varphi$  l'angle de torsion.

La variation d'énergie libre du barreau est à température constante

$$dG = dW + VdP$$

où  $dW = Md\varphi$  est le travail nécessaire à la torsion

c'est à dire qu'on a ;

$$\left(\frac{\partial V}{\partial W}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \text{Log } M}{\partial p}\right)_{\varphi, T} = \left(\frac{\partial \text{Log } \mu}{\partial p}\right)_T + 4 \left(\frac{\partial \text{Log } R}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \text{Log } L}{\partial p}\right)_T$$

$$\text{soit } \left(\frac{\partial V}{\partial W}\right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \text{Log } \mu}{\partial p}\right)_T - \chi_T$$

$$\text{car } \left(\frac{\partial \text{Log } R}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \text{Log } L}{\partial p}\right)_T \text{ si le solide est isotrope.}$$

Si on suppose en première approximation que  $\sigma$  est indépendant de la pression, on a :

$$\chi_T \propto E^{-1} \propto \mu^{-1}$$

c'est à dire 
$$\left(\frac{\partial V}{\partial W}\right)_{P, T} = - \left(\frac{\partial \text{Log } \chi_T}{\partial p}\right) - \chi_T = - \chi_T \left[1 - \left(\frac{\partial \text{Log } \chi_T}{\partial \text{Log } V}\right)_T\right]$$

ou encore 
$$\left(\frac{\partial V}{\partial W}\right)_{P, T} = 2 \chi_T \left[\Gamma_r - \frac{1}{3}\right]$$
 à partir de l'expression (2) de l'annexe IV.

En faisant l'hypothèse que le travail nécessaire au mécanisme de diffusion est un travail élastique, ZENER assimile  $dV$  à  $\Delta V$  volume d'activation et  $dW$  à  $\Delta G$ , enthalpie libre d'activation ce qui conduit à la relation

$$\Delta V = 2 \Delta G \chi_T \left(\Gamma_r - \frac{1}{3}\right)$$

Nous pensons que cette relation n'est en fait valable que pour la migration atomique mais, sous cette forme globale, elle permet d'avoir une idée de la valeur du volume d'activation c'est à dire de prévoir les temps de recuit de diffusion sous pression pour la détermination expérimentale de  $\Delta V$ . On constate cependant que cette formule conduit généralement à des valeurs trop faibles et ceci est illustré par la figure 32 tirée de [78] sur laquelle nous avons ajouté les résultats obtenus récemment par TOMIZUKA sur l'or [79], BEYELER sur le cuivre et l'uranium  $\gamma$  [40] et nous mêmes sur le plutonium  $\epsilon$  (cf. Chapitre III, paragraphe II. A.).

## II - Relation de NACHTRIEB

RICE et NACHTRIEB [80] ont remarqué que le coefficient d'autodiffusion à une pression et une température données ne dépend en fait que du rapport  $\eta = \frac{T_f(P)}{T}$  ou  $T_f(P)$  est la température de fusion à la pression  $P$ . Cette observation est illustrée sur la figure 33 tirée de [78] à laquelle nous avons ajouté les résultats obtenus par TOMIZUKA sur l'or [79] : le coefficient de diffusion en coordonnées semi-logarithmiques est sensiblement proportionnel à  $\frac{T_f(P)}{T}$ , c'est à dire que l'enthalpie d'activation est proportionnelle à  $T_f(P)$ , la constante de proportionnalité variable dans de faibles limites pour les quelques métaux étudiés (29 pour Au ; 27,5 pour Na ; 46 pour Pb) étant voisine de celle proposée par VAN LIEMPT pour l'ensemble des métaux.

L'expression simplifiée du volume d'activation

$$\Delta V = - RT \left( \frac{\partial \text{Log} D}{\partial p} \right)_T$$

peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta V &= - RT \frac{\partial \text{Log} D}{\partial \eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_T \\ &= - R \left( \frac{\partial \text{Log} D}{\partial \frac{1}{T}} \right)_T \left( \frac{\partial \text{Log} T_f(p)}{\partial p} \right)_T \end{aligned}$$

comme  $\Delta H = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = - R \left( \frac{\partial \text{Log} D}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_P$  dans la théorie de l'état

activé, NACHTRIEB aboutit à la formule

$$\Delta V = \Delta H \left( \frac{\partial \text{Log} T_f(P)}{\partial p} \right)$$

Or, compte tenu de la loi de LINDEMANN qui conduit à l'expression (3) de l'annexe IV, la formule de ZENER dont nous avons reproduit la démonstration au paragraphe précédent permet d'écrire :

$$\Delta V = - 2 \Delta G \chi_T \left[ \frac{\partial \text{Log} v_D}{\partial \text{Log} V} + \frac{1}{3} \right] = \Delta G \frac{\partial \text{Log} T_f(P)}{\partial p};$$

c'est justement la formule de NACHTRIEB si on assimile  $\Delta G$  à  $\Delta H$  ; celle-ci est donc beaucoup moins empirique qu'il n'apparaît en premier abord et en particulier la proportionnalité

$$\Delta H(P) \propto T_f(P)$$

pourrait certainement recevoir une base théorique dans un modèle élastique. Une conséquence importante de cette proportionnalité est que, si l'enthalpie de migration du défaut responsable de la diffusion est négligeable ou si elle est une fraction de  $\Delta H$  indépendante de  $P$ , la concentration en défauts ponctuels est la même au point de fusion quelle que soit la pression. Nous pensons cependant qu'il ne faut pas en conclure que la fusion se produit

lorsque la concentration en défauts ponctuels atteint une valeur critique ; la fusion est en effet une transition du premier ordre : elle se produit lorsque l'enthalpie libre du solide devient supérieure à celle du liquide à la même température.

## ANNEXE VI

### PROGRAMME DE MANIPULATIONS FUTURES SUR LE SUJET

- \* Vérification de la loi  $\Delta H \propto T_f(P)$  pour l'alliage plutonium-zirconium en phase  $\epsilon$ 
  - étude de la pente du liquidus en fonction de la concentration en zirconium
  - détermination du volume d'activation  $\Delta V$  pour l'autodiffusion du plutonium.  $\Delta V$  doit être nul pour la concentration en zirconium annulant la pente du liquidus (le point de fusion de la solution solide Pu-Zr croît de façon monotone avec la teneur en zirconium).
- \* Autodiffusion systématique dans les métaux et phases allotropiques à pente de liquidus négative (Ga, Bi, Sb, Ge, Si, Ce) en particulier du cérium qui est aussi cubique centré et qui présente de grandes analogies avec le plutonium.
- \* Détermination du liquidus de l'uranium  $\gamma$  afin de s'assurer que les anomalies décelées par BEYELER sur cette phase [40] ne sont pas dues à une forme particulière de ce liquidus.
- \* Autoirradiation à très basses températures du plutonium  $\epsilon$  ; ce qui nécessite le maintien à l'état métastable de cette phase à ces températures. Si ceci est possible et que l'échantillon est à gros grains on pourra aussi faire l'étude de la canalisation des particules  $\alpha$  le long des rangées denses : celle-ci doit être assez faible si des atomes sont en position interstitielle.
- \* Mesure simultanée de la longueur et du paramètre, (c'est à dire comparaison de la teneur en lacunes et en interstitiels en équilibre à une température T), pour les phases moins denses que leur liquide et sur tous les cubiques centrés "anormaux" du point de vue diffusion. Il ne semble pas impossible d'envisager de faire ces mesures sous pression gazeuse, c'est à dire d'étudier l'évolution en fonction de la pression de la concentration en défauts ponctuels à la température de fusion  $T_f(P)$ .

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Tableau

- I Analyse chimique, spectrographique et isotopique du plutonium utilisé
- II Volume d'activation pour l'autodiffusion du plutonium en phase  $\epsilon$
- III Facteur de fréquence et fonctions thermodynamiques pour l'autodiffusion du plutonium  $\epsilon$  (en supposant un mécanisme lacunaire)
- IV Variation avec la pression de l'enthalpie d'activation
- V Températures de DEBYE des diverses phases du plutonium ; détermination à partir des constantes élastiques.
- VI Températures de DEBYE des diverses phases du plutonium ; détermination à partir de la loi de LINDEMANN.
- VII Constante de GRÜNEISEN de divers métaux normaux.
- VIII Constante de GRÜNEISEN des diverses phases du plutonium.

Figure

- 1 Diagramme de phases du plutonium
- 2 Texture apparaissant après changement de phase  $\epsilon \rightarrow \alpha$  sous contrainte anisotrope.
- 3 a) Vue d'ensemble de la boîte à gants  
b) Chambres de compression
  - au premier plan : chambre annulaire
  - en position de travail : chambre "piston-cylindre" avec sa boucle de refroidissement.

- 4 Schéma de la chambre de compression type "piston-cylindre"
- 5 Microfour pour études aux hautes pressions : diffusion (a) et analyse thermique différentielle (b) .
- 6 Enclume annulaire ; vue détaillée.
- 7 Dispositif d'alimentation du four et de régulation de température
- 8 a) Analyse thermique à pression nulle  
b) Analyse thermique sous 95 tonnes (15 Kbars)
- 9 Etalonnage de la chambre "piston-cylindre" au voisinage de 500 °C à l'aide de la transition  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$
- 10 Régulation de température par asservissement (unité de contrôle C. A. T. ). Effet des actions proportionnelle, intégrale, et dérivée, sur une modification du point de consigne.
- 11 Aspect micrographique du plutonium brut de coulée.
- 12 Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des grains de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sous 42 Kbars.  
a) 60 °C/s ; b) 60 °C/mn ; c) 15 °C/mn ;  
d) 7 °C/mn ; e) 4 °C/mn.
- 13 Intense polygonisation des grains de changement de phase sous 15 Kbars (vitesse 1 °C/s)
- 14 Grains de recristallisation primaire après changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  à vitesse très lente sous 15 Kbars.
- 15 Diagramme de LAUE en retour d'un "gros grain" de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$
- 16 Effet de la durée de recuit sur la croissance exagérée des grains de plutonium en phase  $\alpha$  sous 42 Kbars  
a) 2 h à 350 °C ; b) 78 h à 305 °C ; c) 28 h à 350 °C
- 17 a) échantillon d'uranium à très gros grains avant compression  
b) le même échantillon après compression dans le sodium.  
c) le même échantillon après compression dans la pyrophyllite.

- 18 Test d'hydrostaticité de la chambre "piston-cylindre" : les grains de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  ( $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ , 15 Kbars) n'ont pas d'orientation préférentielle.
- 19 Cycle pression-température et température-temps lors des recuits de diffusion sous pression.
- 20 Courbes concentration-pénétration en coordonnées gauSSo-arithmétiques sous 0 ; 2, 7 ; 8, 8 et 11, 3 Kbars.
- 21 Autodiffusion sous pression du plutonium  $\epsilon$ . Les intersections des isothermes avec la droite isodiffusion  $D = 7.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ont lieu aux pressions pour lesquelles s'effectue la fusion aux températures correspondantes.
- 22 Autodiffusion du plutonium en phase  $\epsilon$  sous pression normale.
- 23 Loi de VAN LIEMPT  $\Delta H = 34 T_f$
- 24 Loi de GIBBS
- 25 Compressibilité du plutonium  $\epsilon$
- 26 Corrélation fusion-diffusion pour le plutonium  $\epsilon$ .  
La pente de la droite conduit à  $\Delta H (P) \simeq 17, 2 T_f (P)$ .
- 27 Chambre de précision pour diagrammes de LAUE.
- 28 Porte-échantillon étanche pour études aux rayons X.
- 29 Coefficients de dilatation sous pression des diverses phases du plutonium.
- 30 Facteur correctif permettant de passer des distances mesurées à l'ambiante aux distances correspondantes dans les conditions de recuit (P et T)
- 31 Courbe  $H = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour le plutonium ; exemple de détermination des caractéristiques de fusion de la phase  $\alpha$ .
- 32 Comparaison des valeurs calculées du volume d'activation avec ses valeurs expérimentales.
- 33 Variation du coefficient d'autodiffusion en fonction du rapport  $\frac{T_f}{T}$  pour différents éléments.

**TABLEAU I**  
**ANALYSE CHIMIQUE, SPECTROGRAPHIQUE ET ISOTOPIQUE DU PLUTONIUM UTILISE**

ion	Teneur en impuretés (x 10 <sup>6</sup> )																			iso
	Σ*	C	O	Ag	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	
ion	320 (a)	127	550	1	20	<0,5	50	<10	10	<10	80	25	15	<10	15	12	20	≤5	50	99,0
ion	280 (b)	85	490	1	<10	<0,5	<60	<7,5	8	<10	≤50	<20	<4	<25	<10	<9	10	<5	<50	89,5
	320 (c)	?	?	<1	<10	<0,5	60	<5	<10	<10	<50	<20	<10	<20	30	<10	30	<5	50	i
ments s	650	?	?	5	<20	10	<100	<5	100	100	/	50	<10	10	100	5	10	10	≤100	i

\*Impuretés métalliques uniquement

(a) Plutonium pauvre en isotope 240

(b) Plutonium riche en isotope 240

(c) Dosage moyen d'un couple après traitement de diffusion

TABLEAU II  
VOLUME D'ACTIVATION POUR L'AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM EN PHASE  $\epsilon$

T °K	P Kbars	D non corrigé cm <sup>2</sup> /s x 10 <sup>7</sup>	D corrigé cm <sup>2</sup> /s x 10 <sup>7</sup>	t <sub>s</sub>	- RT $\frac{\partial \text{Log D}}{\partial P_{\text{cm}^3}}$	$\Delta V_c^*$ cm <sup>3</sup>	$\frac{\Delta V}{V}$ %
788	0	1,66 ± 0,37	1,87 ± 0,42	13305 ± 45	- 4,12	- 0,62	- 32,9
	8,1 ± 0,2	2,98 ± 0,44	3,22 ± 0,48	15720 ± 60			
811	0	2,15 ± 0,47	2,43 ± 0,53	7320 ± 120	- 4,44	- 0,63	- 35
	6,9	3,55 ± 0,46	3,87 ± 0,50	6120 ± 60			
	13,8	5,53 ± 0,47	5,90 ± 0,51	7560 ± 40			
823	0	2,54 ± 0,40	2,88 ± 0,45	10222 ± 70	- 4,29	- 0,67	- 34,7
	2,7	3,14 ± 0,44	3,50 ± 0,49	11972 ± 25			
	8,8	4,50 ± 0,50	4,87 ± 0,54	12540 ± 30			
	11,8	5,50 ± 0,47	5,90 ± 0,50	7520 ± 20			
849	0	3,40 ± 0,48	3,85 ± 0,54	8412 ± 25	- 4,04	- 0,70	- 33
	1,8	3,85 ± 0,41	4,32 ± 0,46	7480 ± 30			
	7	5,14 ± 0,35	5,62 ± 0,40	7324 ± 40			

\*  $\Delta V_c = - RT \chi_T \left( \frac{2}{3} - r_r \right)$ ; cf. Fig. 25 pour les valeurs de  $\chi_T$ .

TABLEAU III

FACTEUR DE FREQUENCE ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES POUR L'AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM  $\epsilon$  (EN SUPPOSANT UN MECANISME LACUNAIRE)

	$\Delta H (0)$ cal/mole	$D_0$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$\Delta S$ cal/mole. $^\circ\text{C}$	$\Delta G$ cal/mole
DUPUY [1]	$18.500^{+2000}$ $- 3000$	$2.10^{-2}$ $3.10^{-3} \ll 9.10^{-2}$	$5 \pm 3$	$14.500 \pm 5000$ à $T = 800^\circ\text{K}$
nos résultats	$15.700 \pm 1000$	$3.10^{-3}$ $2.10^{-3} \ll 6.10^{-3}$	$1,4 \pm 1$	$14.500 \pm 1000$ à $T = 800^\circ\text{K}$

TABLEAU IV

VARIATION AVEC LA PRESSION DE L'ENTHALPIE D'ACTIVATION  
POUR L'AUTODIFFUSION DU PLUTONIUM  $\epsilon$

P Kbars	T <sub>f</sub> (P) °K	$\Delta H$ cal/mole "expérimentale"	$\Delta H$ cal/mole "calculée"
3	892	15 300	15 400
7	869	14 950	14 950
10	847	14 600	14 600
13	833	14 300	14 300

TABLEAU V  
TEMPERATURE DE DEBYE DES DIVERSES PHASES DU PLUTONIUM ;  
DETERMINATION A PARTIR DES CONSTANTES ELASTIQUES.

Phase	T °K	V cm <sup>3</sup>	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	E N/m <sup>2</sup> x 10 <sup>-10</sup>	$\mu$ N/m <sup>2</sup> x 10 <sup>-10</sup>	$\sigma$	$\chi$ bar <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>	C <sub>1</sub> m/s	C <sub>t</sub> m/s	$\theta_D$ °K	Auteurs
$\alpha$	Ambiante	12,058	19,82	9,824	4,08	0,199	1,839	2370±7	1453	175	[82]
$\alpha$	294,5	12,390	19,3	8,75	3,45	0,268	1,47	2740	1392	168	[81]
$\beta$	423	13,424	17,81	3,97	1,42	0,397	1,56	2158	886	106	[81]
$\gamma$	503	13,932	17,15	3,57	1,33	0,379	1,83	2075	839	100	[81]
$\delta^*$	Ambiante	15,122	15,8	3,72	1,48	0,257	3,92	1695	967	109	[69]
$\epsilon$	758	14,374	16,51	1,115	4,65	0,2±0,02	16,5	865	530	60	[35]

\*Phase stabilisée à la température ordinaire par l'aluminium.

TABLEAU VI

TEMPERATURE DE DEBYE DES DIVERSES PHASES DU PLUTONIUM ;

DETERMINATION A PARTIR DE LA LOI DE

LINDEMANN

Phase	T °K	V cm <sup>3</sup>	T <sub>f</sub> <sup>*</sup> °K	v <sub>E</sub> s <sup>-1</sup> x 10 <sup>-12</sup>	v <sub>D</sub> s <sup>-1</sup> x 10 <sup>-12</sup>	θ <sub>D</sub> °K	θ <sub>D</sub> <sup>**</sup> °K
α	291	12,058	557	1,41	1,875	90	175 à 168
β	366	13,344	748	1,585	2,11	101	106
γ	508	13,933	804	1,615	2,15	103	100
δ	593	15,005	842	1,615	2,15	103	109
δ'	723	14,795	843	1,63	2,17	104	-
ε	753	14,374	912,5	1,703	2,265	109	60

\*Résultats de NELSON [71]

\*\*Rappel du tableau précédent (détermination de θ<sub>D</sub> à partir des propriétés élastiques).

TABLEAU VII  
 TEMPERATURE DE DEBYE DES DIFFERENTES PHASES DU PLUTONIUM ;  
 DETERMINATION A PARTIR DE LA LOI DE  
 CONSTANTE DE GRÜNEISEN DE DIVERS METAUX "NORMAUX"

Elément	V cm <sup>3</sup>	$\alpha$ °K <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>	Cv J/mole °K	$\chi$ bar <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>	$\Gamma_1^*$	Tf °K	$\frac{\partial T_f}{\partial P}$ °K/bar x 10 <sup>3</sup>	$\Gamma_2^*$
Li	12,9	190	24,3	8,7	1,17	452	3,3	0,77
Pb	17,81	88,2	26	2,37	2,54	600	6,6	2,65
Al	11,13	72	24,15	1,34	2,5	933	6,4	2,84
Na	23,93	187	28,36	15,4	1,02	371	7,8	1,03
Cu	7,02	53,4	24,43	0,72	2,13	1356	4,2	2,64
Ni	6,56	36	26,26	0,53	1,70	1705	3,7	2,42
Pt	9	26,5	25,92	0,36	2,56	2047	5	3,79

$$\Gamma_1^* = \frac{\alpha V}{\chi C_v} ; \quad \Gamma_2^* = \frac{1}{3} + \frac{1}{2\chi} \cdot \frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial p}$$

TABLEAU VIII  
 CONSTANTES DE GRÜNEISEN DES DIVERSES PHASES DU PLUTONIUM

Phase	T °K	$\alpha$ °K <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>	V cm <sup>3</sup>	$\chi$ bar <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>	C <sub>p</sub> cal/ mole °K	C <sub>v</sub> cal/ mole °K	$\Gamma$	C <sub>e</sub> <sup>‡</sup> cal/ mole °K	$\frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial P}$ bar <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup>	$\Gamma_r$
$\alpha$	291	168	12,058	1,839	7,6	6,32	4,18	0,32	>0	>0
$\beta$	366	126	13,344	1,56	8,21	7,09	3,63	1,09	>0	>0
$\gamma$	508	104	13,933	1,83	8,69	7,69	2,47	1,69	>0	>0
$\delta$	593	-25,8	15,005	3,92	9	8,96	-0,264	2,96	<0	<0
$\delta'$	723	-174	14,862	9,33*	9	7,52	-1,57	1,52	<0	<0
$\epsilon$	850	109,5	14,532	19,4	8,4	7,64	0,257	0,65	-7**	0,15

\* A partir de nos résultats [35] et en prenant  $\sigma = 0,267$  comme en phase  $\delta$

\*\* Valeur expérimentale [12] et en bon accord avec l'équation de CLAPYRON

‡ En prenant  $C_r \simeq 6$  cal/mole °K car on est pour chaque phase dans un domaine de haute température.

## 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] B. SPRIET  
Thèse,PARIS,(1966).
- [6] M. DUPUY  
Thèse,PARIS,(1968) ; C. R. Acad. Sci., Paris,263, (1966), 35  
et Trans. of the Met. Soc. of AIME, 242, (1968), 1679.
- [7] Diffusion in Body Centred Cubic Metals, American society for  
Metals,(1965).
- [8] G. B. GIBBS  
Acta Met. 12, (1964),673.
- [9] O. D. SHERBY et M. SIMNAD  
Trans. A S M , 54,(1961), 227.
- [10] D. R. STEPHENS  
J. Phys. Chem. Solids, 24,(1963), 1197.

- [11] R. G. LIPTAI et R. J. FRIDDLE  
J. Less Common Metals, 10,(1966), 293.
- [12] M. RAPIN  
Thèse,PARIS,(1969).
- [13] B. SPRIET  
C. R. Acad. Sci. Paris 259, (1964), 3531.
- [14] R. B. FISHER  
Dow Chemical Co. R. F. P., 421, (1964).
- [15] R. G. LIPTAI, L. T. LLOYD et R. J. FRIDDLE  
J. Mat. Nucl., 17,(1965),333.
- [16] B. SPRIET  
Third International Conference on Plutonium,Londres (1965).
- [17] P. W. BRIDGMAN  
Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 81, (1952), 165.
- [18] F. BIRCH  
Rev. Sci. Instr., 10 (1939), 137.
- [19] F. P. BUNDY  
J. Appl. Phys., 32,(1961), 483.
- [20] F. R. BOYD et J. L. ENGLAND  
J. Geophys. Res., 65, (1960), 741.
- [21] B. SPRIET  
J. Mat. Nucl. 12, (1964), 94.

- [22] E. M. CRAMER et F. W. SCHONFELD  
Conf. Intern. Genève (1958), 15- P 528.
- [23] R. G. LIPTAI et R. J. FRIDDLE  
J. Mat. Nucl., 20,(1966), 48.
- [24] B. SPRIET  
J. Mat. Nucl., 15,(1965), 220.
- [25] L. IANNIELLO  
Trans. A. S. M. 57, (1964), 769.
- [26] P. A. BECK et P. R. SPERRY  
J. Appl. Phys., 21,(1950), 150.
- [27] D. CALAIS  
Thèse Paris (1960) et Rapport CEA n° 1734, (1961).
- [28] R. G. LIPTAI, L. T. LLOYD et R. J. FRIDDLE  
J. Mat. Nucl., 19, (1966), 173.
- [29] J. A. CORNET et B. SPRIET  
Mem. Sci. Rev. Met., 64,(1967), 467.
- [30] R. G. LIPTAI et R. J. FRIDDLE  
J. of Crystal Growth, 5,(1969), 216.
- [31] R. J. FRIDDLE, R. G. LIPTAI, L. T. LLOYD et M. D. ODIE  
Rapport R. F. P. 652 (Argonne National Laboratory), (1966).
- [32] A. E. TATE et G. R. EDWARDS  
dans "Thermodynamics", vol 2, SM 66/65, p. 105,  
International Atomic Energy Agency, Vienne (1966).
- [33] A. E. TATE et E. M. CRAMER  
Trans. AIME, 230,(1964), 639.

- [34] J. PHILIBERT et Y. ADDA  
dans "La diffusion" dans les Solides, vol 2, p. 811,  
Presses Universitaires de France, PARIS (1966).
- [35] J. A. CORNET et J. M. BOUCHET  
J. Mat. Nucl. 28,(1968),303.
- [36] N. H. NACHTRIEB, J. A. WEIL, E. CATALANO et A. W. LAWSON  
J. Chem. Phys. 20,(1952), 1189.
- [37] A. L. RUOFF  
dans "Physics of Solids at High pressures" (Edité par C. T. TOMIZUKA  
et R. M. EMRICK) p. 378. Academic Press, New York,(1965).
- [38] C. R. KOHLER et A. L. RUOFF  
J. Appl. Phys., 36, (1965), 2444.
- [39] R. A. HULTSCH et R. G. BARNES  
Phys. Rev., 125, (1962), 1832.
- [40] M. BEYELER.  
Thèse Paris (1968) et Rapport CEA - R. 3715.
- [41] C. ZENER  
"Imperfections in Nearly Perfect Crystals, p 28,  
John Willey et Sons (1952).
- [42] S. A. RICE et N. H. NACHTRIEB  
J. Chem. Phys. 31, (1959),135.
- [43] L. A. GIRIFALCO  
"Metallurgy at High Pressures and High Temperatures",  
p 260, Gordon and Breach Science, New York (1964).
- [44] G. V. KIDSON  
"Diffusion in Body Centered Cubic Metals", p 340, A. S. M., (1965).

- [45] G. B. FEDOROV et E. A. SMIRNOV  
Met. Metalloved Chist Metallov. 6, (1967), 181.
- [46] S. J. ROTHMANN et J. L. PETERSON  
"Diffusion in Body Centered Cubic Metals", p. 183, A. S. M., (1965).
- [47] E. HART  
Acta Met. 5, (1957), 597.
- [48] G. MARTIN, D. A. BLACKBURN et Y. ADDA  
Phys. Stat. Solidi, 23, (1967), 223.
- [49] Y. QUERE  
"Défauts Ponctuels dans les Métaux"  
(Collection des Monographies de Physique), p 13-41,  
Masson et Cie, Paris, (1967).
- [49'] C. REMY, M. DUPUY et D. CALAIS.  
J. Mat. Nucl., 34, (1970), 46.
- [50] L. W. BARR, J. N. MUNDY et F. A. SMITH  
Phil. Mag, 16, (1967), 1139.
- [51] J. M. TORRENS et M. GERL  
Phys. Met., 29A, (1969), 361.
- [52] R. A. JOHNSON  
Phys. Rev. 134, (1964), A. 1329.
- [53] W. H. ZACHARIASEN  
"The Metal Plutonium" p. 99, Chicago press, (1961).
- [54] J. D. ESHELBY  
Acta Met. 3, (1955), 487.

- [55] A. JAYARAMAN  
Phys. Rev., 137, (1965), A 179.
- [56] T.K. ENGEL  
"Reactor Fuels and Materials Development" MLM 1347,  
p. 22, Mound Laboratory, (1967).
- [57] B. SPRIET  
Mem. Scient. Rev. Met. 60, (1963), 531.
- [58] C.P. FLYNN  
J. Appl. Phys., 35, (1964), 1641.
- [59] D.B. Mc WHAN  
Thèse Berkeley UCRL 96-95, (1961)
- [60] R. PASCARD  
"Nouveau Traité de Chimie Minérale"  
(publié par P. PASCAL), p 524, Masson et Cie, Paris, (1962).
- [61] L.V. JONES, D. OPTE, W.G. ROHR et L.J. WITTENBERG  
Trans A. S. M., 55, (1962), 819.
- [62] J. JACQUEMIN  
Thèse, PARIS, (1970).
- [63] F. ANSELIN  
Communication personnelle, (1966).
- [64] C. KITTEL  
"Introduction to Solid State Physic", p. 153,  
John Willey et Sons, New York, (1956).
- [65] Lord RAYLEIGH  
"Theory of Sound", Macmillan, (1934).

- [66] F. A. LINDEMANN  
Phys. Z., 14,(1910), 609.
- [67] MEISSNER  
Handb. der exp. Phys. 11, (1965), 50.
- [68] G. M. POUND, W. R. BITTER et H. W. PAXTON  
Phil. Mag. 6, (1961), 473.
- [69] J. C. TAYLOR, R. G. LOASBY, D. J. DEAN et P. F. LINFORD  
Third International Conference on Plutonium, (1965).
- [70] P. SOLENTE  
Rapport CEA-R. 2735 (1965).
- [71] R. D. NELSON, T. K. BIERLEIN et F. E. BOWMAN  
Third International Conference on Plutonium, (1965).
- [72] A. J. ARDELL  
Acta Met., 11, (1963).
- [73] P. W. BRIGMAN  
"The Physics of High Pressure"  
p. 149, G. Bell and Sons, Londres, (1958).
- [74] J. H. O. VARLEY  
Proc. Roy. Soc., 237, (1956), 413.
- [75] M. B. WALDRON et coll.  
Conf. Intern. Genève, (1958), p 71.
- [76] P. COSTA  
J. Mat. Nucl., 2 (1960), 75.
- [77] C. ZENER  
"Imperfections in Nearly Perfect Crystals",  
p. 28, John Wiley, New York, (1952).

- [78] R. W. KEYES  
"Solids under Pressure"  
p. 80, Mc Graw Hill, New York, (1963).
- [79] R. H. DICKERSON, R. C. LOWELL et C. T. TOMIZUKA  
Phys. Rev. 137, (1965), 613.
- [80] S. A. RICE et N. H. NACHTRIEB  
J. Chem. Phys., 31, (1959), 135.
- [81] A. E. KAY et P. F. T. LINFORD  
Conf. metal. du plutonium ,Grenoble,(1960), P 14 .
- [82] B. HOCHEID  
Communication personnelle,(1966).

*Manuscrit reçu le 24 août 1970*

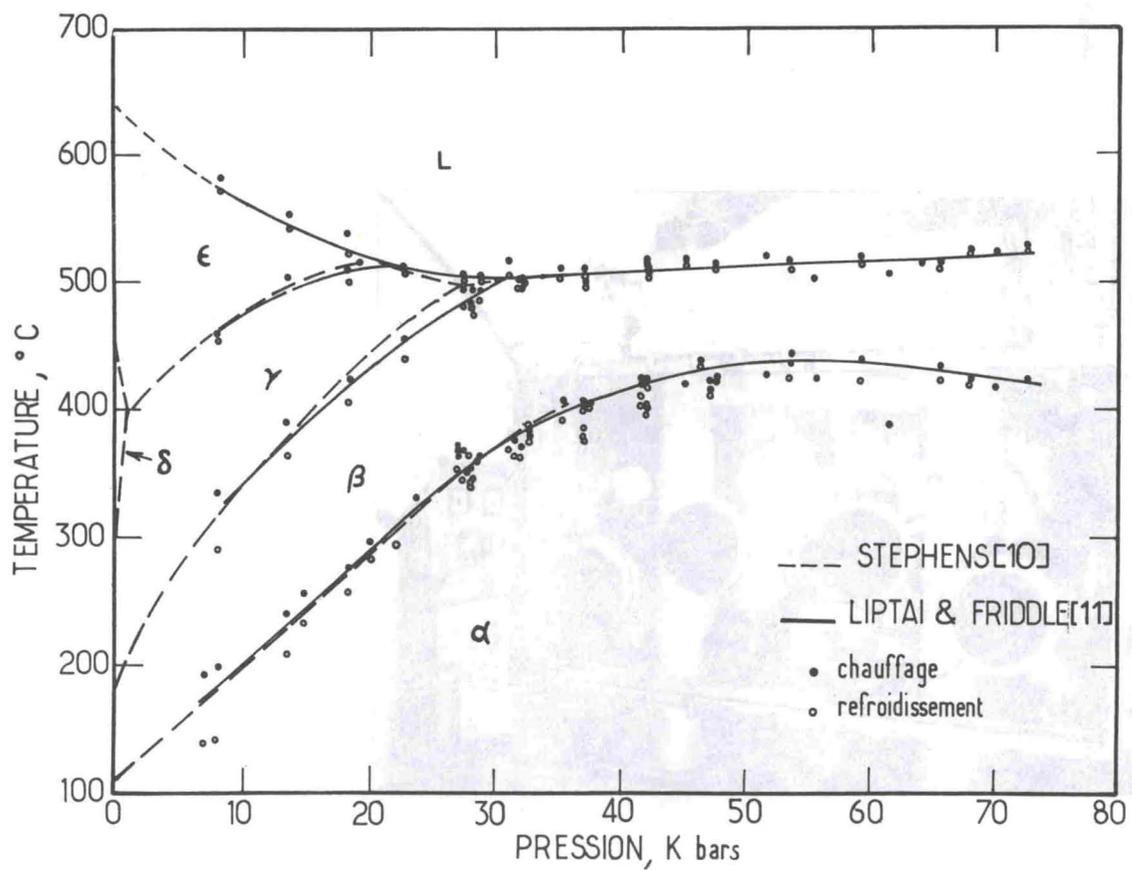


Figure1\_Diagramme de phases du plutonium

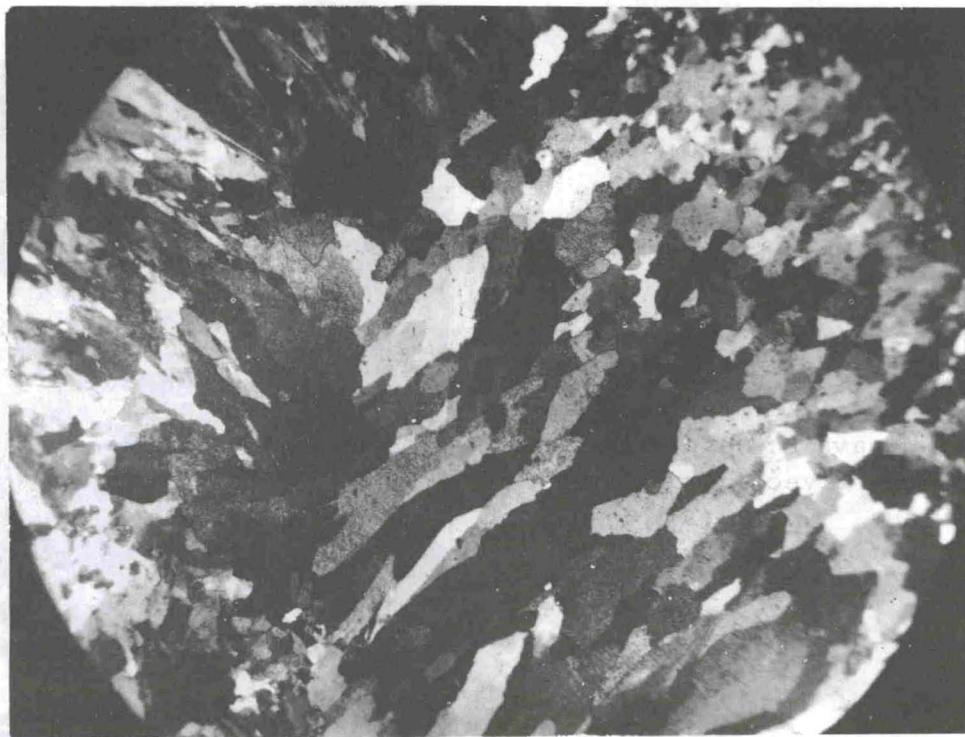


Fig. 2 - Texture apparaissant après changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sous contrainte anisotrope .  $40 \mu$

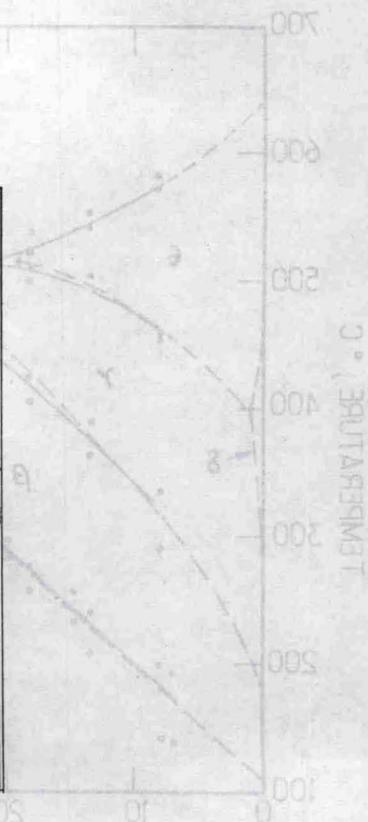
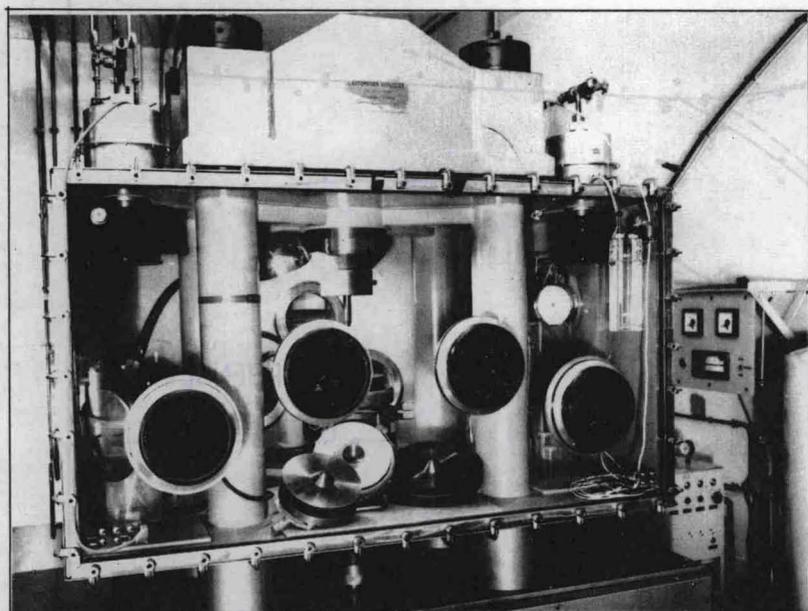


Figure 3a- Vue d'ensemble de la boîte à gants

Figure 3b- Chambres de compression

- au premier plan : chambre annulaire
- en position de travail : chambre "piston-cylindre" avec sa boucle de refroidissement

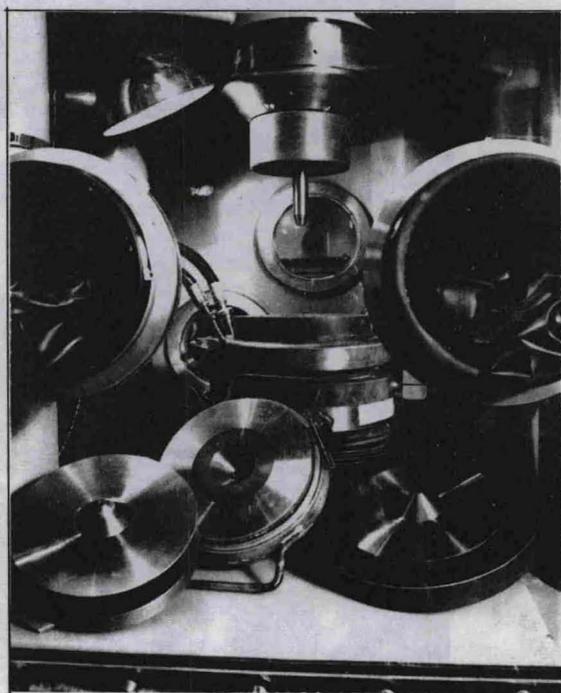


Fig 3 - Texture obtenue après clivage de phase à 40 k

- A - Plateau supérieur fixe
- B - Plateau inférieur mobile
- C - Matrice en acier MTC, 60RC et coeur en carbure de tungstène
- D - Enclume inférieure (sous tension)
- E - Piston supérieur (à la masse)
- F - Grain poussoir en carbure de tungstène
- G - Amenée de puissance, isolée de la matrice par dépôt d'alumine
- H - Canon isolant
- I - Vis d'assemblage
- J - Passage de thermocouples
- K - Enceinte de compression (cf. fig. 5a)

10 mm

 Carbure de tungstène

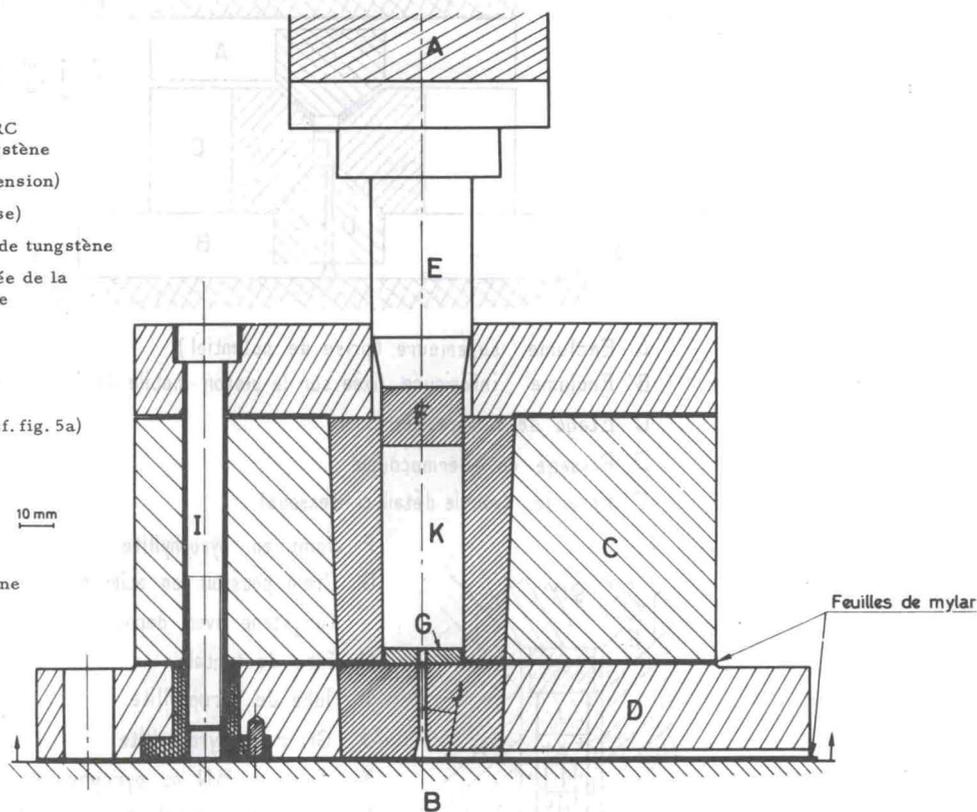


FIG.4 Schéma de la chambre de compression type "piston\_cylindre"

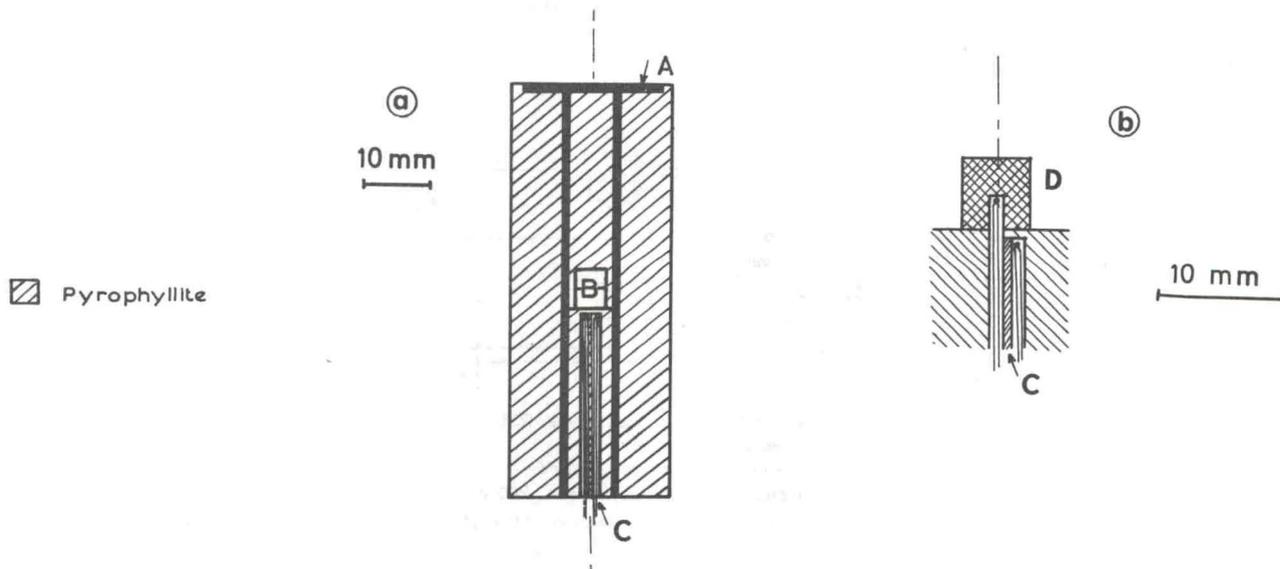
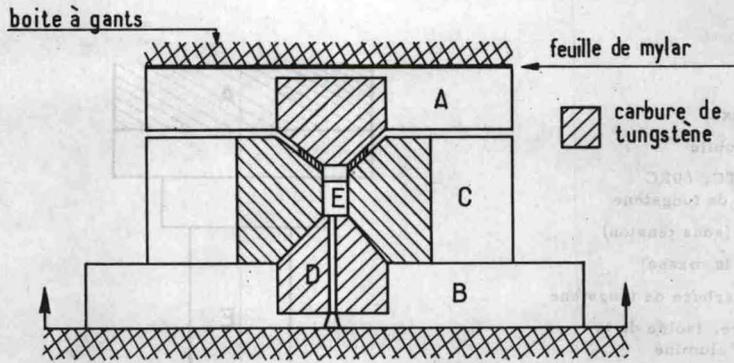
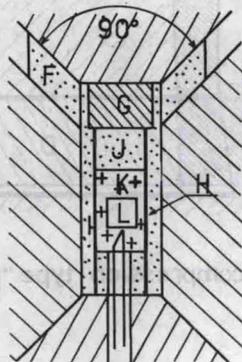


FIG.5. MICROFOUR POUR ETUDES AUX HAUTES PRESSIONS:  
DIFFUSION (a) ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (b)

- A - résistor en graphite (épaisseur 1 mm); B - couple de diffusion
- C - gaine bifilaire en alumine; D - échantillon pour A.T.D



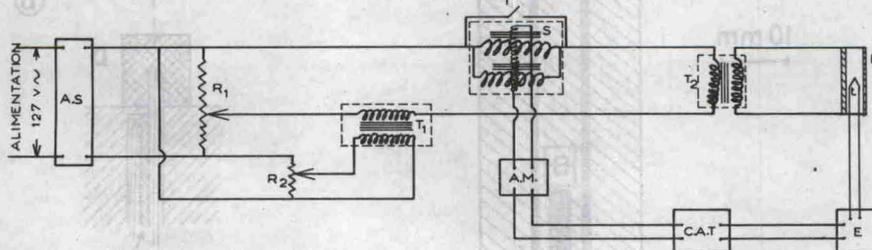
- A Enclume supérieure (prise de potentiel)
- B Enclume inférieure fixée sur le piston mobile de la presse
- C Etage de compression
- D Passage du thermocouple
- E Enceinte (voir le détail ci-dessous)



- 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 ou pyrophyllite
- L Echantillon enveloppé de tantale

Figure 6\_ Enclume annulaire, vue détaillée

FIG.7\_ Dispositif d'alimentation du four et de régulation de température



- AS \_Alimentation stabilisée type RSU 1000 (DRUSCH)
- R<sub>1</sub> \_Rhéotor principal
- R<sub>2</sub> \_Rhéotor à spires fines
- T<sub>1</sub> \_Transformateur abaisseur 200 VA. Rapport de transformation 25
- T<sub>2</sub> \_Transformateur abaisseur 5000 VA. Rapport de transformation 22
- S \_Self à saturation variable 2000 N (DRUSCH)
- A.M. \_Amplificateur magnétique type AM 200 (DRUSCH)
- C.A.T. \_Unité de contrôle type CAT 60 (LEEDS et NORTHROP)
- E \_Enregistreur minipoint avec point de consigne
- F \_Four de graphite
- T \_Thermocouple chromel alumel
- I \_Interrupteur de court-circuit de la régulation

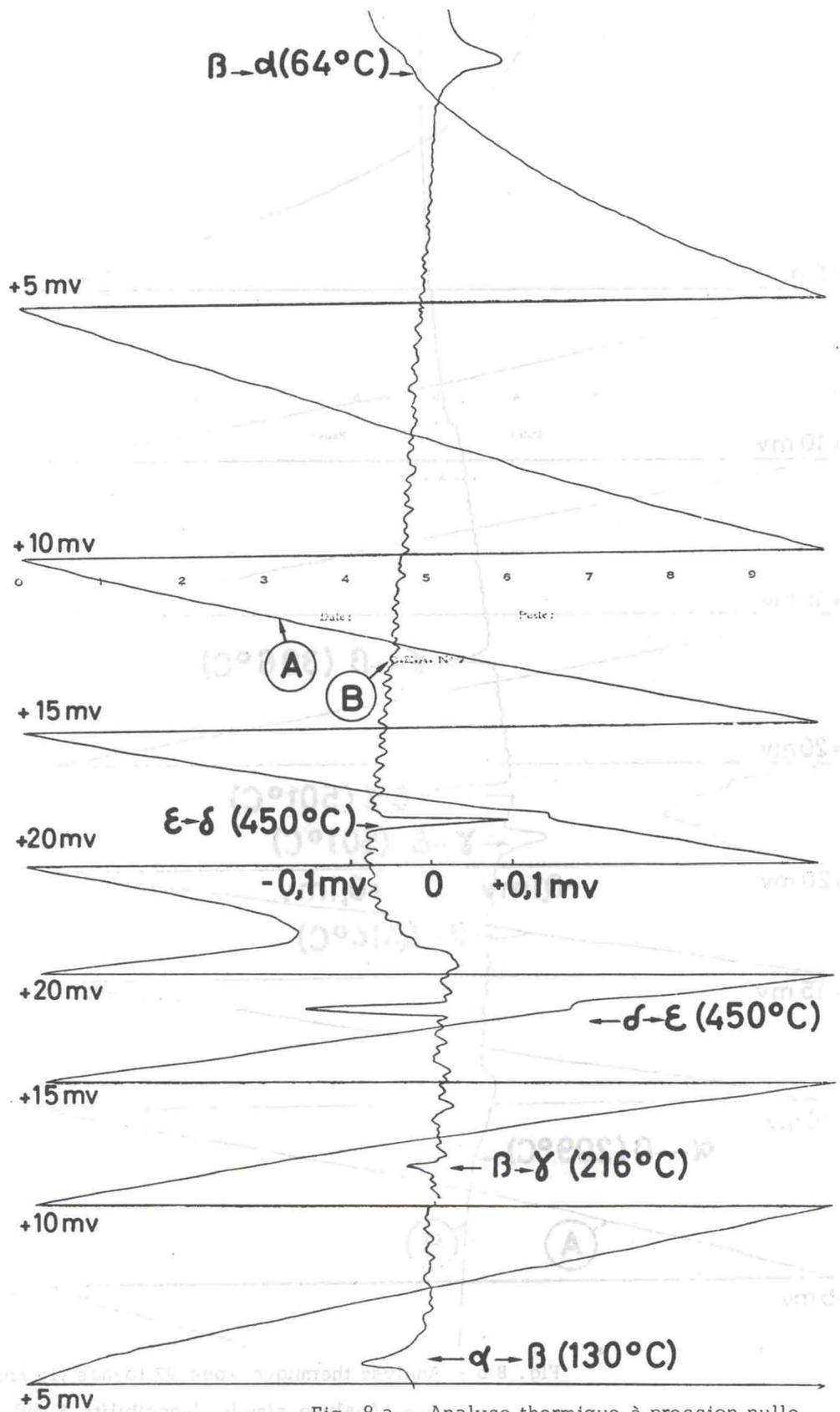


Fig. 8 a - Analyse thermique à pression nulle

A - Analyse simple (sensibilité 5 mV)

B - Analyse différentielle (sensibilité 1 mV)

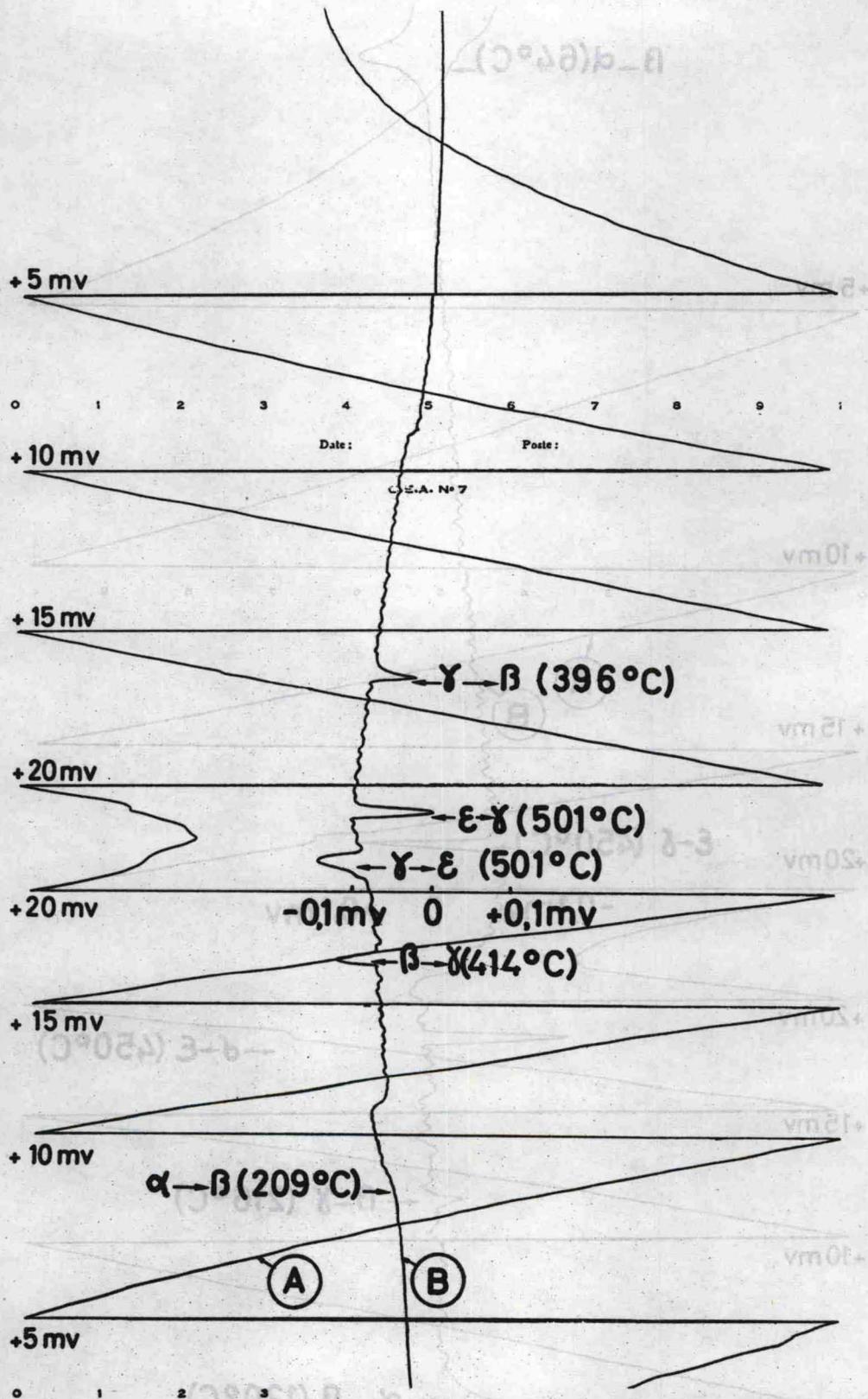


Fig. 8 b - Analyse thermique sous 97 tonnes (15 Kbars)

A - Analyse simple (sensibilité 5 mV)

B - Analyse différentielle (sensibilité 1 mV)

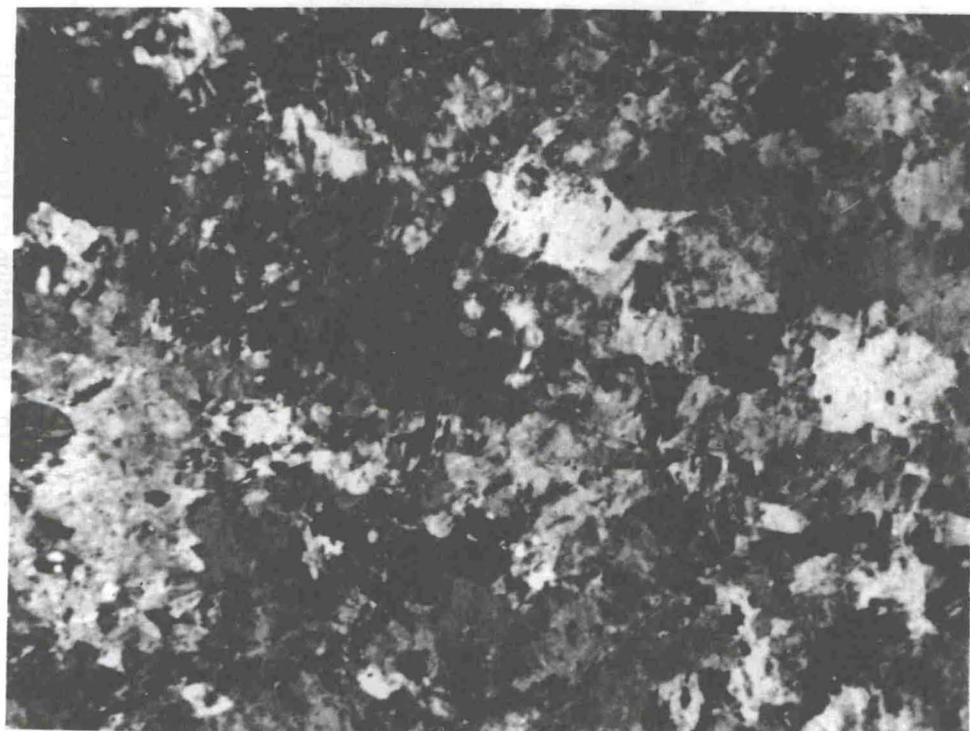
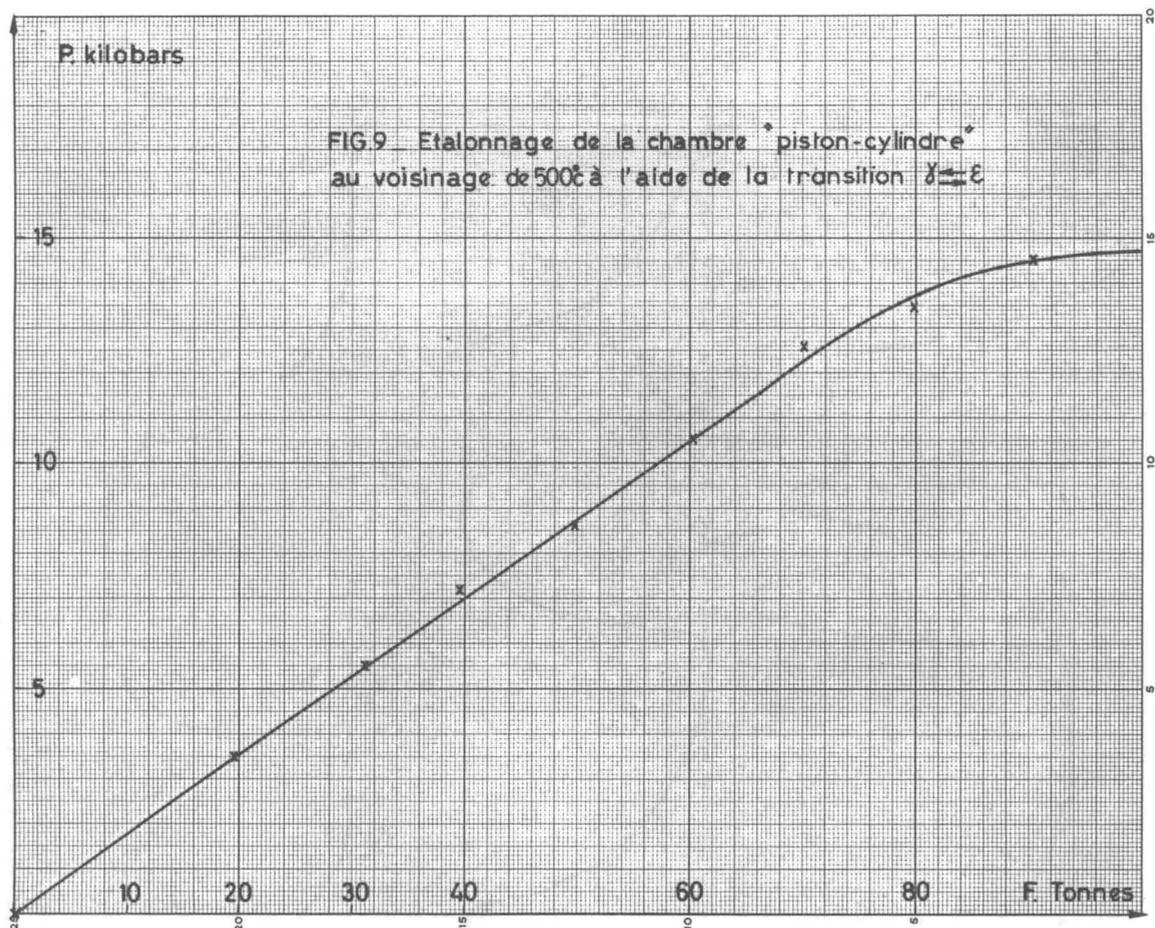


Fig. 11 - Aspect micrographique du plutonium brut de coulée .

La section moyenne des grains est de  $1000 \mu^2$ .  $\underline{30 \mu}$

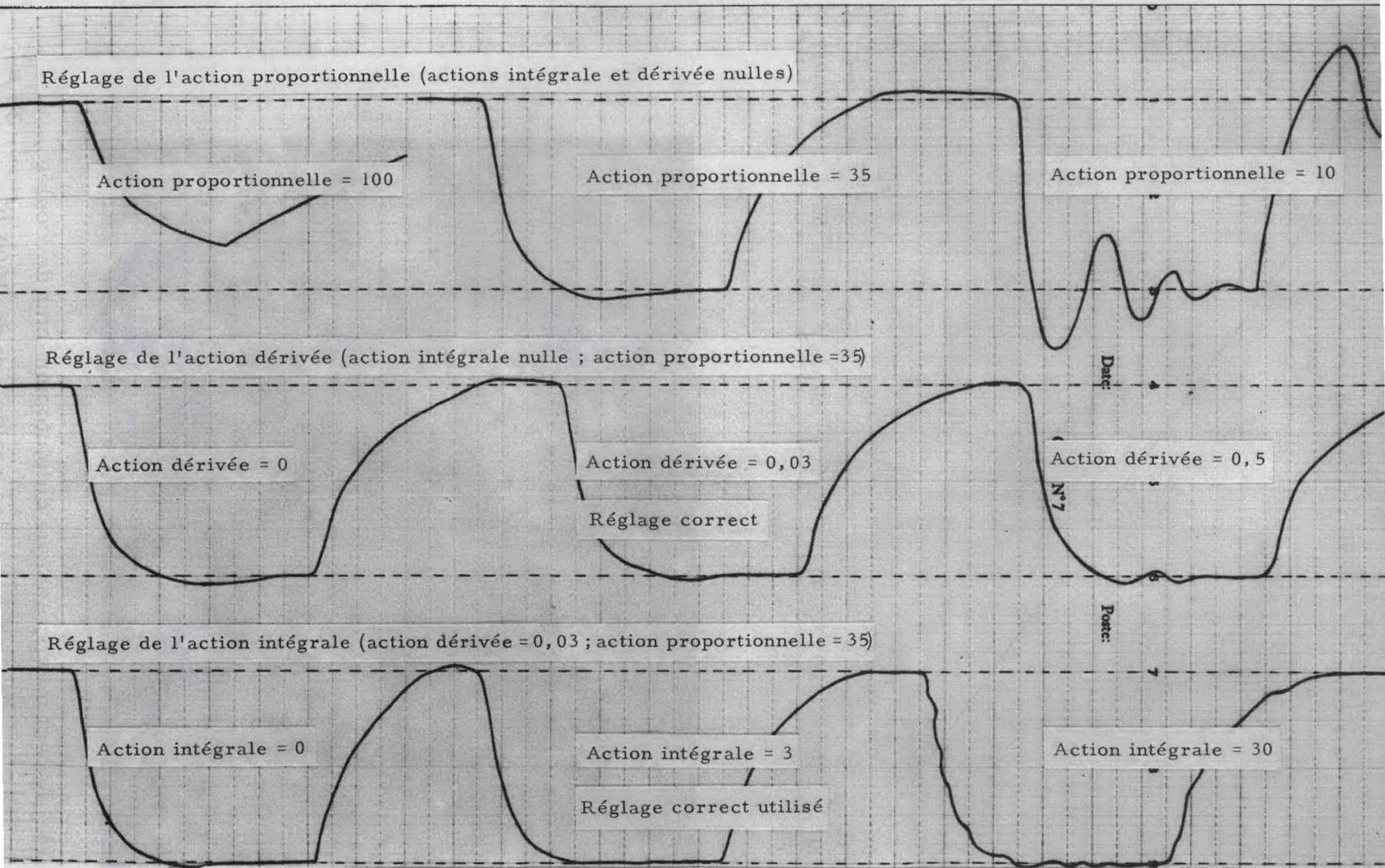
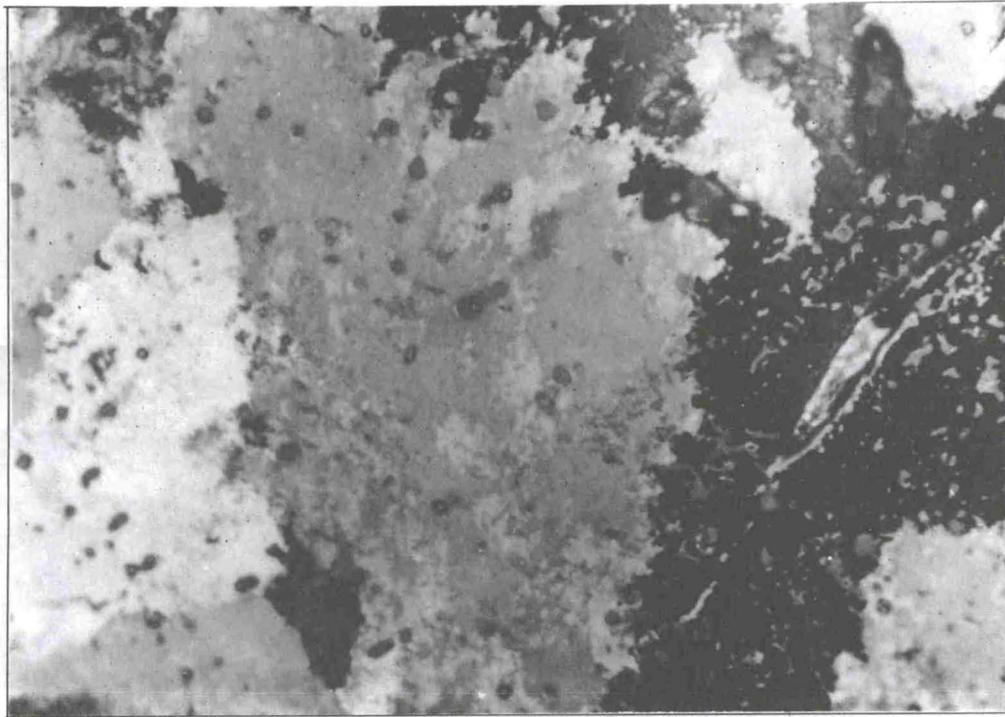


Fig. 10 - Régulation de température par asservissement (unité de contrôle C. A. T.).  
 Effet des actions proportionnelle , intégrale et dérivée sur une modification du point de consigne ( $I_1 \rightarrow I_2$  et  $I_2 \rightarrow I_1$ ).



a) Vitesse 60°C/s

25  $\mu$



b) Vitesse 60°C/mn

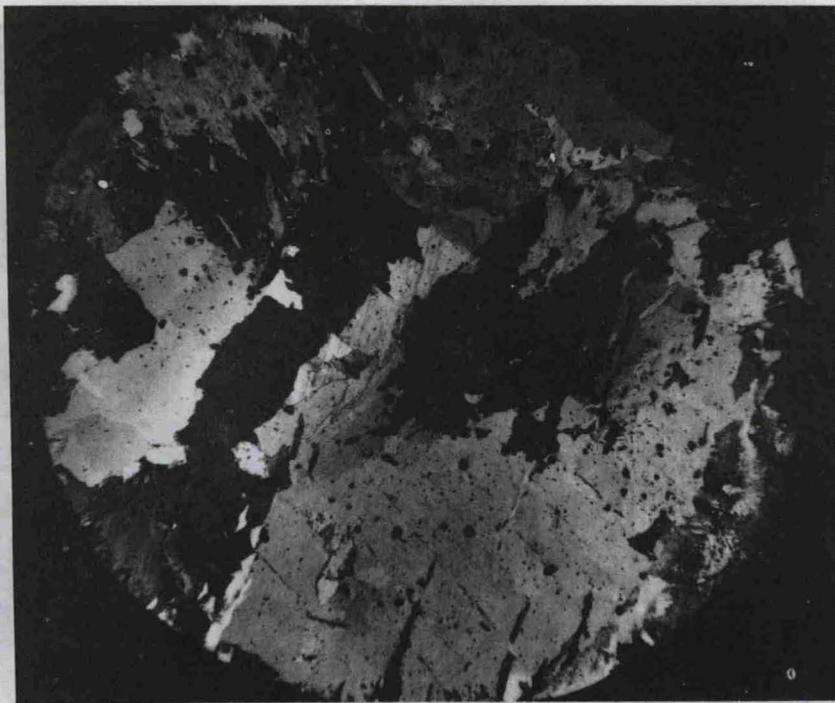
150  $\mu$

Fig. 12 - Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des grains de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sous 42 Kbars.



c) Vitesse 15°C/mn

170  $\mu$



d) Vitesse 7°C/mn

500  $\mu$

Fig. 12 (suite) - Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des grains de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sous 42 Kbars.



e) vitesse  $4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  .  $500\ \mu$

Fig. 12 (fin) - Effet de la vitesse de refroidissement sur la taille des grains de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  sous 42 Kbars.



Fig. 13 - Intense polygonisation des grains de changement de phase sous 15 Kbars (vitesse  $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) .  $500\ \mu$

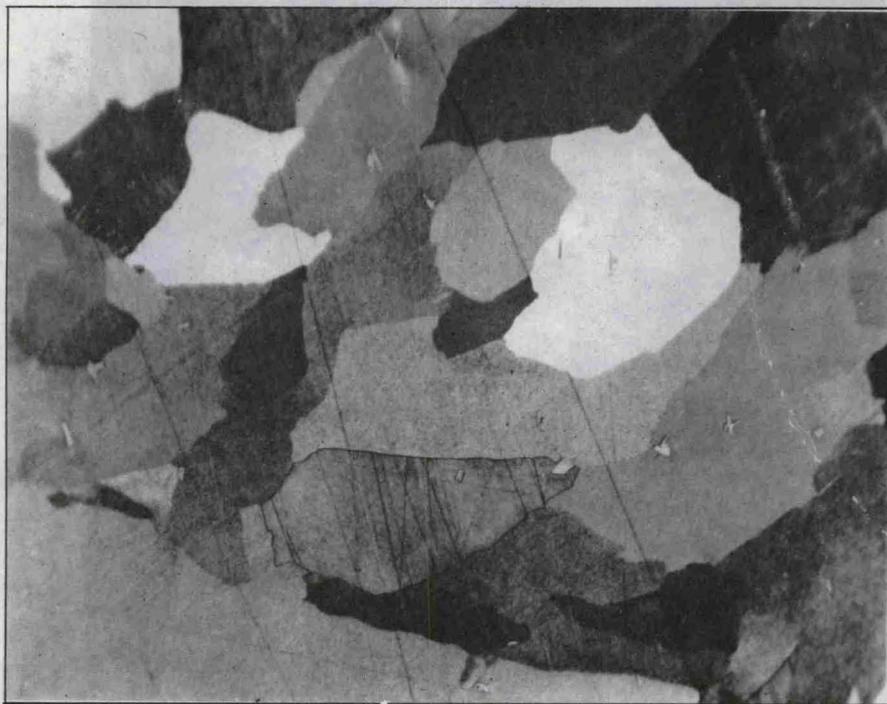


Fig. 14 - Grains de recristallisation primaire après un changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  à vitesse très lente sous 15 Kbars.

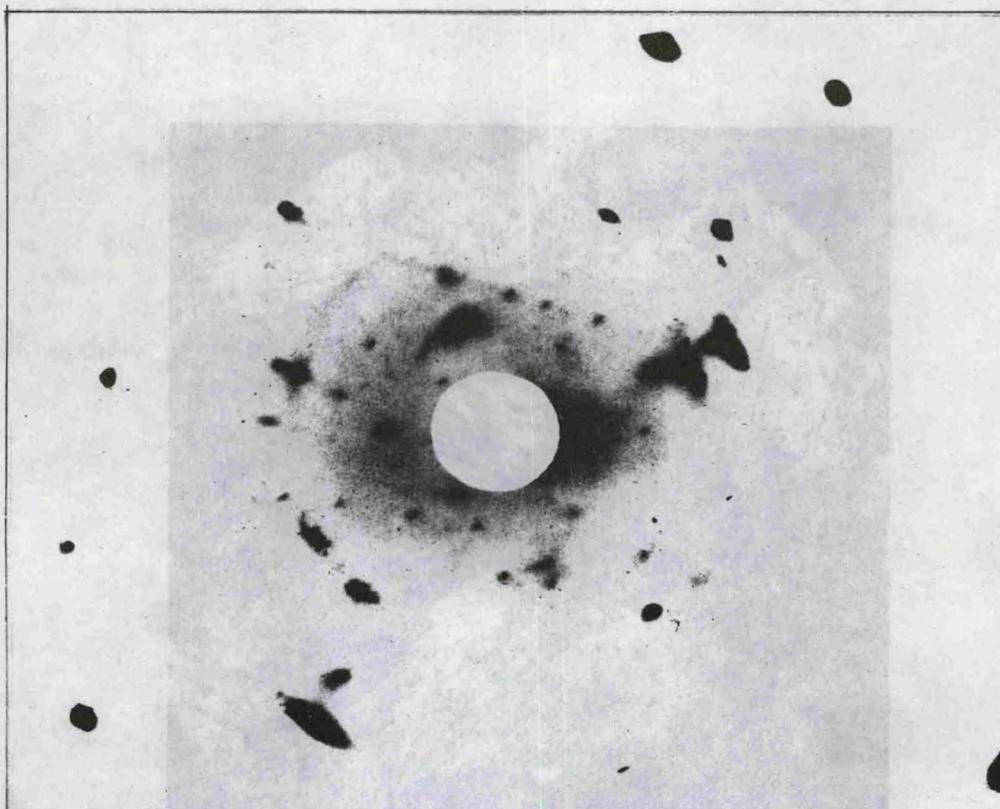
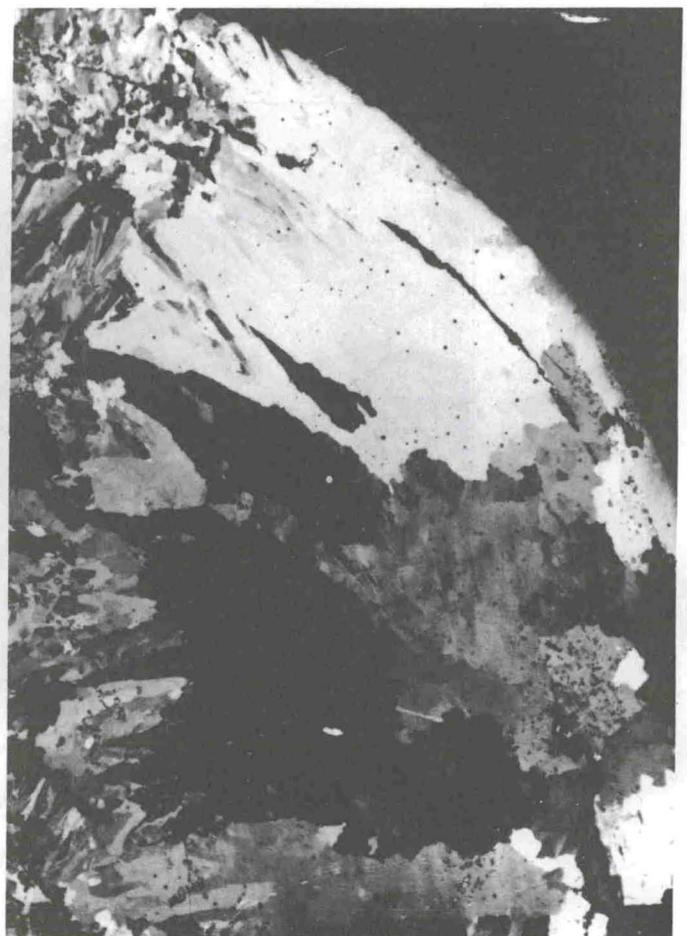


Fig. 15 - Diagramme de Laue en retour d'un "gros grain" de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$



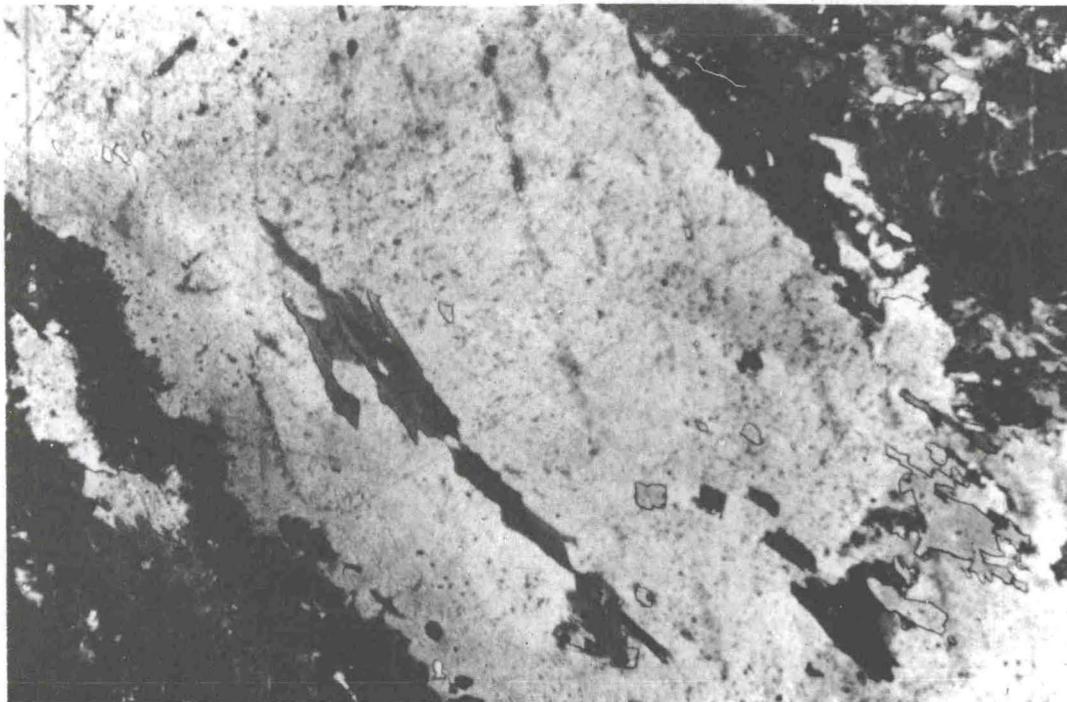
a) 2 h à 350°C sous 42 Kbars

130 μ



b) 78 h à 305°C sous 42 Kbars

170 μ



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

125 μ

Fig. 16 - Effet de la durée de recuit sur la croissance exagérée des grains de plutonium en phase  $\alpha$  sous 42 Kbars

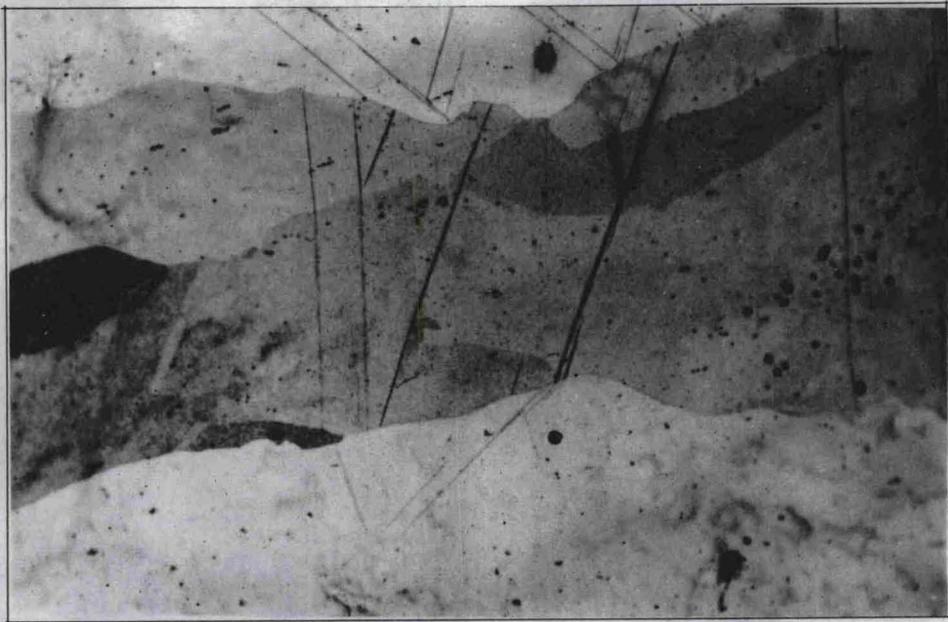


Fig. 17 a - Echantillon d'uranium à très gros grains  
avant compression .  $83 \mu$

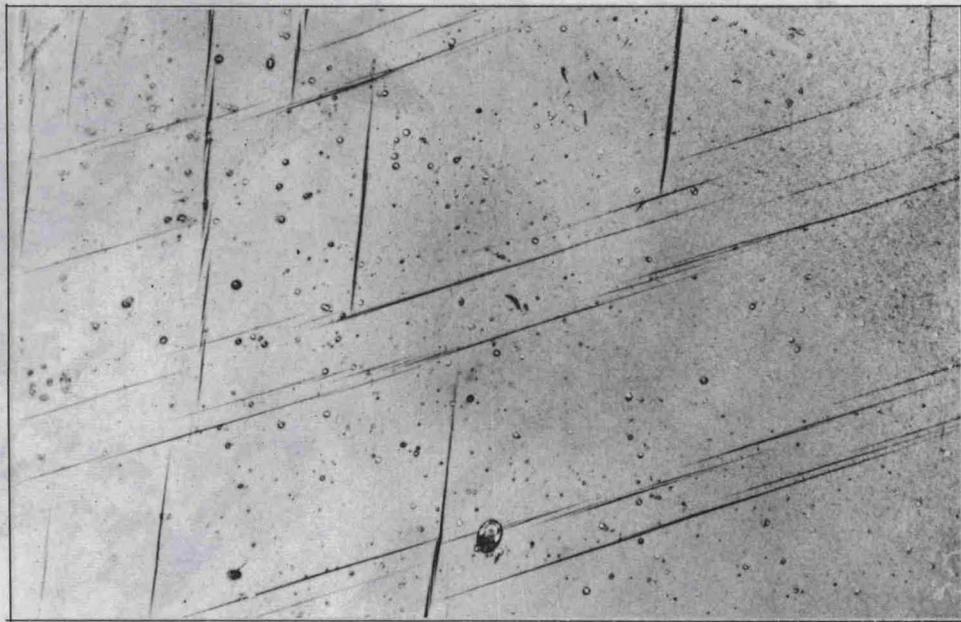


Fig. 17 b - Le même échantillon après compression dans  
le sodium .  $83 \mu$

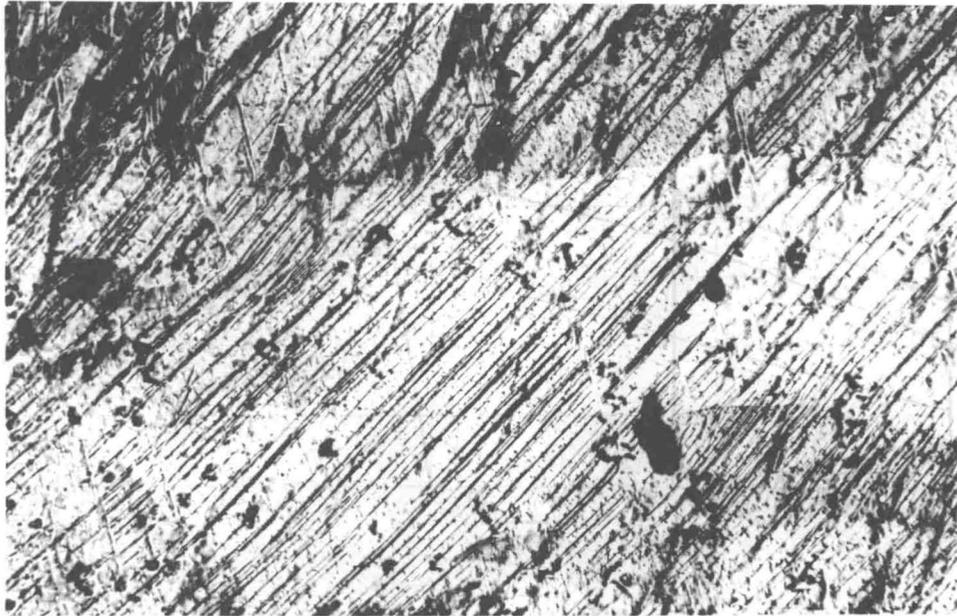


Fig. 17 c - Le même échantillon après compression dans la  
pyrophyllite  $83 \mu$

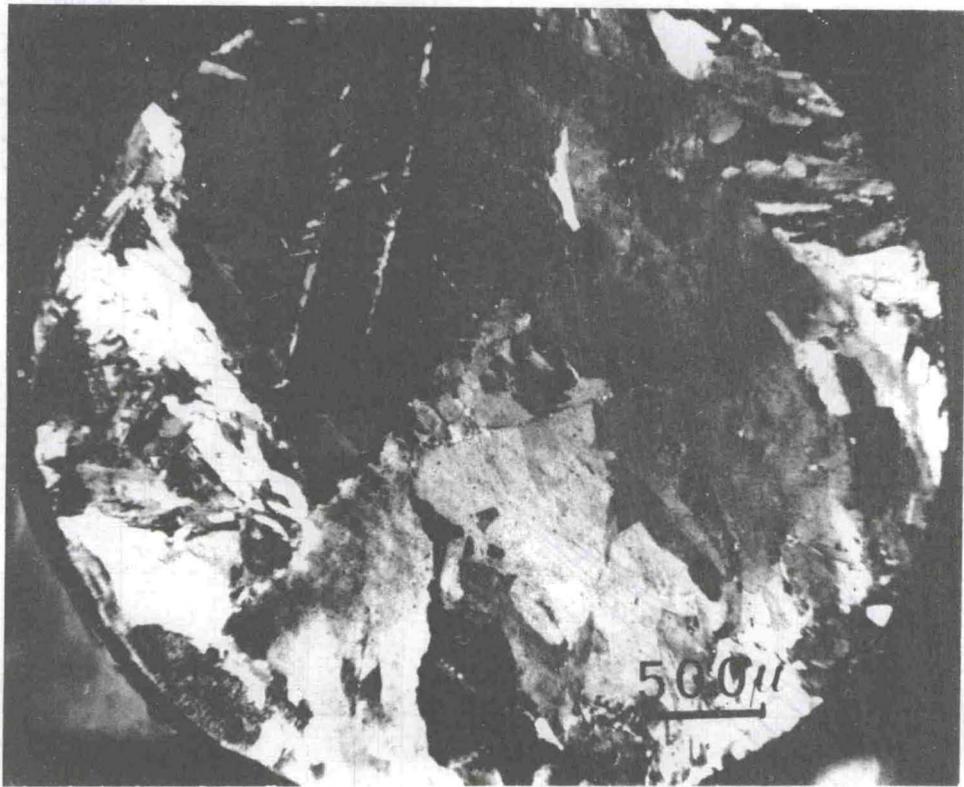


Fig. 18 - Test d'hydrostaticité de la chambre "piston-cylindre" :  
les grains de changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  ( $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ , 15 Kbars)  
n'ont pas d'orientation préférentielle.

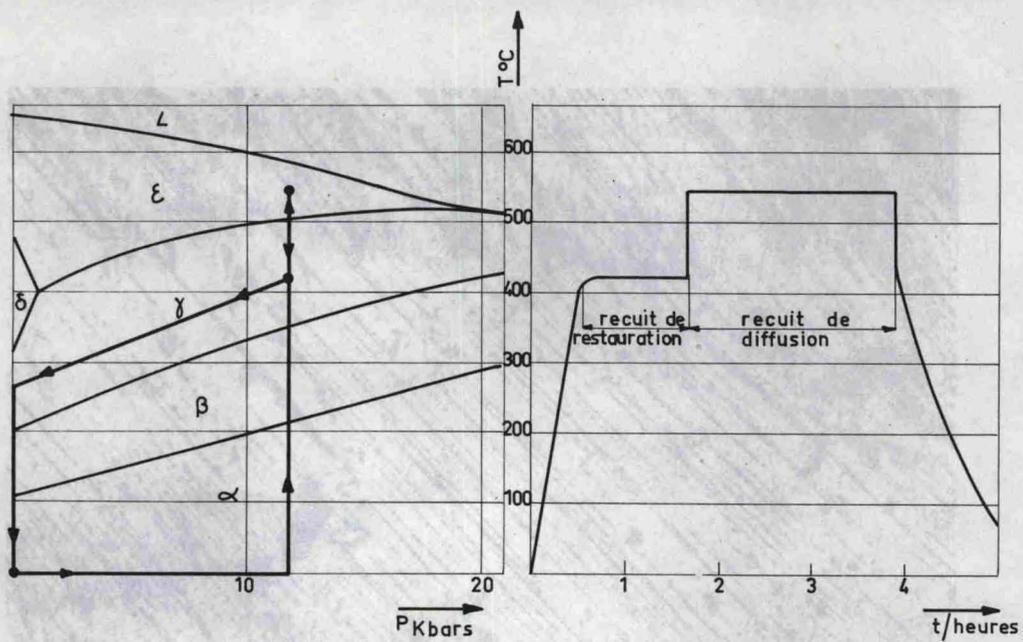
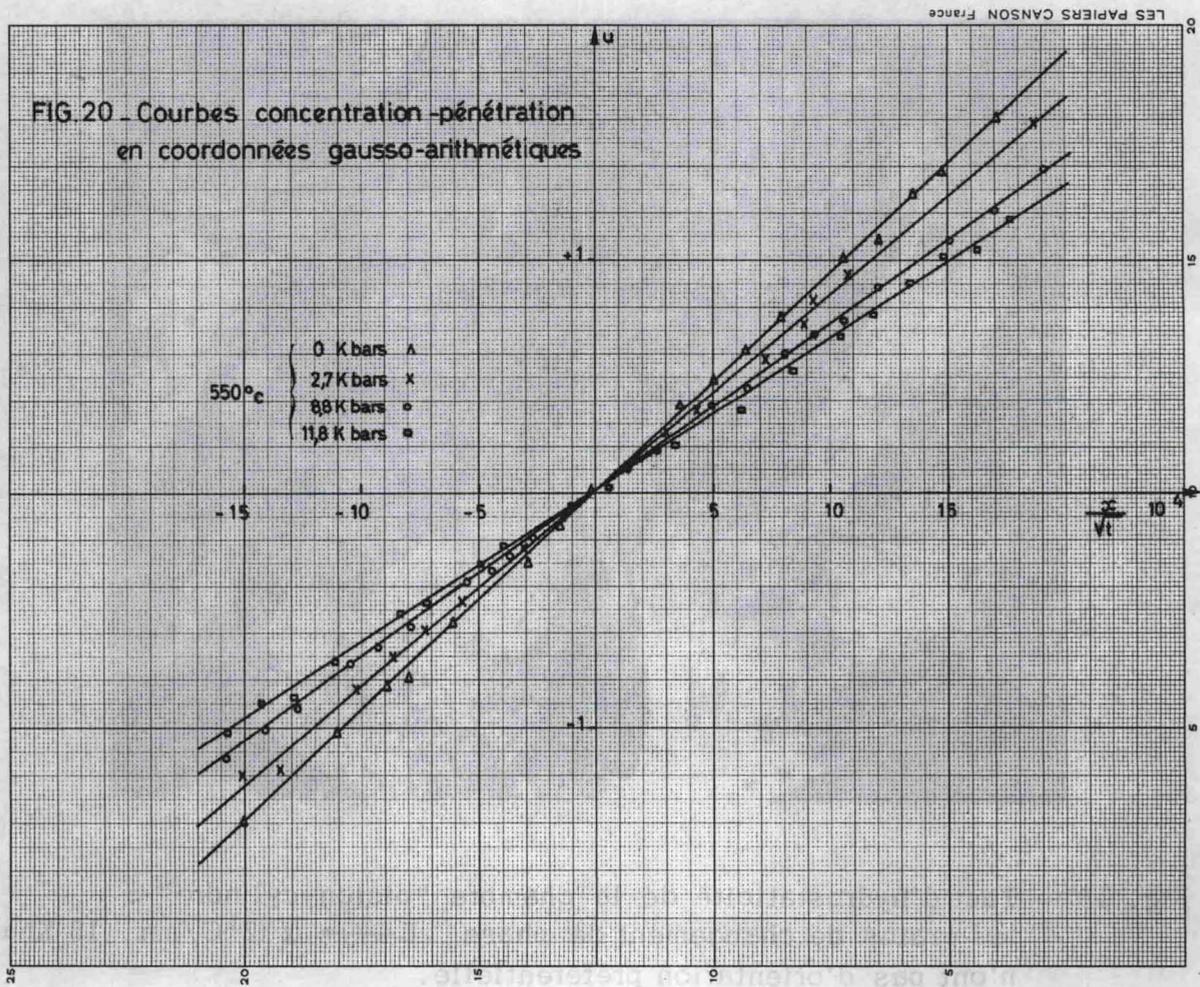


Fig 19 Cycles pression-température et température-temps lors des recuits de diffusion sous pression



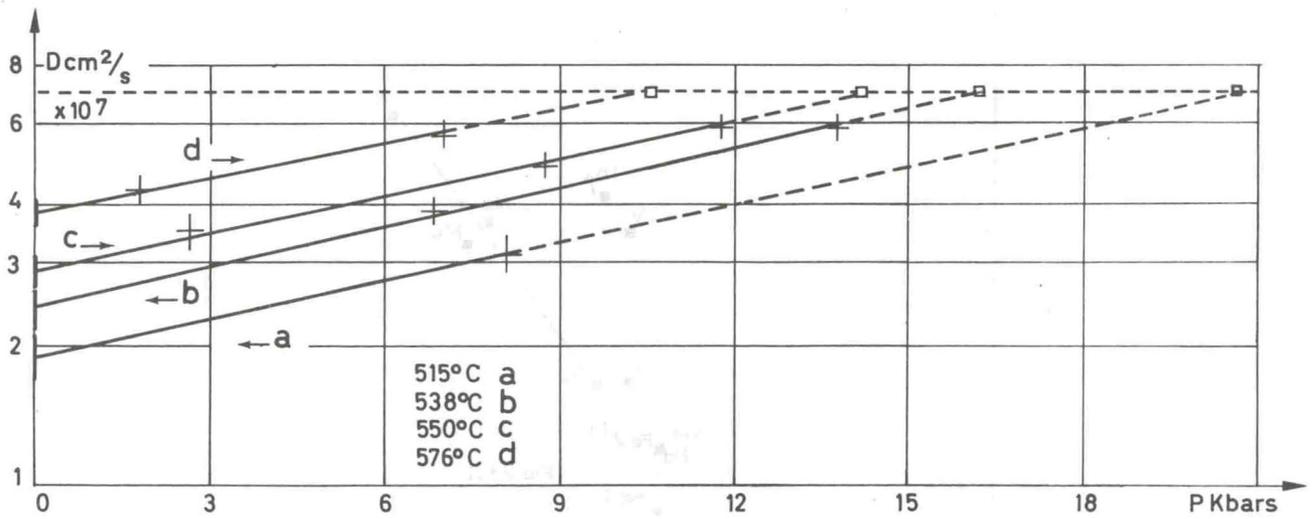
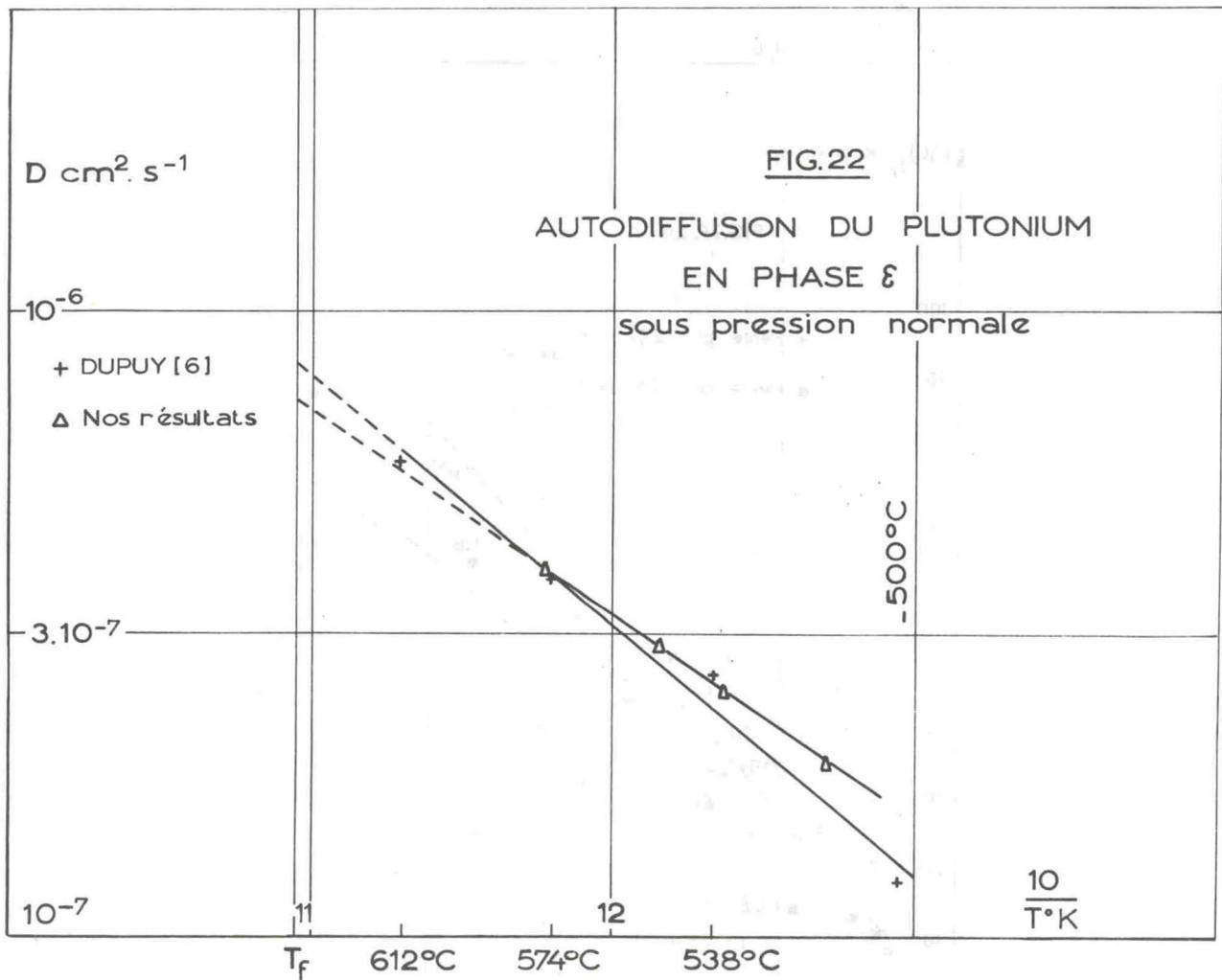
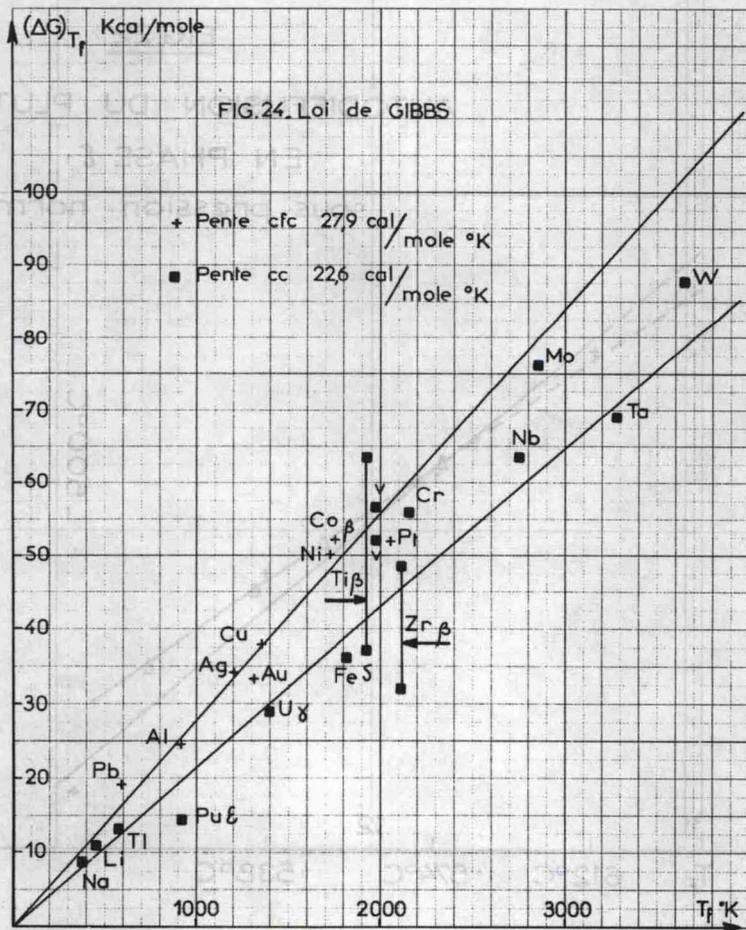
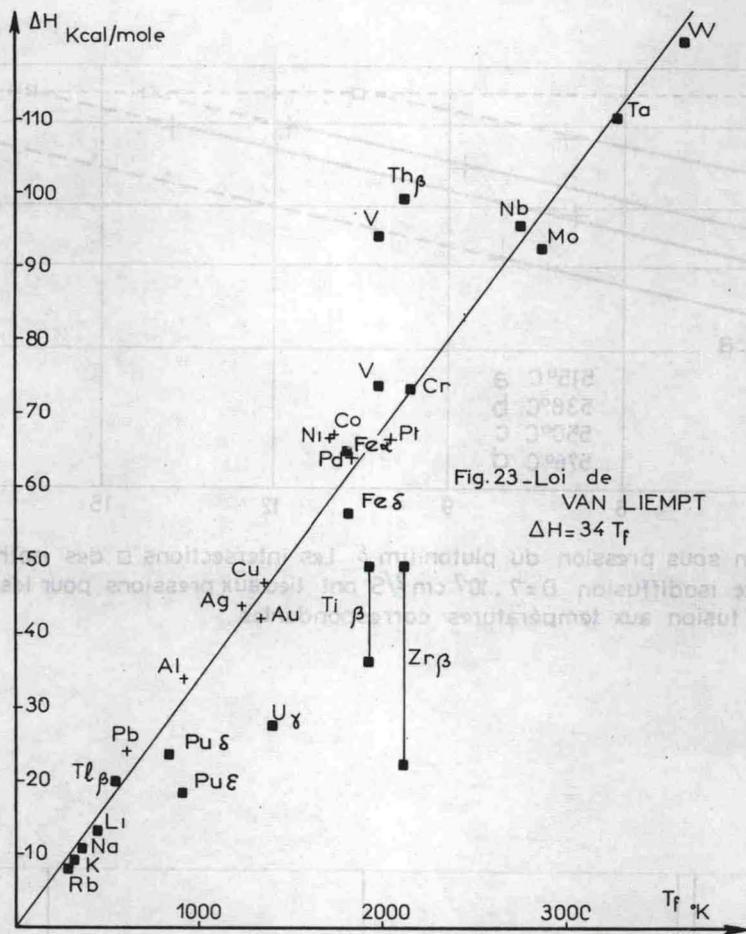


FIG.21. Autodiffusion sous pression du plutonium  $\epsilon$ . Les intersections  $\square$  des isothermes avec la droite isodiffusion  $D=7 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{S}$  ont lieu aux pressions pour lesquelles s'effectue la fusion aux températures correspondantes





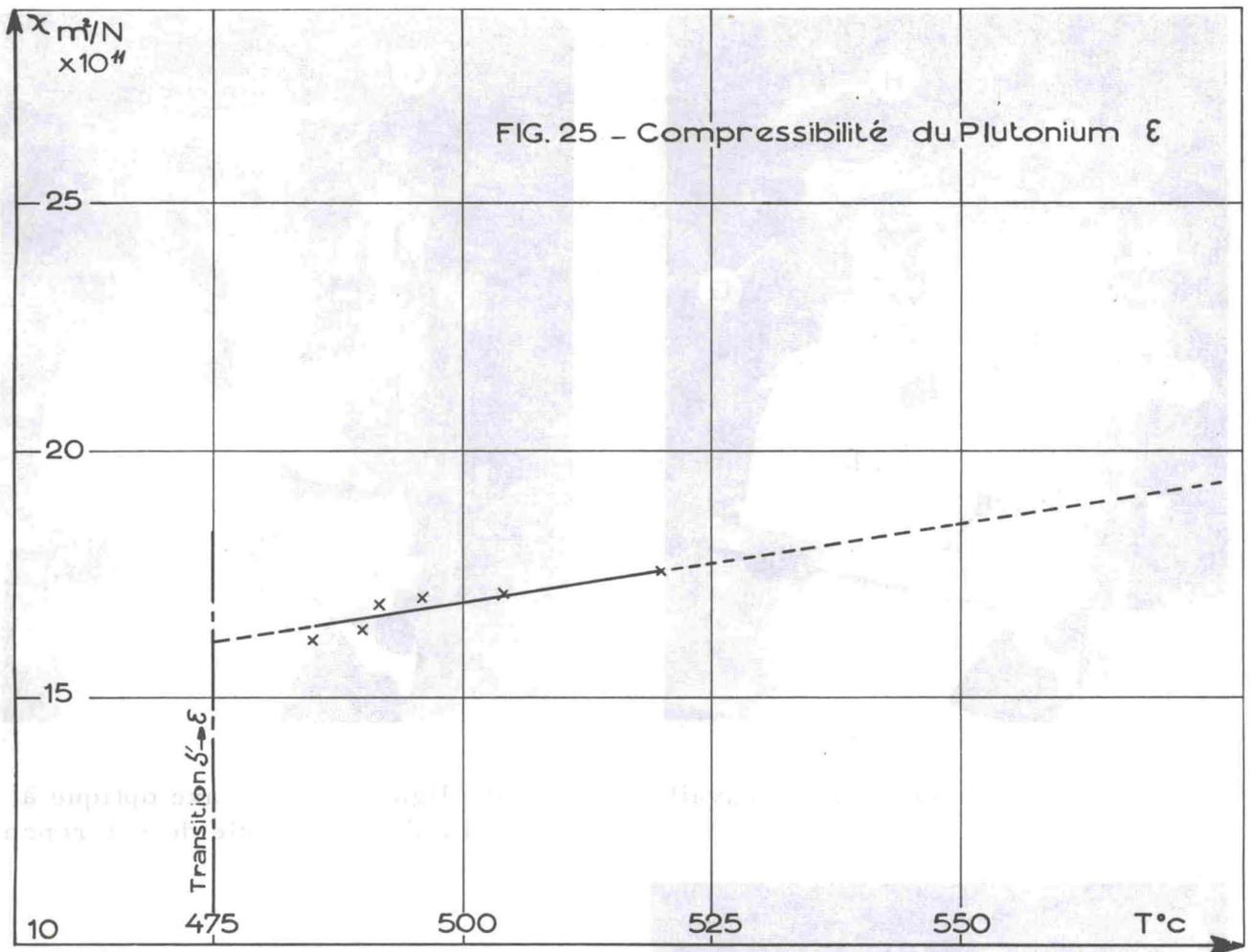
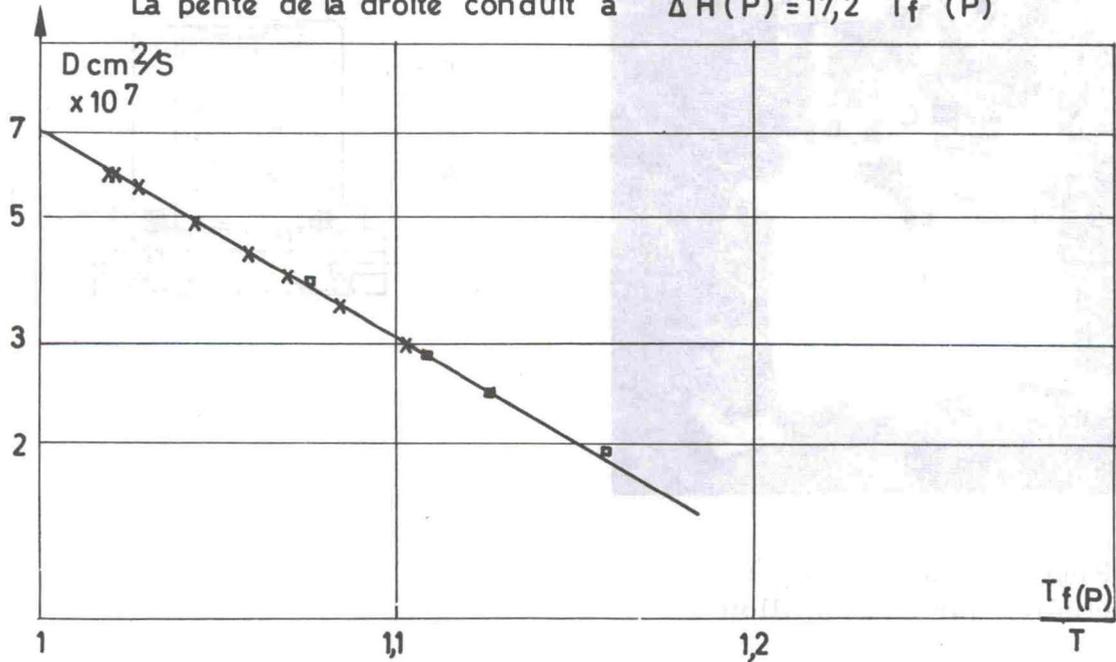
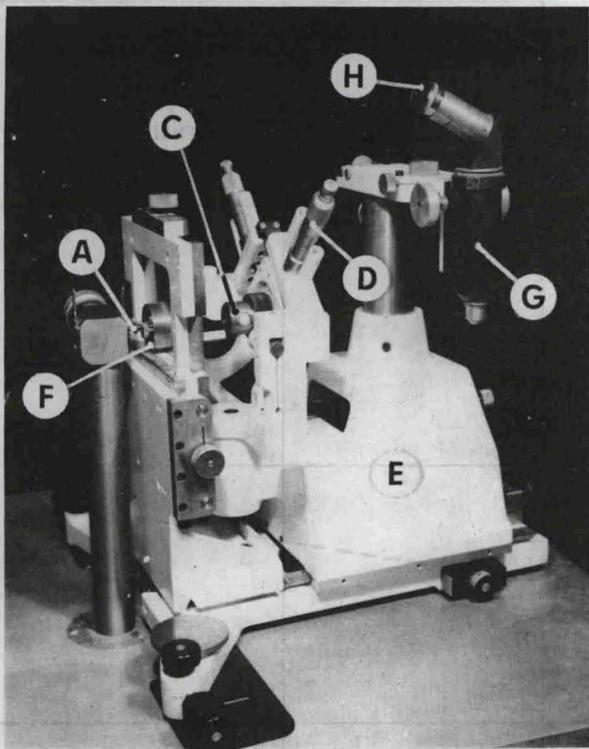


FIG. 26 - Corrélation fusion-diffusion pour le plutonium  $\epsilon$ .

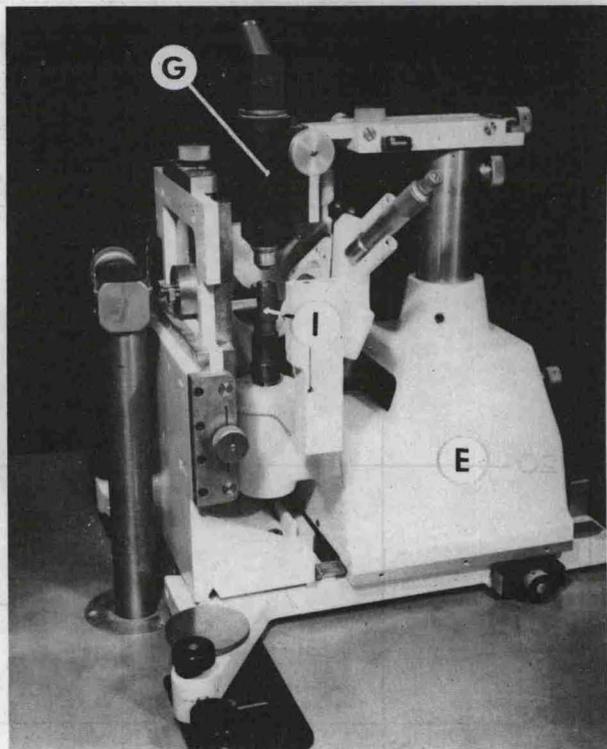
La pente de la droite conduit à  $\Delta H(P) = 17,2 T_f(P)$



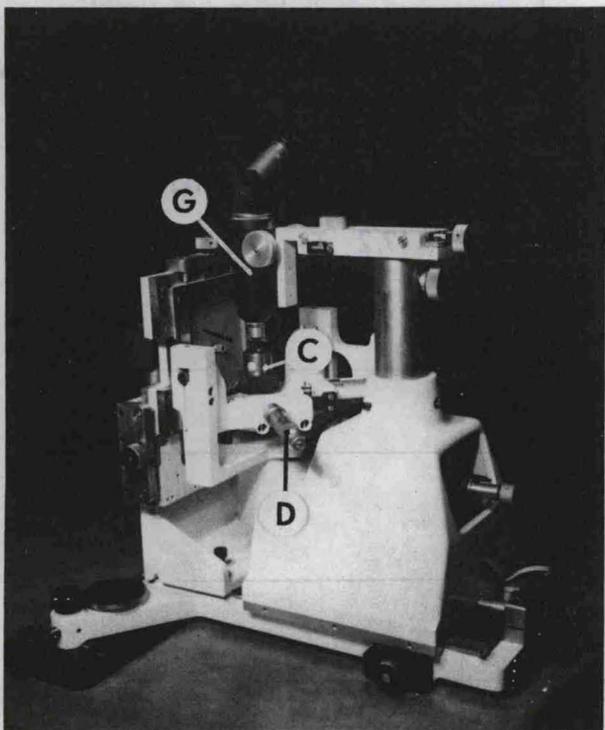
- x Sous pression
- Sans pression



a) Chambre en position de travail



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



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

Fig. 27 - Chambre de précision pour diagrammes de Laue

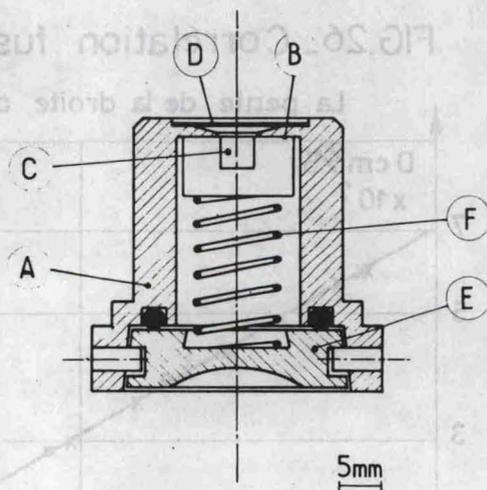
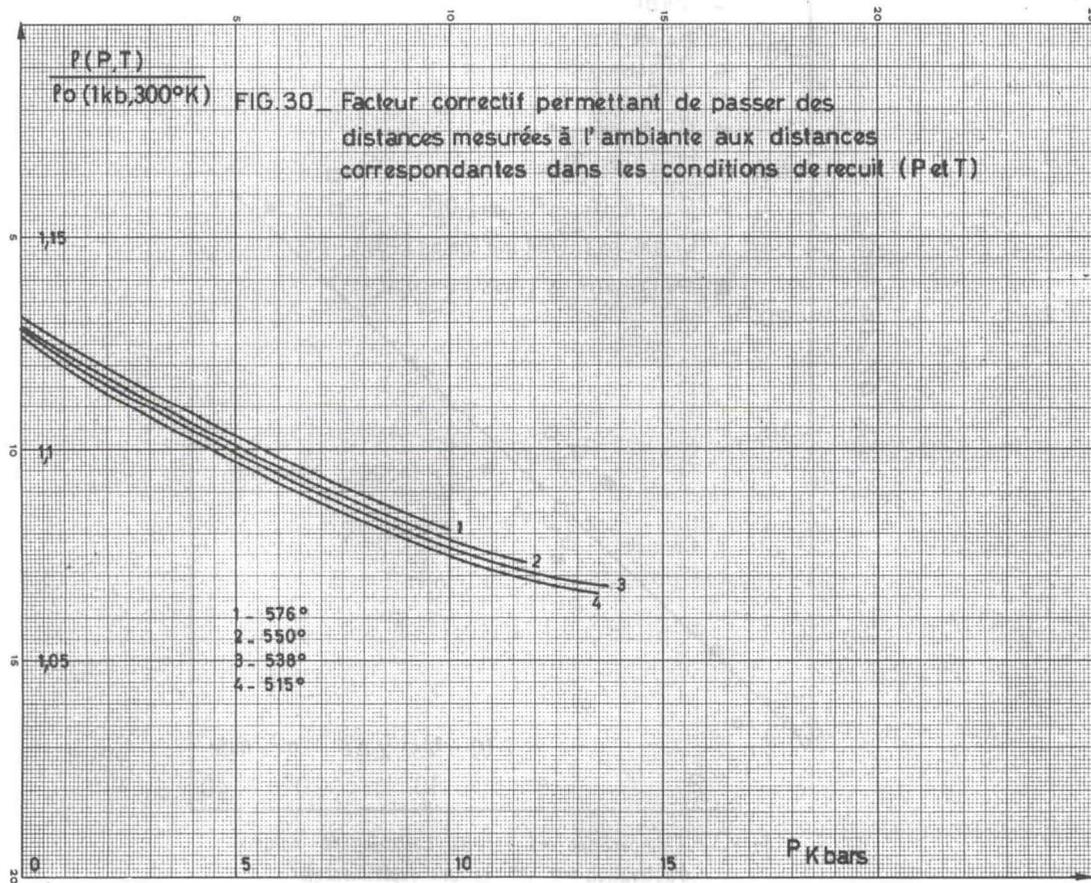
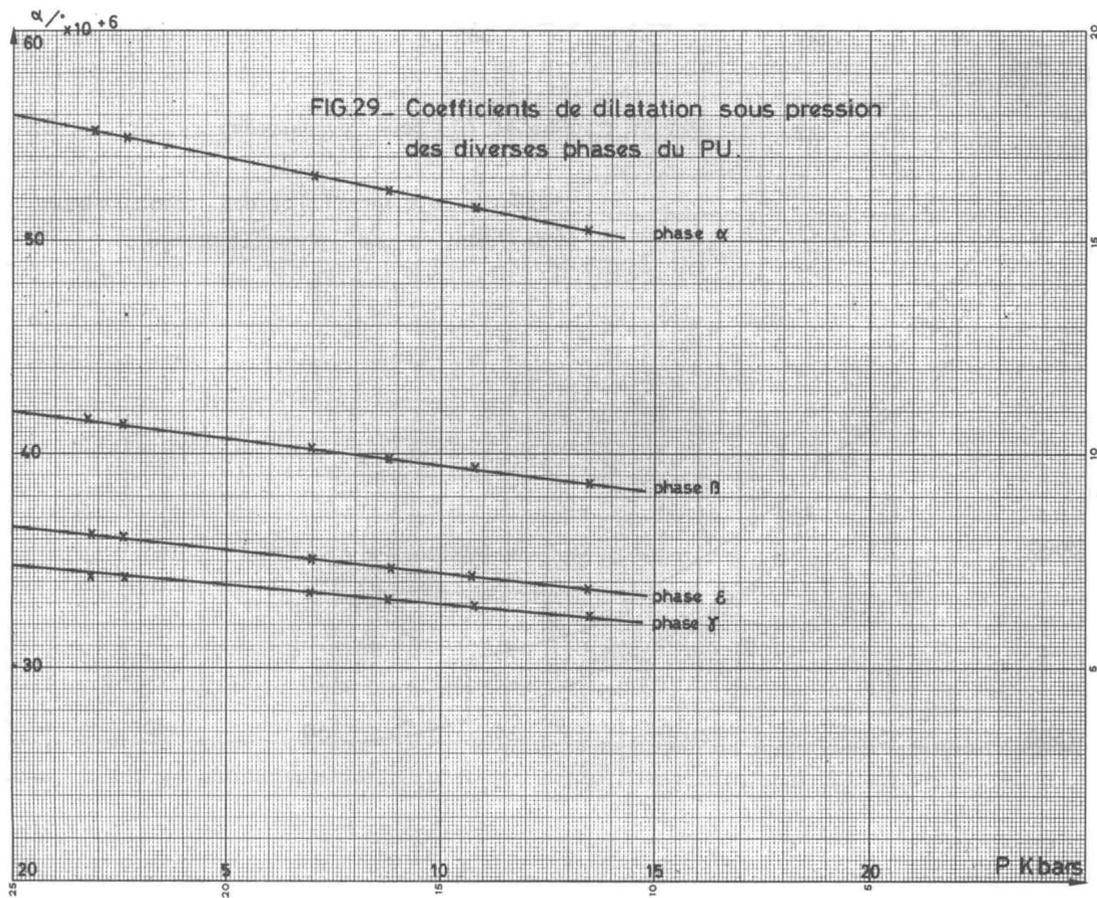


Fig. 28 - Porte échantillon étanche pour études aux rayons X



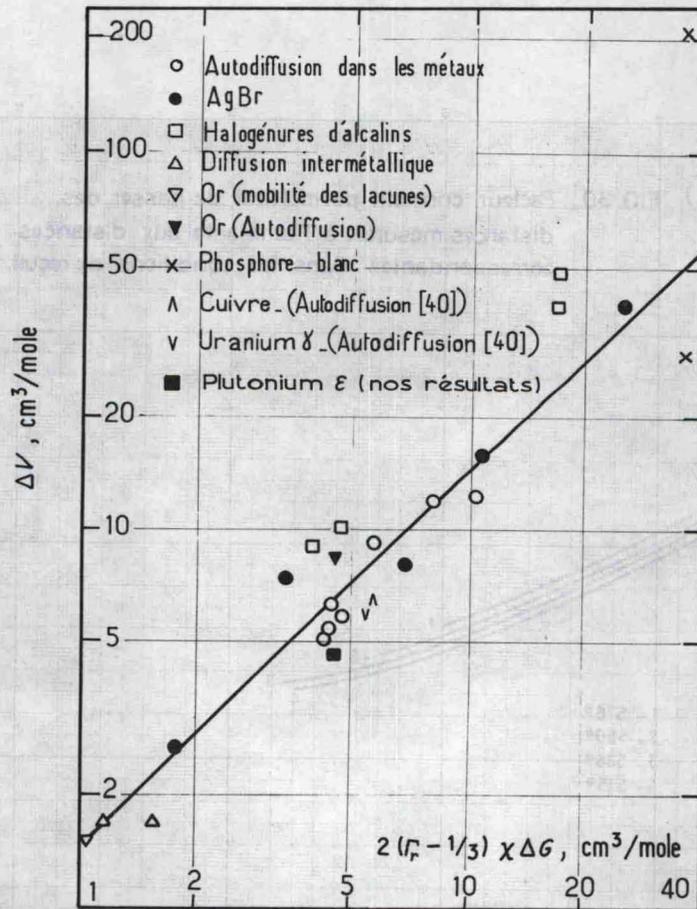
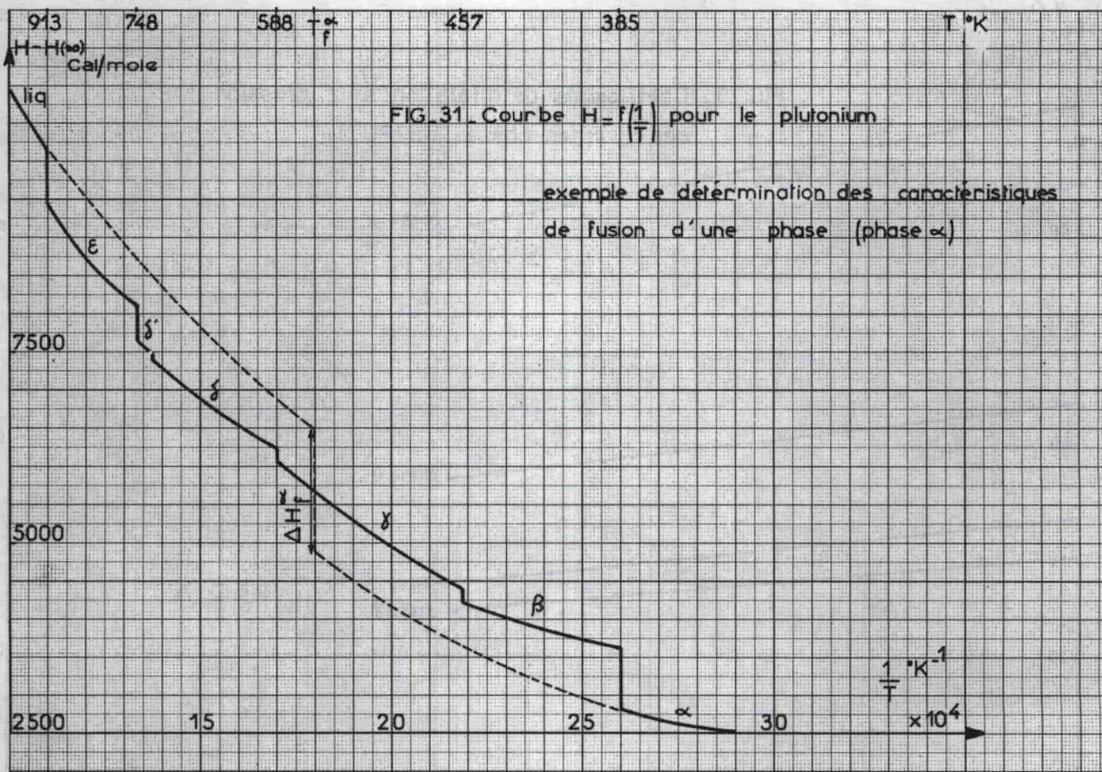


Figure 32. Comparaison des valeurs calculées du volume d'activation avec ses valeurs expérimentales

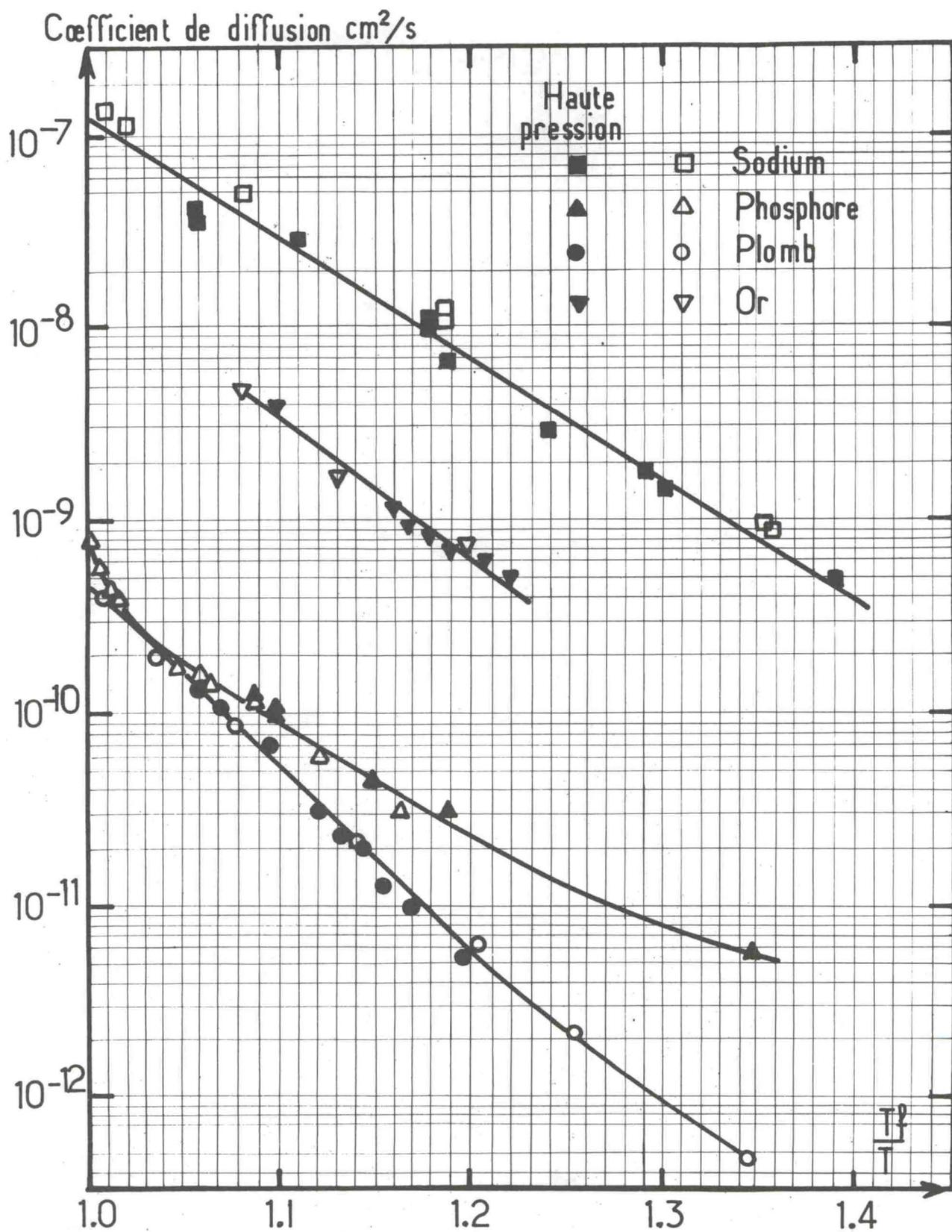


Figure 33 - Variation du coefficient d'autodiffusion en fonction du rapport  $\frac{T_f}{T}$  pour différents éléments

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Orsay, le 28 Avril 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
d'Orsay

G. POITOU