ROUX-C 71-1019

JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS 40 (1971) 305–310. © NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO., AMSTERDAM

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LE DIAGRAMME DE PHASES Pu-Ga

C. ROUX, P. LE ROUX et M. RAPIN

CEA, DAM, Centre d'Etudes Nucléaires de Bruyère-le-Chatel, B.P. no. 61, 92, Montrouge, France

Reçu le 31 Mars 1971

Le diagramme de phase (P, T) a été déterminé pour les alliages Pu-n at % Ga (avec $n=2$, 4, 6, 8) entre 20 °C et 700 °C dans l'intervalle de pressions de 0 à 40 kbars. De cette étude a été déduit un diagramme à trois dimensions (pression, température, teneur %). L'accent a été mis principalement sur les limites du domaine correspondant à la phase δ.

The phase diagram (P, T) was determined for Pu-n at % Ga alloys (with $n=2$, 4, 6, 8) from 20 °C to 700 °C in the 0–40 kbar pressure range.

From this work, a three-dimensional (P, T, c%) diagram was deduced. The main emphasis was put on the limits of the δ phase field.

Das p-T-Diagramm von Pu-n At. % Ga-Legierungen ($n=2$, 4, 6, 8) wurde zwischen 20 und 700 °C im Druckbereich von 0 bis 40 kbar untersucht. Aus diesen Ergebnissen wurde ein drei-dimensionales p-T-c-Diagramm abgeleitet. Hauptsächlich wurden die Phasengrenzen der δ-Phase untersucht.

Ayant déterminé d'une part le diagramme de phases du plutonium non allié sous hautes pressions [1]), d'autre part le diagramme du système binaire Pu-Ga à la pression atmosphérique [2]) et enfin l'influence de la pression sur les alliages Pu-Ga à la température ambiante [3]), nous avons étendu l'étude de l'allotropie de ces alliages en fonction de la pression P, de la température T et de la concentration c, cherchant à représenter l'évolution des transformations de phases dans l'espace (P, T, c %).

Les méthodes expérimentales sont décrites dans une première partie, puis les résultats sont présentés et discutés.

Conditions expérimentales

Choix des essais

Des trois paramètres concentration, température, pression, la concentration est celui qu'il est le plus malaisé de faire varier d'une manière arbitraire en cours d'essai. Aussi toutes nos expériences ont-elles eu lieu sur des alliages de concentration donnée: 2, 4, 6 et 8 at% de gallium.

Nous avons effectué des mesures soit isothermes $f(P)$ soit isobares $f(T)$. Les difficultés technologiques étant considérables pour les isothermes à $T>180$ °C, la plus grande partie des diagrammes a été déterminée par des isobares.

Les techniques utilisées pour repérer les transformations sont l'analyse thermique (simple ou différentielle) et la mesure de résistance électrique.

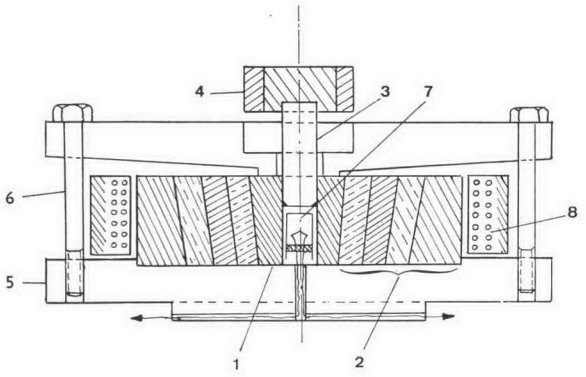
Appareillage

Le dispositif utilisé pour l'obtention des hautes pressions est un appareil à chambre et piston cylindriques [4]) (fig. 1). Le piston en carbure de tungstène comprime la cellule de mesure dans une chambre frettée en acier spécial. Le milieu transmetteur de pression peut être soit solide (pyrophyllite et talc) soit liquide (hydrocarbures contenus dans un récipient en polytétrafluoréthylène). Les domaines (P, T) pouvant être explorés sont:

Milieu solide: 35 kbar – 1000 °C (chauffage obtenu par effet Joule sur un cylindre en graphite incorporé à la cellule comprimée).

Milieu liquide: 40 kbar – 180 °C (chauffage

JAN 31 1972



1 chambre
2 système de frettage de la chambre
3 piston
4 tête de piston
5 socle
6 boulon de serrage
7 cellule
8 dispositif de chauffage

Fig. 1. Appareil à piston unique.

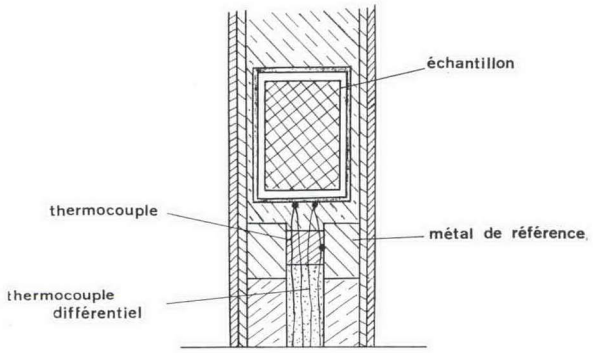


Fig. 2. Montage d'analyse thermique différentielle.

obtenu par une résistance électrique disposée à l'extérieur des frettes).

MESURES

– Montages. Le schéma de l'appareil (fig. 1) comporte une cellule de mesure de résistance électrique en milieu liquide avec chauffage externe. La fig. 2 représente un montage en milieu solide pour l'analyse thermique différentielle.

– La pression est déterminée à partir de la force appliquée par l'intermédiaire de courbes d'étalonnage établies pour chaque type de montage à partir de pressions de référence correspondant à des transformations allotropiques connues à la température ambiante: Cérium 7,5 kbar, bismuth (I → II) 25,4 kbar, thallium 37 kbar. La précision des mesures est de l'ordre de ± 2 kbar entre 10 et 40 kbar.

– Les températures sont repérées à l'aide de thermocouples chromel-alumel placés au contact des échantillons. L'incertitude est de ± 5 °C à 500 °C.

– Résistance électrique (R). Les discontinuités dans les courbes $\lambda R = f(P$ ou $T)$ ont été mises en évidence au cours de mesures isothermes (pression croissante), ou isobares (température croissante) en milieu solide ou liquide.

– Analyse thermique. Cette technique a été utilisée essentiellement pour les mesures isobares (température croissante). La vitesse de montée en température est de 7 °C/minute.

ECHANTILLONS

Les alliages ont été élaborés au four à arc en atmosphère d'argon à partir de plutonium contenant de l'ordre de 700 millionièmes d'impuretés pour 23 éléments dosés.

Après élaboration, la teneur en Ga a été déterminée par analyse chimique. Les diverses concentrations utilisées sont:

Teneur en Ga visée . .	2	4	6	8
Teneur mesurée	1,95	4,0	5,85	7,9

Les échantillons, après avoir été mis en forme par filage ou usinage, ont tous subi un traitement d'homogénéisation de 200 heures à des températures de 400 à 450 °C suivant leur concentration. Un contrôle micrographique a prouvé qu'ils étaient monophasés.

Résultats

Au cours de ce travail, les différents alliages ont été étudiés essentiellement au cours du chauffage et seul a été noté le début des transformations. C'est d'ailleurs dans ces conditions qu'a été déterminé précédemment le diagramme de phases sous pression du Pu non allié [1]), rappelé sur la fig. 3.

Les résultats sont présentés sous forme graphique. A titre d'exemple, sont reportées

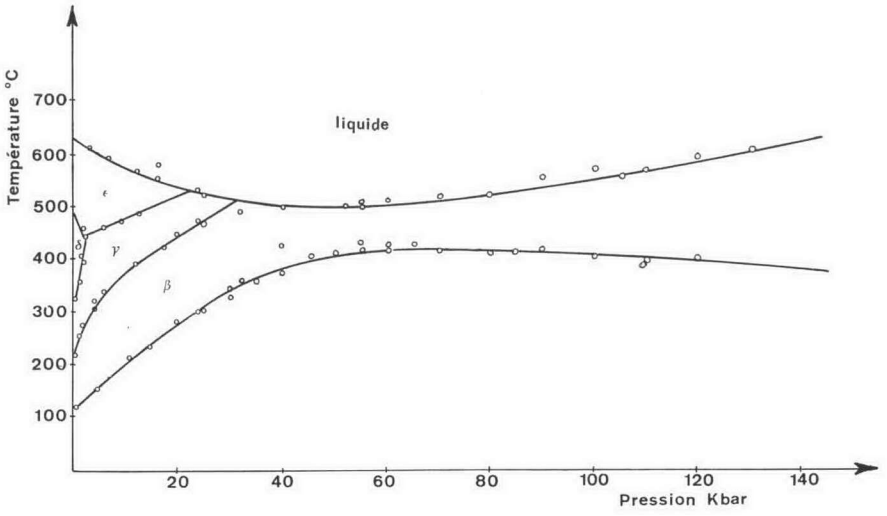


Fig. 3. Diagramme de phases du Pu non allié.

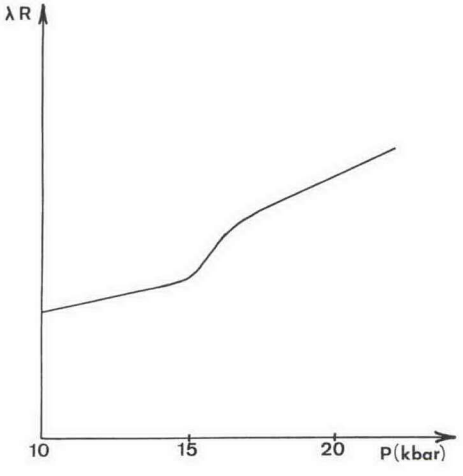


Fig. 4. Mesure isotherme (100 °C) Pu-Ga 6 at %; $R=f(P)$ (liquide).

sur les figs. 4 et 5 des courbes expérimentales ayant servi à définir quelques points de diagrammes de phases:

Fig. 4: mesure isotherme (100 °C) de résistance électrique en milieu liquide sur Pu-Ga 6 at%. L'accroissement de résistance observé correspond à la transformation partielle $\delta \rightarrow \alpha$.

Fig. 5: mesure isobare (20 kbar) de résistance électrique en milieu solide sur Pu-Ga 2 at%. Les discontinuités sur la courbe $\lambda R=f(T)$ correspondent respectivement, dans l'ordre des températures croissantes, aux transformations $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \varepsilon$. La fig. 6 représente le diagramme déterminé pour l'alliage Pu-Ga 6 at% à la fois par analyse thermique et par mesure de résistance électrique. Les deux séries d'expériences sont en bon accord. Une forte dispersion pour les plus basses pressions est à signaler, ce point sera repris dans la discussion. Sur la même figure, est tracé en traits fins, à titre de référence, le diagramme (P, T) du Pu non allié.

La frontière du domaine d'existence de la phase δ seule est très difficile à déterminer, surtout pour les hautes températures. Le seul moyen d'investigation qui convient vraiment est la mesure isotherme de résistance en milieu liquide. Malheureusement, la conception actuelle de l'appareillage pour ce type d'essai (chauffage externe) ne permet pas de dépasser 180 °C. La limite de phase proposée au delà de cette température est la seule compatible avec les autres données expérimentales.

La détermination du liquidus présente aussi de grandes difficultés, vraisemblablement dues au fait que la fusion s'étale dans un large intervalle de température.

Sur la fig. 7 sont tracés les diagrammes obtenus pour l'ensemble des concentrations explorées (2, 4, 6, 8 at%). Seuls ont été reportés

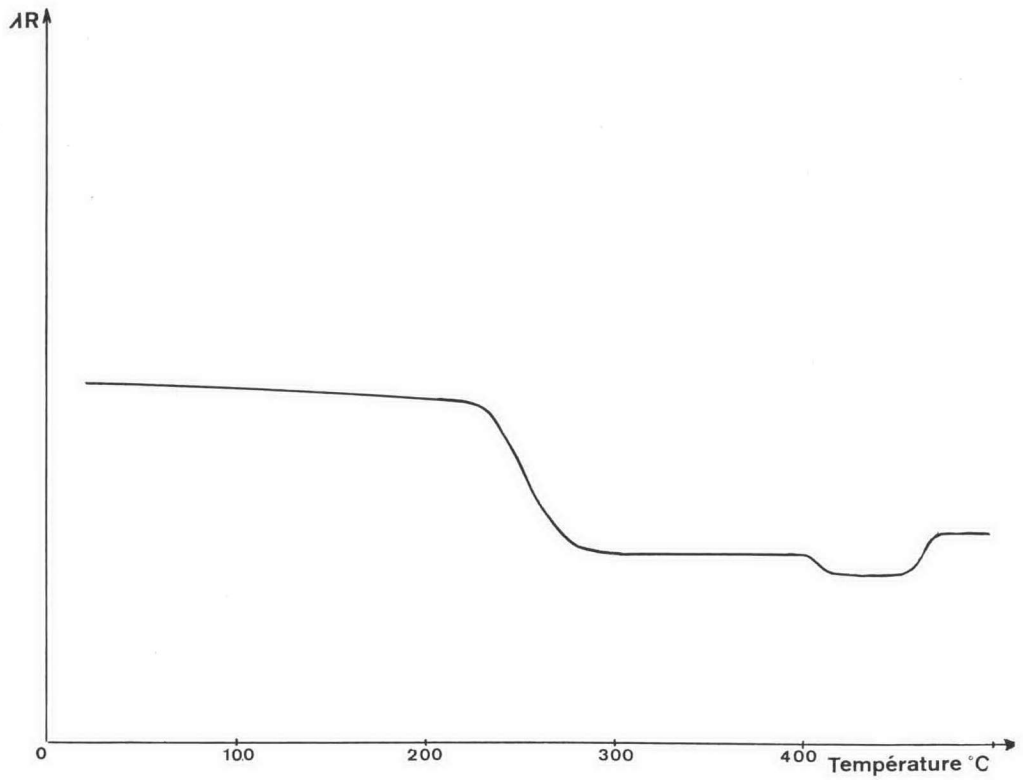


Fig. 5. Mesure isobare (20 kbar) Pu-Ga 2 at %; $R=f(T)$ (solide).

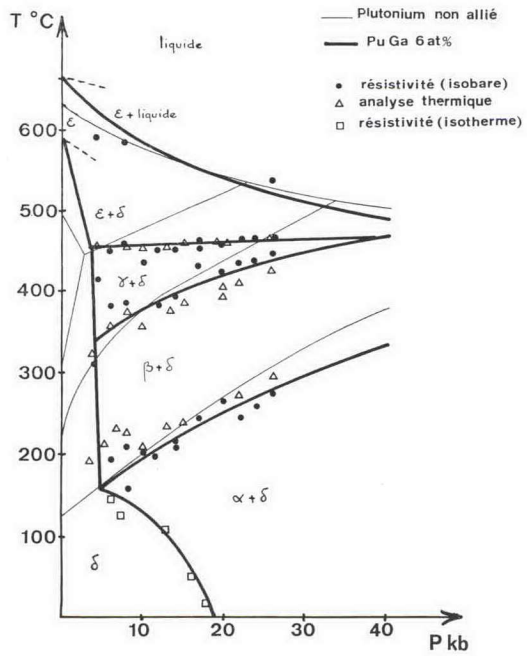


Fig. 6. Diagramme de phases de l'alliage Pu-Ga 6 at %.

les points expérimentaux provenant des mesures isobares de résistance électrique. Enfin la fig. 8 représente l'ébauche du diagramme de phases des alliages Pu-Ga dans l'espace (P, T, c at%).

Discussion

L'alliage Pu-Ga 3 at% a été étudié sous hautes pressions par Liptai et Friddle [5]). Si l'allure générale du diagramme qu'ont publié ces auteurs est en bon accord avec nos résultats, les transformations lors du chauffage, à l'exception de la fusion, sont indiquées à des températures systématiquement plus élevées (50 à 80 °C) que celles repérées au cours du présent travail. Ce fait peut être attribué à la plus grande vitesse de montée en température lors des essais de Liptai (5 °C/seconde au lieu de 7 °C/minute). Il est par ailleurs certain que les impuretés présentes dans le Pu, qui sont a priori différentes par leur nature et par leur teneur, peuvent avoir une influence sensible sur les transformations.

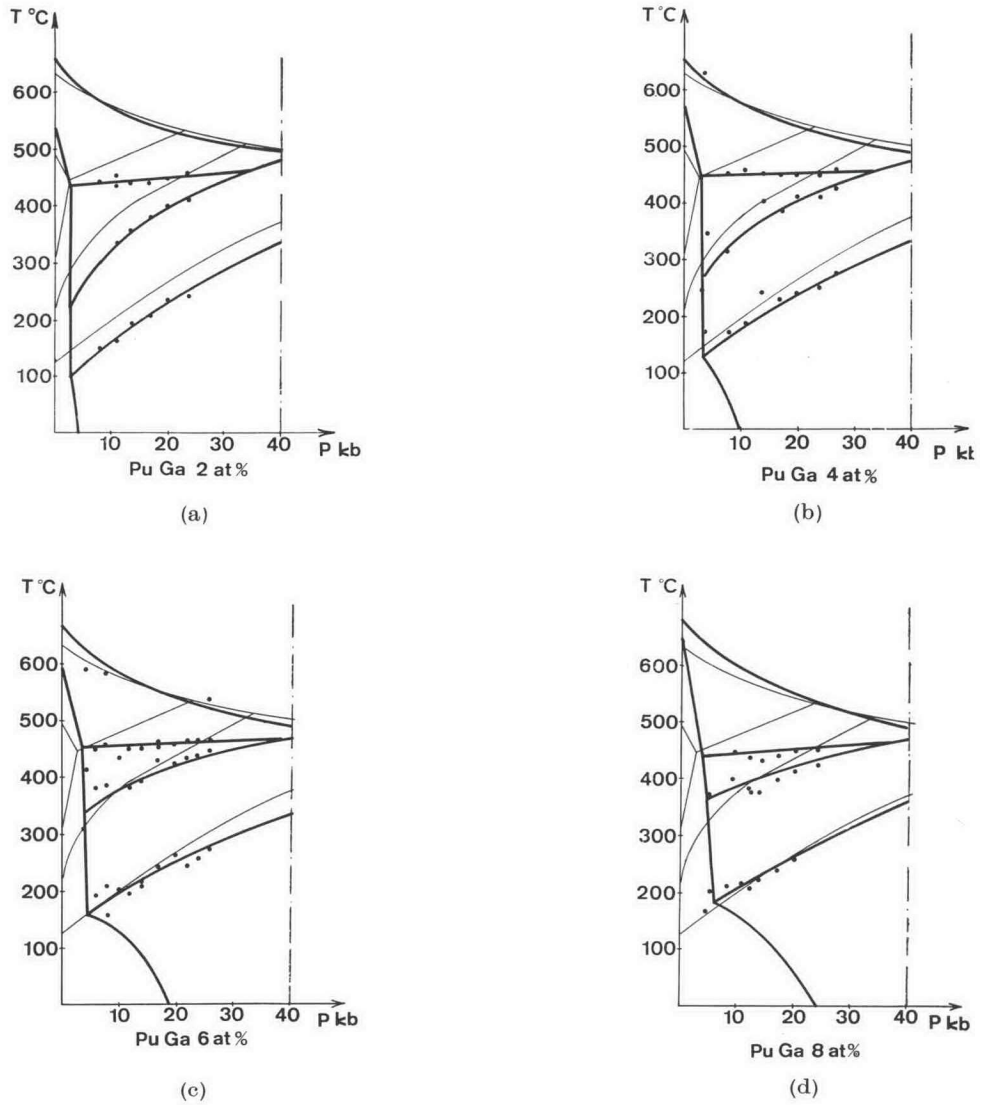


Fig. 7. Diagramme de phases des alliages 2, 4, 6, 8 at %.

L'examen des diagrammes des plus fortes teneurs étudiées (6 et 8 at%) montre que la dispersion des points expérimentaux est importante pour les plus basses pressions, celles comprises entre 2 et 8 kbar. Cette dispersion peut s'expliquer par les difficultés technologiques rencontrées lors de l'exploration de ce domaine de pression en milieu solide. Si une pression initiale P_0 est établie à la température ambiante, l'accroissement de température pendant l'essai fait croître P_0 d'une quantité qu'il est difficile de maitriser. Même si la force appliquée est maintenue constante, les frottements à l'intérieur de la chambre cylindrique sont modifiés et il est malaisé d'en tenir compte. Leur importance relative est d'autant plus grande que la force exercée sur le piston est plus faible et donc que la pression est plus basse. Pour les quatre teneurs en Ga étudiées, les courbes représentant la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ sont sensiblement parallèles aux courbes correspondantes du diagramme du Pu non allié et les courbes $\beta \rightarrow \gamma$ ne sont pas très éloignées de leurs homologues. Par contre, il est remarquable que les lignes de

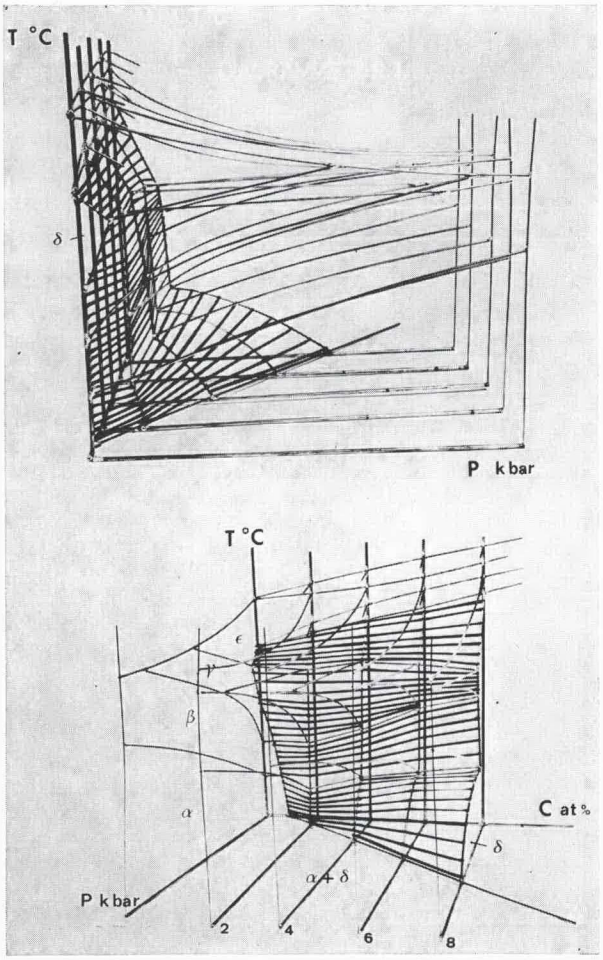


Fig. 8. Diagramme de phases des alliages Pu-Ga dans l'espace (P, T, c at %).

début de transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ soient pratiquement des isothermes correspondant à la température du point triple (δ, γ, ε) de ce diagramme de référence. Une étude ultérieure plus approfondie sur le plan métallurgique pourra expliquer cette particularité.

Notons enfin que, jusqu'à présent, nous n'avons pu mettre en évidence pour les plus hautes températures la limite d'un domaine où la phase ε existerait seule.

Conclusion

Le diagramme (P, T, c at%) tel qu'il est proposé ne doit être considéré que comme une ébauche. Il permet essentiellement d'avoir une idée du volume du domaine de la phase δ. Il doit être complété par la détermination des intervalles de transformation. L'étape suivante sera l'établissement des diagrammes isobares (T, c at%) et l'étude plus fine des alliages sous pression aux températures les plus élevées, étude qui devra tenir compte des phénomènes de diffusion intermétallique.

Références

1) C. Roux, P. le Roux et M. Rapin, Diagramme de phases du plutonium, 6ème Réunion annuelle de l'European High Pressure Research Group. Cadarache (1968)

2) B. Hocheid et al., Studies of the binary system plutonium-Gold, plutonium-Gallium and plutonium-indium. Plutonium 65 Londre (1965) 330

3) C. Roux, P. le Roux et M. Rapin, Influence de la pression sur les alliages Pu-Ga. Mémoires scientifiques de la revue de Métallurgie, **62** (1965) 691

4) C. Roux, Appareil pour hautes pressions à chambre cylindrique. Centre d'Etudes de Bruyères-le-Châtel, Rapport HP 65 R1 (1965)

5) R. G. Liptai et R. J. Friddle, The effects of high pressure on the phase equilibria of some plutonium alloys. J. Nucl. Mater. **21** (1967) 114