

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

6.1

OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES  
SUR L'AFFINAGE DU GRAIN DE COULEE  
D'ALLIAGES D'URANIUM  
INFLUENCE DE FAIBLES ADDITIONS

*par**Michel COLOMBIE, Jacques DECOURS,**Michel FOURE, Pierre MAGNIER*

DIRECTION DES PILES ATOMIQUES

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3529

1968

Ca

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

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

CEA-R-3529 - COLOMBIE Michel, DECOURS Jacques,  
FOURE Michel, MAGNIER Pierre

OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES SUR L'AFFINAGE DU  
GRAIN DE COULEE D'ALLIAGES D'URANIUM - INFLUENCE  
DE FAIBLES ADDITIONS

Sommaire. - On rappelle à titre d'introduction l'intérêt qu'il y a dans le cas de l'uranium ou des alliages d'uranium à affiner la cristallisation primaire  $\gamma$ .

Le contrôle ou l'affinage de ce grain  $\gamma$  peut être obtenu soit en agissant sur la cinétique de solidification, soit par addition d'éléments d'alliage en très faibles proportions. On retiendra ici cette deuxième voie et l'on étudiera plus spécialement le rôle affinant des éléments de faible numéro atomique.

1. Influence du carbone - La présence de carbone dans les alliages U-Mo à des concentrations inférieures à ./. .

CEA-R-3529 - COLOMBIE Michel, DECOURS Jacques,  
FOURE Michel, MAGNIER Pierre

COMPLEMENTARY OBSERVATIONS CONCERNING CAST  
GRAIN REFINING IN URANIUM ALLOYS. INFLUENCE OF  
SMALL ADDITIONS

Summary. - In the introduction, the advantages of refining the primary  $\gamma$  crystallization in uranium and its alloys are rapidly presented.

The refining or the control of this  $\gamma$  grain can be obtained either by modifying the solidification kinetics, or by the addition of very small amounts of alloying elements. This second method will be considered here and more particular attention will be paid to the refining role played by elements of low atomic number.

1. Influence of carbon - The presence of carbon in ./. .

$1000 \cdot 10^{-6}$  conduit à un affinage certain de la cristallisation primaire  $\gamma$ . Pour une vitesse de solidification donnée cet affinage est maximum pour une teneur en carbone comprise entre 500 et  $800 \cdot 10^{-6}$ . L'importance de ce maximum diminue avec la vitesse de refroidissement de sorte que très marqué pour les cinétiques les plus rapides, il disparaît pour les plus faibles.

Cette addition de carbone donne lieu à la formation de carbures d'uranium dont la forme et la dispersion dépendent de la cinétique de solidification. L'affinage de grain signalé ci-dessus dépend à la fois de la température de formation de ces précipités, c'est-à-dire du diagramme d'équilibre, et de leur taille. Les auteurs proposent un mécanisme permettant d'interpréter les différentes observations.

2. Influence du bore - Le bore a une action encore bien plus rapide que celle du carbone et ceci pour des

./.

---

concentrations of less than  $1000 \times 10^{-6}$  in U-Mo alloys leads a definite refining effect on the primary  $\gamma$  crystallization. For a given rate of solidification, this effect is a maximum for a carbon content of between 500 and  $800 \times 10^{-6}$ . The importance of this maximum decreases with the cooling rate ; it is very marked for fast rates and disappears in the case of low cooling rates.

The addition of carbon gives rise to the formation of uranium carbides whose nature and dispersion state depend on the solidification kinetics. The grain refinement mentioned above depends both on the temperature of formation of these precipitates, i.e. the equilibrium diagram, and on their size. The authors propose a mechanism for interpreting the various observations.

2. Influence of boron - Boron has a still faster action than that of the carbon, even in the case of much lower

---

concentrations nettement plus faibles.

Cette addition de bore donne lieu à la formation de borure dont la morphologie a pu être reliée au diagramme d'équilibre et au processus de solidification. Enfin, l'addition simultanée de bore et de carbone conduit à un affinage relativement plus important que celui correspondant à un seul de ces éléments. On étudie qualitativement cette action.

3. Autres éléments d'additions - Une prospection systématique limitée aux éléments de faible diamètre atomique a été effectuée. Si l'oxygène et le soufre entre autres se sont révélés sans action, au contraire le béryllium et le phosphore ont montré des propriétés affinantes certaines. Elles sont étudiées plus en détail dans le cas du béryllium.

1968

25 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

concentrations.

This addition of boron leads to the formation of boride whose morphology has been related to the equilibrium diagram and to the solidification process. Finally, the simultaneous addition of boron and of carbon leads to a larger relative refining than that corresponding to only one of these elements.

3. Other addition elements - A systematic search has been carried out amongst the elements having a low atomic diameter. Oxygen and sulphur, amongst others, proved to have no effect ; beryllium and phosphorus on the other hand displayed a definite ability to refine the grain. This effect is studied in more detail in the case of beryllium.

1968

25 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7<sup>e</sup>.

## PLAN DE CLASSIFICATION

- |   |   |
|---|---|
| <b>1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS</b>   | <b>8. PHYSIQUE</b>  |
| <b>2. BIOLOGIE ET MEDECINE</b>  | 8. 1 Accélérateurs<br>8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements<br>8. 3 Physique des plasmas<br>8. 4 Physique des états condensés de la matière<br>8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie<br>8. 6 Physique nucléaire<br>8. 7 Electronique quantique, lasers |
| 2. 1 Biologie générale<br>2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie<br>2. 3 Médecine du travail<br>2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie<br>2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine | <b>9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHÉMATIQUES</b>   |
| <b>3. CHIMIE</b>  | <b>10. PROTECTION ET CONTRÔLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS</b>  |
| 3. 1 Chimie générale<br>3. 2 Chimie analytique<br>3. 3 Procédés de séparation<br>3. 4 Radiochimie   | 10. 1 Protection sanitaire<br>10. 2 Contrôle des rayonnements<br>10. 3 Traitement des effluents   |
| <b>4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE</b>   | <b>11. SÉPARATION DES ISOTOPES</b>  |
| <b>5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINÉRALOGIE ET MÉTÉOROLOGIE</b>  | <b>12. TECHNIQUES</b>   |
| <b>6. MÉTAUX, CÉRAMIQUES ET AUTRES MATÉRIAUX</b>  | 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide<br>12. 2 Techniques des températures extrêmes<br>12. 3 Mécanique et outillage  |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux<br>6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux<br>6. 3 Corrosion   | <b>13. UTILISATION ET DÉVELOPPEMENT DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE</b>   |
| <b>7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES RÉACTEURS</b>  | 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines<br>13. 2 Etudes économiques, programmes<br>13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)  |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs<br>7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité<br>7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs                        |   |

- Rapport CEA-R-3529 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay  
Direction des Piles Atomiques

Département de Métallurgie  
Services de Technologie

Service de Recherches Métallurgiques Appliquées

OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES SUR L'AFFINAGE  
DU GRAIN DE COULÉE D'ALLIAGES D'URANIUM  
INFLUENCE DE FAIBLES ADDITIONS

par

Michel COLOMBIE, Jacques DECOURS,  
Michel FOURE, Pierre MAGNIER

- Juillet 1968 -

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

# OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES SUR L'AFFICHAGE DU GRAIN DE COULEE D'ALLIAGES D'URANIUM.

## INFLUENCE DE FAIBLES ADICTIONS

L'obtention d'une structure  $\alpha$  fine et par la même statistiquement isotrope est une condition nécessaire pour qu'un alliage d'uranium polycristallin ne se déforme pas exagérément sous rayonnement. On sait aussi que cette structure  $\alpha$  et ses propriétés sont en relation étroite avec la cristallisation primaire  $\gamma$  dont elle est issue. Par exemple, dans le cas des alliages U-Mo une cristallisation  $\gamma$  fine, toutes choses égales par ailleurs, diminue d'une part les temps d'incubation de la réaction ultérieure, d'autre part l'importance de la germination sympathique responsable d'hétérogénéités défavorables [1] [2]. Dans un tout autre domaine, certaines propriétés mécaniques sont aussi en relation avec cette structure de solidification  $\gamma$  [3].

Pour assurer sur ces alliages U-Mo une cristallisation  $\alpha$  fine et homogène dans des conditions industrielles assez souples, nous avons été conduits à essayer de diminuer et de contrôler la taille du grain  $\gamma$ . Une première solution consisterait à jouer sur la vitesse ou le processus de solidification. Sans nier l'intérêt d'une telle voie elle nécessiterait pratiquement de changer le procédé d'élaboration. En effet, la coulée de l'uranium sous vide et en moules chauds, pratiquée à l'heure actuelle, interdit les grandes vitesses de solidification et ceci pour des raisons technologiques en particulier de santé interne du métal. De même à cause du gradient thermique inévitable elle entraîne une variation importante de la cinétique de solidification et par là même des structures  $\gamma$  et  $\alpha$  résultantes [4].

Dans ces conditions il était intéressant d'essayer d'obtenir cet affinage du grain  $\gamma$  à l'aide de faibles quantités d'éléments d'addition pouvant avoir une action sur la vitesse de germination, ou de croissance des germes lors de la transformation liquide-solide  $\gamma$ . Plusieurs éléments de faible numéro atomique paraissent, à des titres divers, avoir cette influence, d'ailleurs dans des proportions différentes.

### I - INFLUENCE DU CARBONE

#### I.1 - Affinage du grain $\gamma$ des alliages U-Mo 1,1 % par addition de carbone

Nous avons décrit ailleurs [5] [6] plus en détail les résultats obtenus à ce sujet et ne les rappellerons ici que dans leurs grandes lignes. Tous concernent un alliage uranium-molybdène 1,1 pour cent.

Dans ce cas, la cristallisation  $\gamma$  peut être mise en évidence par attaque anodique à l'hyposulfite de sodium [7]. Sa taille sera déterminée par micrographie au grossissement 150 en comptant le nombre de joints de grains coupés sur 40 plages de 120 mm ; la mesure correspondante sera exprimée en nombre moyen de grains  $\gamma$  par  $\text{mm}^2$  ( $\gamma/\text{mm}^2$ ).

Nos essais ont porté aussi bien sur des échantillons de faibles dimensions que sur de des coulées semi-industrielles ou des élaborations de série dont les résultats ont été exploités statistiquement.

La taille de la cristallisation  $\gamma$  dépend à la fois de la teneur en carbone et de la vitesse de solidification variable d'un point à l'autre de l'échantillon. Il convient donc de discuter les résultats obtenus en fonction de ces deux paramètres.

Sur la figure 1, nous voyons que les courbes représentant la taille de la cristallisation primaire en fonction de la teneur en carbone, pour une vitesse de refroidissement déterminée, passent par un maximum; l'abscisse de ce dernier augmente de 500 à  $800 \cdot 10^{-6}$  si la vitesse de refroidissement décroît et son ordonnée diminue avec cette même vitesse. Ce maximum très marqué pour les cinétiques les plus rapides tend à disparaître et à passer inaperçu pour les plus lentes et en particulier pour les élaborations industrielles. Dans ces conditions on n'observerait plus pratiquement qu'un affinage augmentant plus doucement avec la concentration en carbone.

### 1.2 - Morphologie des carbures

Corrélativement il apparaît que le maximum d'affinage relevé pour des teneurs en carbone de l'ordre de  $700 \cdot 10^{-6}$  correspond précisément à un minimum de la taille des précipités de carbure UC. La figure 2 montre que ces inclusions volumineuses pour les plus fortes et les plus faibles concentrations deviennent plus fines dans la zone intermédiaire.

Egalement, on relève souvent une hétérogénéité importante de la taille de la cristallisation  $\gamma$ . Dans ce cas, systématiquement les zones à grains fins correspondent aux carbures les plus petits et réciproquement.

Pour les faibles teneurs les carbures d'uranium se présentent sous une forme géométrique cubique, parallélépipédique, en plaquettes ou autres formes complexes (figures 3 à 5).

Pour les teneurs plus élevées en carbone, c'est-à-dire 1000 ppm, apparaissent des inclusions dendritiques dont la finesse et la dispersion dépendent de la vitesse de refroidissement (figure 7, 8). Ces dendrites se forment dans le liquide. Si la vitesse de refroidissement est lente les carbures précipitent dans le liquide et décantent assez rapidement sous forme de gros nodules (figure 9).

### 1.3 - Discussion

Précisons tout d'abord que, si l'on ne connaît pas le diagramme ternaire U-Mo-C, le système binaire UC fait apparaître un eutectique vers  $500 \cdot 10^{-6}$  de carbone et  $1120^\circ\text{C}$  [8]. La présence de carbone devrait d'autre part peu modifier le diagramme U-Mo [9].

Nous avons indiqué d'autre part [6] que l'on devrait exclure, dans le cas de ces alliages, une quelconque action du carbone sur un phénomène de surfusion locale régi par la diffusion du molybdène. Les quelques remarques développées ailleurs [5] nous ont donc conduit à proposer le processus suivant :

- Pour les teneurs en carbone hypoeutectiques ou très peu supérieures à l'eutectique le carbure doit précipiter dans une matrice déjà totalement ou partiellement solide. Dans ce cas, donc, la carbone encore en solution dans le liquide ne pourrait que diminuer la vitesse de croissance du solide expliquant ainsi un affinage lent et régulier de la structure  $\gamma$ .

- Pour les teneurs intermédiaires et hypereutectiques les carbures précipiteraient peu avant la solidification. Restant alors assez fins, comme le montrent les coupes micrographiques, ils serviraient de germes hétérogènes conduisant ainsi à un affinage très rapide de la structure de solidification.

- Au contraire pour les plus fortes teneurs, les carbures commenceront à précipiter à très haute température ce qui leur permettrait de coalescer rapidement. Par conséquent, ces inclusions devenant plus volumineuses et plus rares, comme constaté expérimentalement, leur rôle de germe serait réduit. Par suite, pour les concentrations les plus élevées, interviendrait l'action du carbone sur la vitesse de croissance.

En résumé, la présence de carbone en solution dans le liquide diminuerait la vitesse de croissance du solide peut-être en modifiant les propriétés de l'interface. A cette action uniformément croissante avec la teneur en carbone se superposerait, pour des concentrations de  $600$  à  $800 \cdot 10^{-6}$ , un phénomène de germination hétérogène à partir de précipités de carbure UC. L'importance de ce dernier serait évidemment directement liée à la dispersion de ces inclusions c'est-à-dire à la cinétique de refroidissement.

## II - INFLUENCE DU BORE

### II.1 - Affinage du grain $\gamma$ des alliages U-Mo par addition de bore

Lors de la solidification, le bore a une action affinante encore plus rapide que celle du carbone. La figure 10 illustre l'influence d'additions en très faibles proportions dans le cas d'un alliage U-Mo 1,1 pour cent.

Les lingots pour examens micrographiques ont été élaborés au four à induction et coulés en moules de graphite sous forme de petits tubes de dimensions approximatives :  $\phi_i = 7$  mn,  $\phi_e = 13,5$  mn,  $l = 170$  mn. Le cycle thermique était tel que l'on obtenait en tête des échantillons une vitesse de refroidissement de  $110^\circ\text{C}/\text{mn}$  à  $1100^\circ\text{C}$ . La vitesse en pied beaucoup plus élevée n'a pu être mesurée avec précision; nous l'avons estimée à environ  $6000^\circ\text{C}/\text{mn}$ , mais compte tenu de l'imprécision de cette valeur nous la noterons  $\gg 110^\circ\text{C}/\text{mn}$ .

Dans ces conditions et pour les basses teneurs en carbone ( $\leq 200 \cdot 10^{-6}$ ) les courbes des figures 11 et 12 caractérisent l'action du bore. On remarquera que cette action est très rapide dès les concentrations de  $35 \cdot 10^{-6}$  pour se poursuivre régulièrement jusqu'à  $500 \cdot 10^{-6}$ .

### II.2 - Influence de l'association bore - carbone

Nous avons indiqué précédemment que le carbone avait aussi la propriété d'affiner la structure primaire de ces mêmes alliages U-Mo 1,1 pour cent. Il était intéressant de comparer l'influence de ces deux éléments et d'étudier leur interaction possible. Pour ce faire nous avons élaboré dans les conditions précisées ci-dessus trois séries d'alliages titrant respectivement 0,50 et  $100 \cdot 10^{-6}$  de bore pour des teneurs en carbone croissantes entre 150 et  $1000 \cdot 10^{-6}$ . Remarquons tout d'abord sur la figure 13 qu'en l'absence de bore on retrouve une courbe parfaitement cohérente avec les résultats présentés antérieurement en particulier pour une vitesse de refroidissement de  $50^\circ\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à des concentrations en carbone de  $600$  à  $700 \cdot 10^{-6}$ , l'action de ces deux éléments paraît additive ou plus exactement l'action du carbone est masquée par celle beaucoup plus importante du bore. Au contraire dans tous les cas on note une augmentation extrêmement rapide de l'affinage à partir de  $700$  à  $800 \cdot 10^{-6}$ , teneurs correspondant précisément à l'apparition de germination hétérogène à partir de carbure d'uranium, selon l'hypothèse faite précédemment. Les résultats sont semblables pour les plus grandes vitesses de refroidissement comme l'indique la figure 14.

Ces conclusions ont été confirmées à l'occasion de coulées semi-industrielles de tubes. Le tableau 1 indique les résultats obtenus, confirmant parfaitement les essais préliminaires.

De même nous avons essayé de généraliser les résultats décrits jusqu'ici au cas d'alliages U-Mo moins chargés en molybdène. Les valeurs indiquées ici, (tableau II), sont parfaitement cohérentes et comparables à celles correspondantes à l'alliage U-Mo 1,1 pour cent ; la variation de la teneur en molybdène entre 0,8 et 1,1 pour cent ne modifie donc pas sensiblement nos conclusions.

### II.3 - Morphologie des précipités de borures

La présence de bore, même en si faible proportion, donne lieu à une précipitation intense de composés définis  $UB_2$ . Ces derniers cristallisant dans le système hexagonal ont été identifiés par diffraction des rayons X ( $a = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,96 \text{ \AA}$ ).

Aux plus faibles teneurs, c'est-à-dire de l'ordre de  $25.10^{-6}$ , ces borures se présentent en coupe sous forme de longues aiguilles réparties régulièrement dans les différents grains  $\gamma$ , ne traversant pas leurs joints et orientées suivant certaines directions privilégiées dans chaque cristal (figure 15). Nous avons vérifié par polissages successifs qu'il s'agissait en fait de plaquettes d'épaisseur inférieure au micron. Certaines coupes micrographiques favorables nous ont permis de vérifier qu'elles avaient une symétrie hexagonale (figure 16).

A partir de concentrations de l'ordre de  $50.10^{-6}$ , c'est-à-dire précisément celles qui correspondent à l'apparition de l'affinage du grain  $\gamma$ , (figure 17) les borures, toujours sous forme de plaquettes, sont localisés aux joints de ces grains  $\gamma$  (figure 17). En effet deux attaques micrographiques différentes montrent clairement que les deux réseaux sont parfaitement concordants (figure 18).

Pour les plus fortes teneurs les précipités  $UB_2$  se présentent sous forme d'un réseau complexe. Ils perdent leur forme linéaire pour prendre un aspect curviligne tourmenté tel que celui représenté sur la figure 19. Dans ce cas le grain  $\gamma$  est extrêmement fin et pour cette raison il est pratiquement impossible de le mettre en évidence. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la position relative de ce réseau et de la cristallisation primaire. Cette forme de précipitation apparaît au-delà de concentrations en bore de l'ordre de  $500.10^{-6}$  dans le cas des alliages peu chargés en molybdène et cette limite augmente avec la teneur en molybdène.

### II.4 - Discussion

A partir de ces remarques il est sans doute possible de proposer des hypothèses de travail permettant d'interpréter les résultats obtenus. Précisons tout d'abord que les diagrammes d'équilibre uranium-bore actuellement connus font apparaître un eutectique de composition voisine de  $1000.10^{-6}$  [10].

Pour les faibles teneurs sans doute inférieures à la limite de solubilité maximale du bore dans l'uranium  $\gamma$ , l'intervalle de solidification serait très faible ne pouvant justifier une ségrégation notable du bore. Les borures vont donc se former et précipiter uniquement dans le domaine solide suivant des plans d'habitats liés à l'orientation de chaque grain. Ces précipités n'apparaissant qu'après la solidification complète de l'alliage ne pourraient donc pas avoir d'action sur la taille de cette première cristallisation expliquant ainsi que l'on ne constate pas encore d'affinage sensible du grain  $\gamma$ .

Pour les concentrations hypoeutectiques plus élevées l'intervalle de solidification plus important conduirait à une ségrégation de bore dans les zones solidifiées les dernières c'est-à-dire les limites des cellules. Certains aspects tels que ceux représentés sur la figure 20 par exemple, confirmeraient ce mécanisme. On peut y remarquer en effet des cellules formées en étoile à partir d'un germe de carbure d'uranium comme supposé précédemment. Il est alors visible que les borures se forment préférentiellement sur les limites de grains les plus éloignées du germe c'est-à-dire celles solidifiées les dernières. Dans ces conditions, soit que le bore modifie les propriétés de l'interface solide-liquide, soit plus vraisemblablement que les précipités formés à cet interface servent d'obstacle,

comme on a pu le montrer dans d'autres cas [11], ce mécanisme entraînerait une diminution de la vitesse de croissance du solide et un affinage de la cristallisation primaire  $\gamma$ .

Au contraire pour les plus fortes teneurs hypereutectiques la remontée très rapide du liquidus entraînerait la formation de borures au sein du liquide à haute température. On obtiendrait ainsi l'aspect curviligne tourmenté que l'on concevrait mal s'il s'agissait d'une précipitation en phase solide.

Il convient cependant de noter que, d'après nos résultats, ce processus apparaîtrait à des teneurs comprises entre 500 et  $1000.10^{-6}$  c'est-à-dire inférieures à celles de l'eutectique uranium- $UB_2$ . Précisons qu'il s'agit ici d'alliages uranium-molybdène-bore et qu'il faudrait en fait raisonner sur le diagramme ternaire et à partir de sa vallée d'eutectie qui ne sont pas connus. D'autre part nos résultats concernent des essais pour des vitesses de solidification qui ne sont pas très faibles et par suite pour des courbes de transformations qui, par rapport au diagramme d'équilibre, doivent se déplacer vers les faibles teneurs.

En résumé, nous serions donc conduits à supposer que l'affinage de la structure  $\gamma$  par le bore seul, serait dû à une diminution de la vitesse de croissance et ceci à partir de concentrations de l'ordre de  $35.10^{-6}$ .

En ce qui concerne l'action combinée du bore et du carbone on comprend facilement que jusqu'à des teneurs en carbone de 600 à  $700.10^{-6}$  l'influence de ce dernier, agissant aussi sur la vitesse de croissance mais beaucoup moins vite, passe inaperçue devant celle du bore. On comprend de même que pour les teneurs plus élevées, l'action du bore agissant sur la vitesse de croissance et celle des carbures d'uranium servant de germes, soient additives.

## III - AUTRES ELEMENTS D'ADDITION

A la suite de ces premiers résultats il nous est apparu intéressant d'explorer systématiquement l'action des éléments voisins du bore et du carbone dans la classification périodique.

### III.1 - Béryllium

Les premiers essais ont été conduits sur de petits échantillons d'alliage U-Mo 1,1 pour cent, tels que définis ci-dessus. Les résultats obtenus ont été consignés sur les figures 21 et 22. On constatera évidemment que le béryllium a encore une action affinante notable tout à fait voisine de celle du bore.

Ces premières remarques ont été généralisées à titre d'exemple sur un alliage U-Mo 0,2 pour cent présentant un domaine d'existence notable de la phase  $\beta$ . L'addition de  $160.10^{-6}$  de béryllium conduit à un grain  $\gamma$  de l'ordre de  $80 \mu$  c'est-à-dire relativement très fin. Par contre, nous remarquerons qu'il n'y a pas dans ce cas d'action sensible sur la cristallisation  $\alpha$  à l'inverse de ce qu'il se passe avec le bore, comme nous l'avons montré d'autre part [11].

Comme précédemment, l'addition supplémentaire de carbone augmente l'effet du béryllium. Par exemple dans le cas d'un alliage U-Mo 1,1 pour cent refroidi à une vitesse de l'ordre de  $110 \text{ }^\circ\text{C/mn}$  on obtient les valeurs ci-dessous :

U-Mo 1,1 % - Be $130.10^{-6}$	C $430.10^{-6}$	: $\gamma/\text{mm}^2 = 350$
U-Mo 1,1 % - Be	C $1300.10^{-6}$	: $\gamma/\text{mm}^2 = 725$

Une coulée semi-industrielle de tubes correspondant à des vitesses de solidification plus faibles a permis de confirmer ces premières conclusions (figure 23). Nous en indiquons sur le tableau I les résultats comparés à ceux déjà mentionnés dans le cas du bore.



### III.2 - Phosphore

Par dilution à partir d'uranium contenant  $500 \cdot 10^{-6}$  de phosphore, nous avons élaborés quelques alliages U-Mo 1,1 % pour des teneurs en phosphore comprises entre 100 et  $500 \cdot 10^{-6}$ . Ces éprouvettes ont été réalisées sous forme de petits tubes ( $\phi = 7 \times 13,5$ ) tels que décrits ci-dessus. Les résultats sont indiqués sur le tableau III.

Jusqu'à présent il nous a été impossible d'introduire de façon commode du phosphore lors de nos élaborations. Pour cette raison nous n'avons pas poursuivi plus loin ces essais mais il apparaît cependant de ces premières constatations que le phosphore aurait une action affinante notable à partir de concentration de l'ordre de  $300 \cdot 10^{-6}$ .

### IV - AUTRES ELEMENTS

Pour tenter de généraliser l'exploration envisagée nous avons réalisé des alliages U-Mo 1,1 % contenant différentes teneurs et jusqu'à 0,1 % de soufre, oxygène et azote. Le soufre était introduit à partir de bisulfure de molybdène, l'azote et l'oxygène par barbotage de gaz à l'intérieur du bain liquide.

En aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence d'influence significative de l'un quelconque de ces éléments.

### CONCLUSIONS

De ces différents essais il apparaît donc que de très faibles additions de bore, béryllium, carbone ou phosphore, tous éléments de faible diamètre atomique, affinent la structure de solidification des alliages uranium-molybdène. Dans tous les cas nous avons été conduits à supposer que cet affinage était lié à une diminution de la vitesse de croissance du solide, attribuée peut-être à une obstruction mécanique de précipités formés à l'interface solide-liquide ou à une modification des propriétés physiques de cet interface [12].

Dans le cas particulier du carbone nous pensons que pour certaines conditions expérimentales il se superpose à ce mécanisme un effet de germination hétérogène à partir de carbures d'uranium finement précipités avant la solidification du métal. Il n'est pas surprenant de constater que ce dernier mécanisme soit exceptionnel et lié au carbure UC ; en effet il nécessite que les réseaux cristallins des germes et de la matrice présentent une identité convenable ce qui est le cas, par exemple, pour les plans  $(100)_{U\gamma}$  et  $(111)_{UC}$ .

Ce phénomène de germination hétérogène, à partir de carbure UC, serait en fait plus général puisque nous l'avons rencontré non seulement dans le cas de solidification d'alliages d'uranium mais aussi lors de leurs transformations  $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ . Par exemple, nous avons pu montrer qu'après trempe à l'eau depuis le domaine  $\beta$  et pour une concentration en carbone fixée à  $500 \cdot 10^{-6}$ , la cristallisation  $\alpha$  d'un alliage Sicral F<sub>1</sub> est d'autant plus fine que le nombre de précipités de carbures est plus élevé [13]. De même, dans le cas d'alliages uranium-molybdène, certains aspects micrographique décrits d'autre part nous laissent supposer que ces carbures servent de germes à la décomposition  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ .

En conclusion, l'addition de très faibles proportions de certains éléments tels que le bore, le béryllium et le carbone, permettraient d'assurer pour les alliages uranium-molybdène en particulier une cristallisation  $\gamma$  fine avec tous les avantages que cela entraîne. Précisons pour terminer que l'addition de 600 à  $800 \cdot 10^{-6}$  de carbone est à l'heure actuelle systématiquement utilisée pour les fabrications de série de certains éléments combustibles nucléaires. Sans préjuger des autres améliorations que l'on peut en attendre, en particulier son rayonnement, nous avons parfaitement confirmé l'intérêt métallurgique souhaité, c'est-à-dire un affinage de la structure  $\gamma$  et une meilleure homogénéité de la structure  $\alpha$  résultante.

- Tableau I -

Addition en $10^{-6}$	Teneur en Mo en %	Teneur en C en $10^{-6}$	Vitesse de refr à 1000 °C	Grains $\gamma/mm^2$
	1,08	630	28 °C/mn	23
	1,08	790	200 °C/mn	73
Bore $100 \cdot 10^{-6}$	1,18	650	22 °C/mn	45 - 60
	1,18	650	120 °C/mn	140 - 160
Béryllium $130 \cdot 10^{-6}$	1,08	570	28 °C/mn	42 - 140
	1,08	620	120 °C/mn	25 - 600 (hétérogène)

- Tableau II -

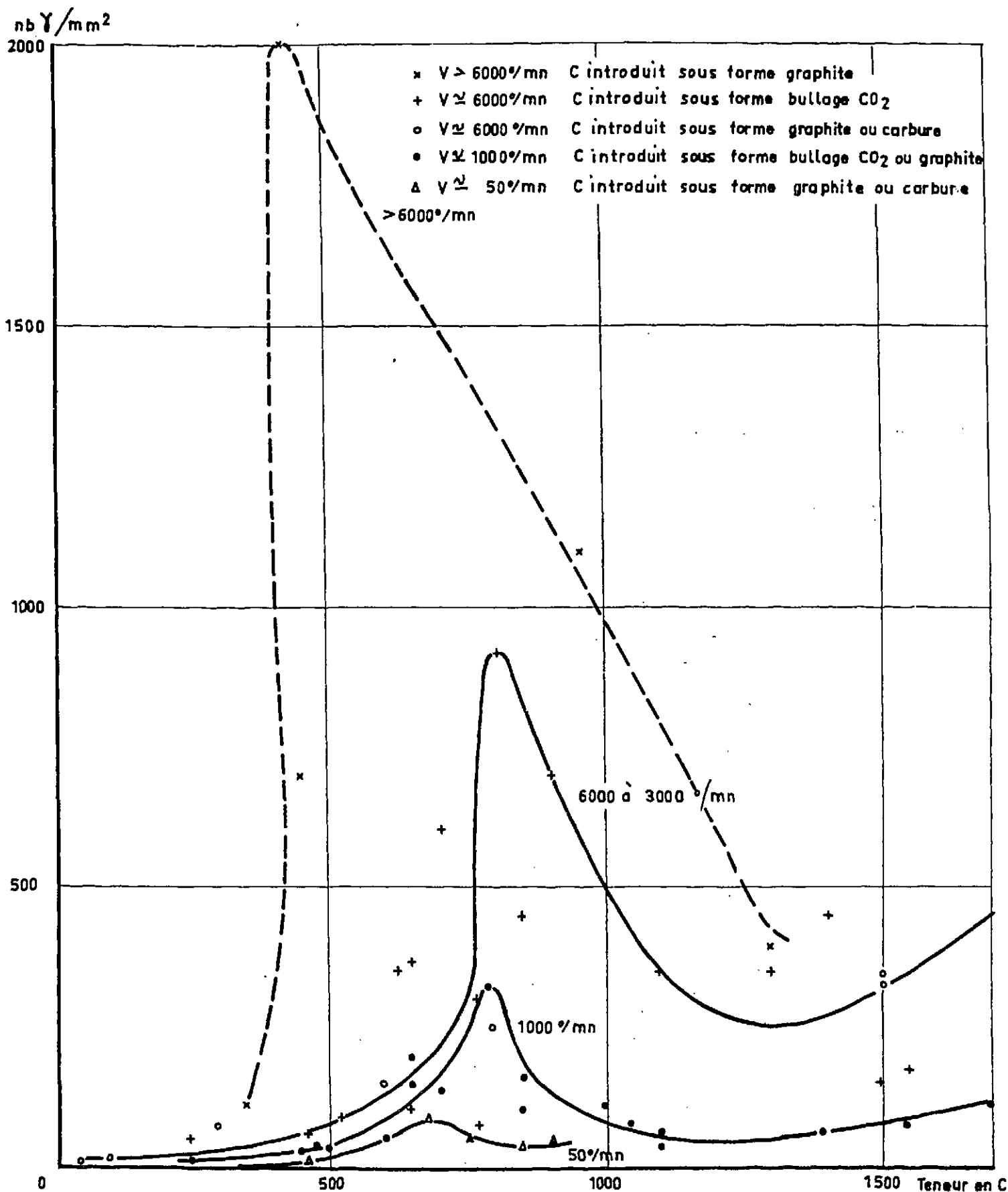
Teneur en Mo en %	Teneur en B en $10^{-6}$	Teneur en C en $10^{-6}$	Grains $\gamma/mm^2$	
			Vitesse de refr $\approx$ 110 °C/mn en tête	Vitesse de refr $\gg$ 110 °C/mn en pied
0,9	0	670	77	435
0,9	25	145	6	400
0,9	50	315	51	780
0,9	100	675	225	3540
0,8	0	380	23	336
0,8	50	225	114	714
0,8	100	595	136	2200

- Tableau III -

Phosphore 10 <sup>-6</sup>	Carbone 10 <sup>-6</sup>	$\gamma/mm^2$	
		Vitesse de refr $\approx 110$ °C/mn	Vitesse de refr $> 110$ °C/mn
100	450	130	
100	900	78	
100	500		1150
100	980		5000
200	670	95	
200	1030	800	
200	660		2750
200	1150		7700
300	840	450	
300	1030	1060	
300	830		2600
300	1110		16000
500	950	670	
500	1120		4400
-	500	25-45	
-	900	50-80	

BIBLIOGRAPHIE

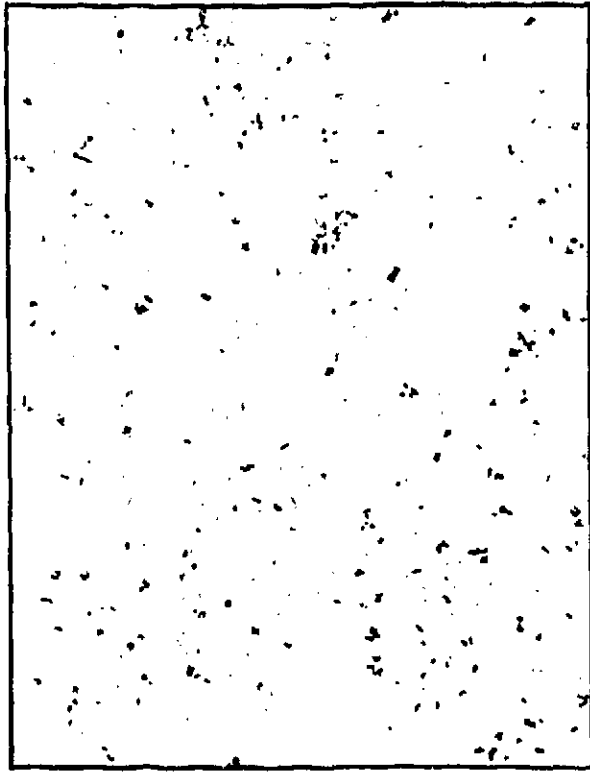
- [1] LEHMANN J., DECOURS J.  
Rapport CEA-2568, 1964
- [2] LEHMANN J., DECOURS J.  
J. Mat. Nucl., 1964, 12 - 70
- [3] DECOURS J., FABRIQUE B., NINOT J., PEULT B.  
CR. DM-T-RMA 66-319, 1966
- [4] LEROUGE G., DECOURS J.  
Rapport CEA 2579, 1964
- [5] DECOURS J., ROUANET P., COLOMBIE M.  
CR. Acad. Sc. Fr., 1965, 261 - 3601
- [6] COLOMBIE M., DECOURS J.  
Rapport CEA 3093, 1966
- [7] BOULEAU M.  
CR. CEA-DM-T n° 6524
- [8] BLUMENTHAL B.  
ANL 5958, 1959
- [9] STREETS F.G., STOBO S.J.  
J. Inst. Metals, 1963, 92, 171
- [10] HOWLET  
J. of I of M., 1959, 1960, vol. 88 - 91-92
- [11] de L. DAVIES V., WEST J.M.  
J. Inst. Metals, 1963, 92 - 175
- [12] FOURE M., LAUQUE J.P., COLOMBIE M., DECOURS J.  
J.M.N., à paraître
- [13] MAGNIER P.  
Rapport CEA à paraître



INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE SUR LA TAILLE DU GRAIN  $\gamma$   
 POUR DIFFERENTES VITESSES DE SOLIDIFICATION.

BE12305 .7 00

FIG. 1



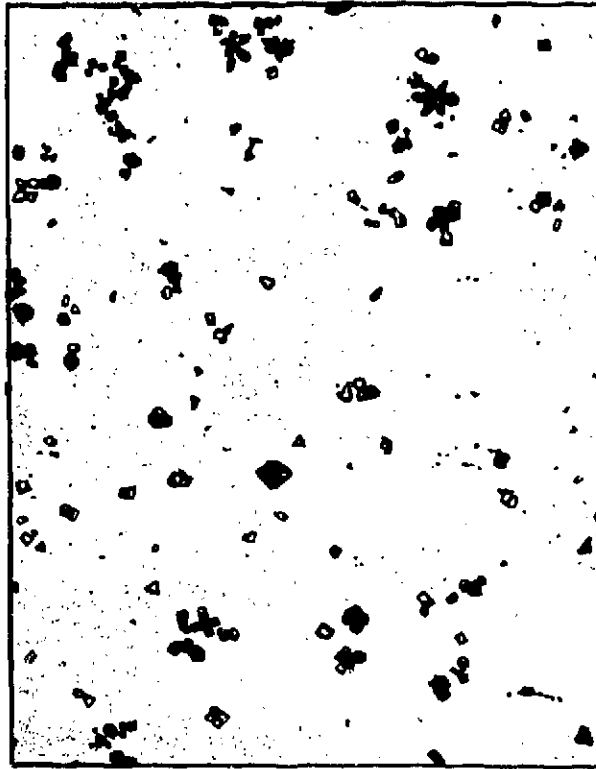
R 3738  
TENEUR EN CARBONE:  $270 \cdot 10^{-6}$   
Nb DE GRAINS  $\gamma/\text{mm}^2$ : 23

a



R 3811  
TENEUR EN CARBONE:  $785 \cdot 10^{-6}$   
Nb DE GRAINS  $\gamma/\text{mm}^2$ : 324

b



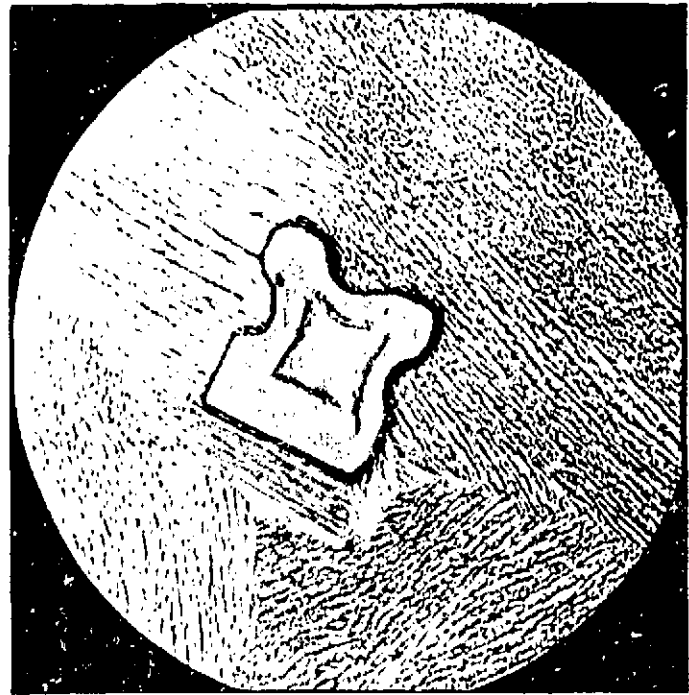
R 3580  
TENEUR EN CARBONE:  $1100 \cdot 10^{-6}$   
Nb DE GRAINS  $\gamma/\text{mm}^2$ : 72

c

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE SUR LA TAILLE DES PRECIPITES  
E CARBURES ET SUR LA CRISTALLISATION  $\gamma$ .

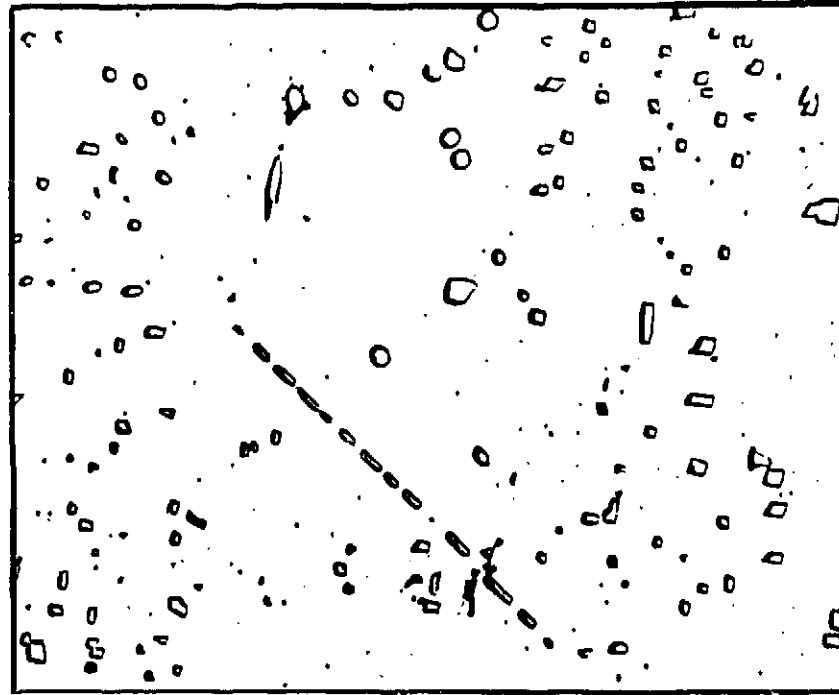
d A 13115 .7 00

FIG. 2



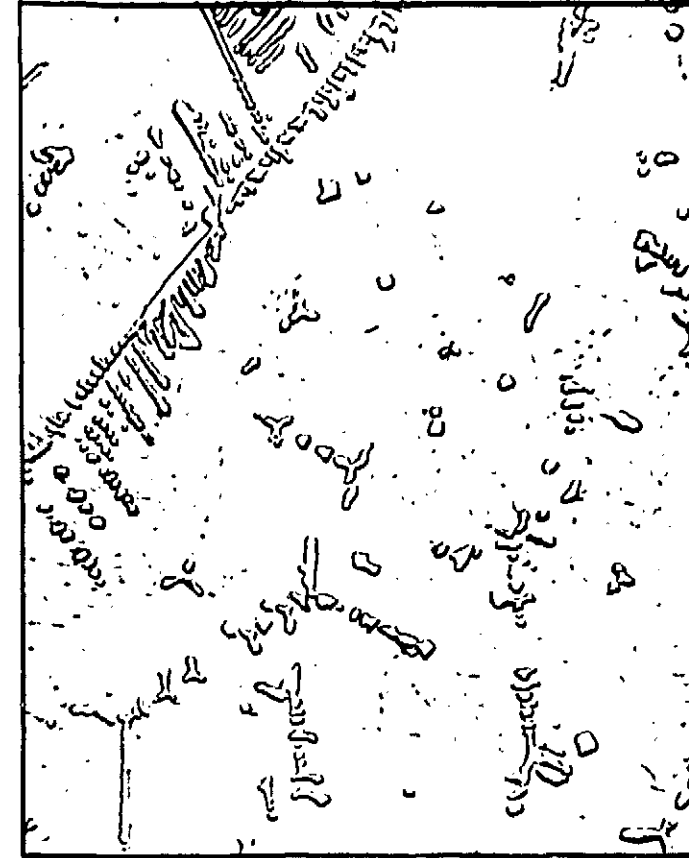
25294 l.o. x1600  
 ALLIAGE U Mo 1,1% - C 0,05%

FIG. 3



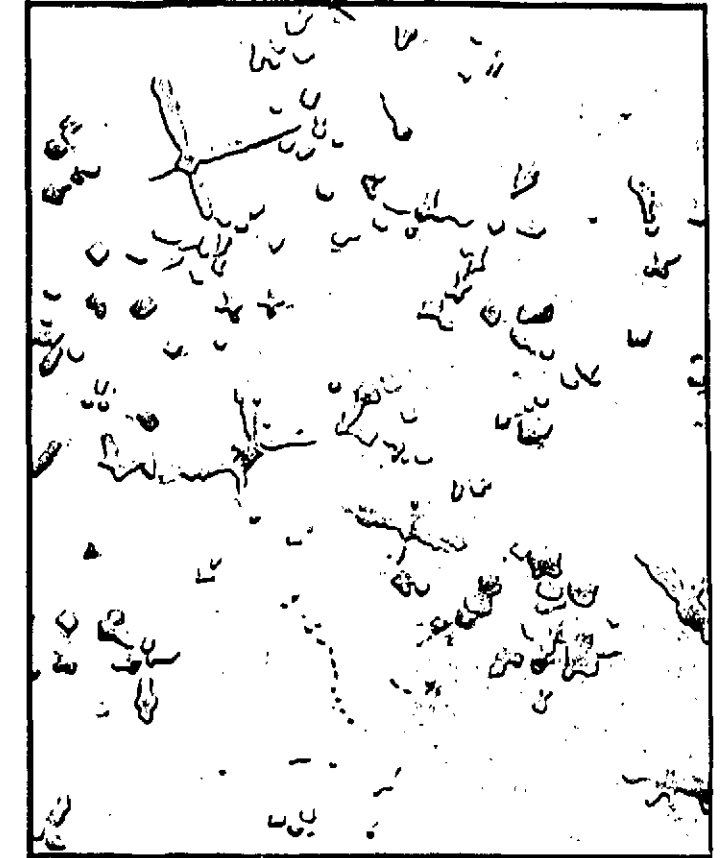
26243 l.o. x800  
 ALLIAGE U Mo 1,1% - C 0,075%

FIG. 4



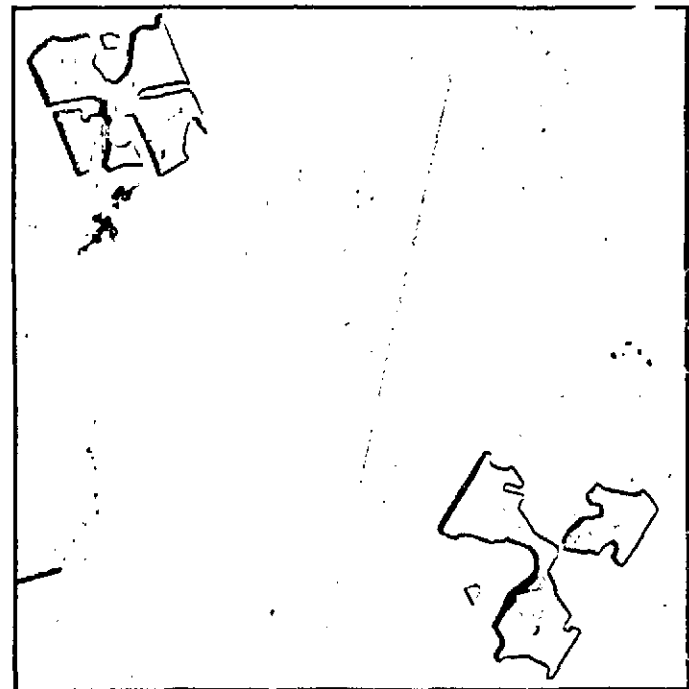
26 205  
 U Mo 1,1% - C 0,25% - Ref. de 100°C/mn  
 entre 1900 et 1100°C.

FIG. 7



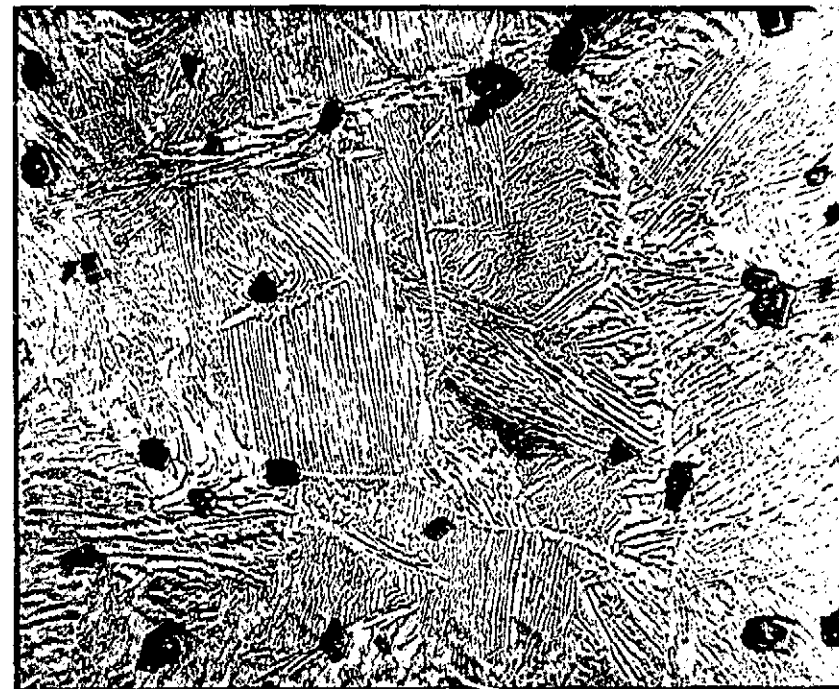
26188  
 U Mo 1,1% - C 0,20% Refroidissement très  
 rapide entre 1500 et 1100°C.

FIG. 8



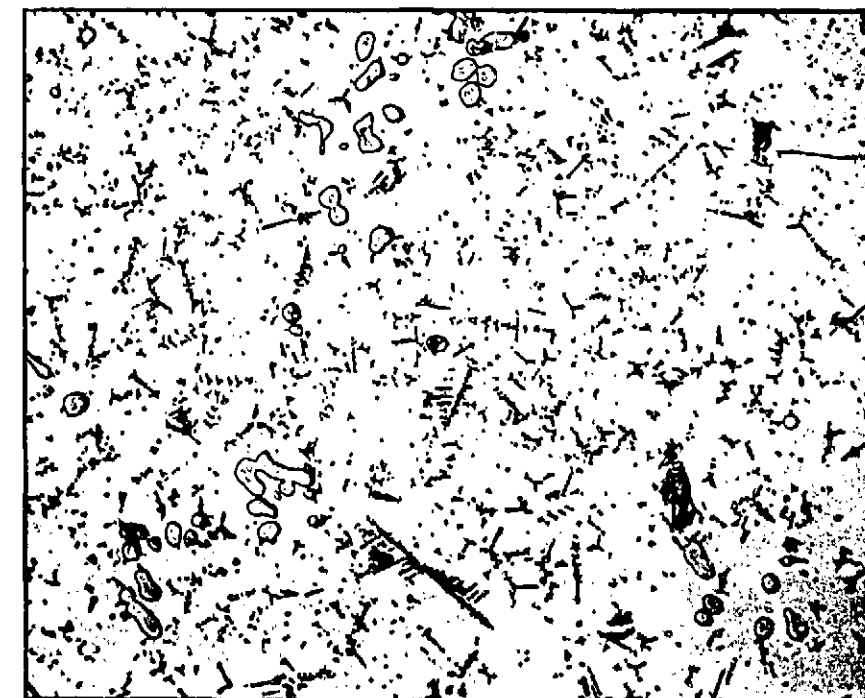
l.o. x800  
 ALLIAGE U Mo 1,1% - C 0,04%

FIG. 5



17703 l.o. x450  
 ALLIAGE U Mo 1,1% - C 0,06%

FIG. 6



26 204  
 U Mo 1,1% - C 0,25% - Refroidissement identique à FIG 7

FIG. 9

Carbures  
 dendritiques  
 Carbures de  
 décanation  
 Carbures formés  
 au cours de la  
 solidification.

MORPHOLOGIE DES CARBURES POUR DIFFERENTES TENEURS EN CARBONE ET DIFFERENTES VITESSES DE SOLIDIFICATION.

E d A 13116 .7 00



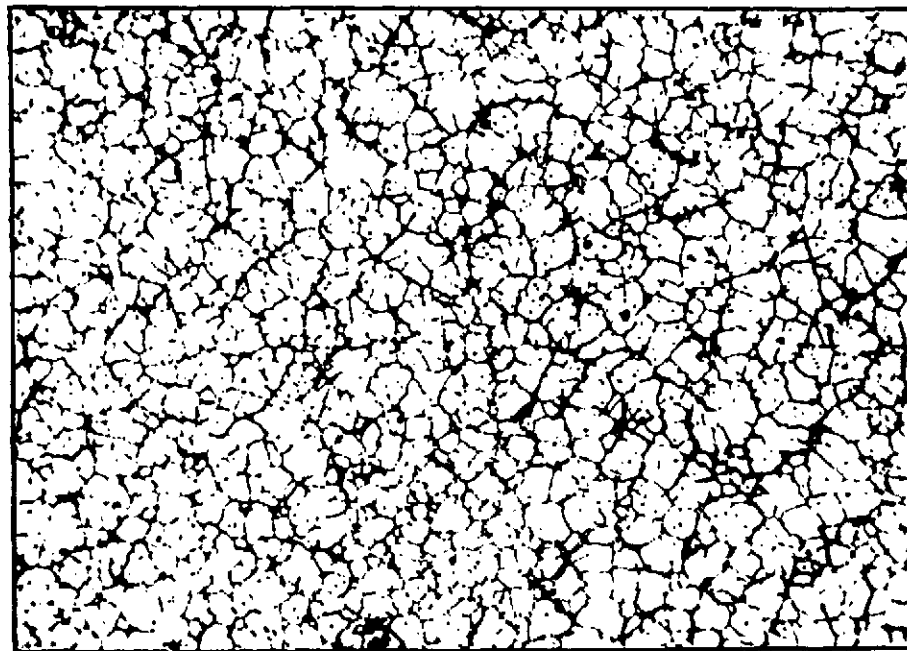
R 6061  
ALLIAGE U Mo 1,1%

a



R 2391  
ALLIAGE U.Mo 1,1% - B 0,01%

b



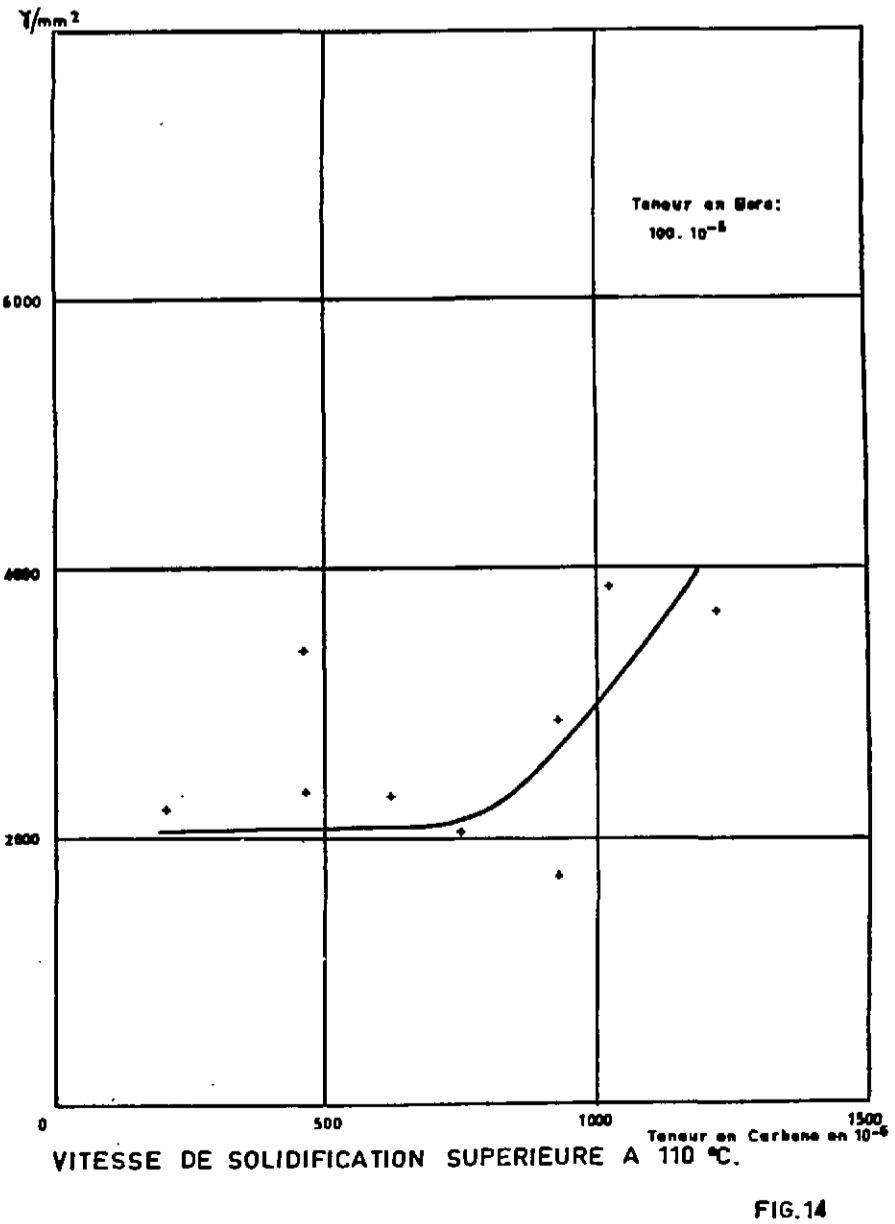
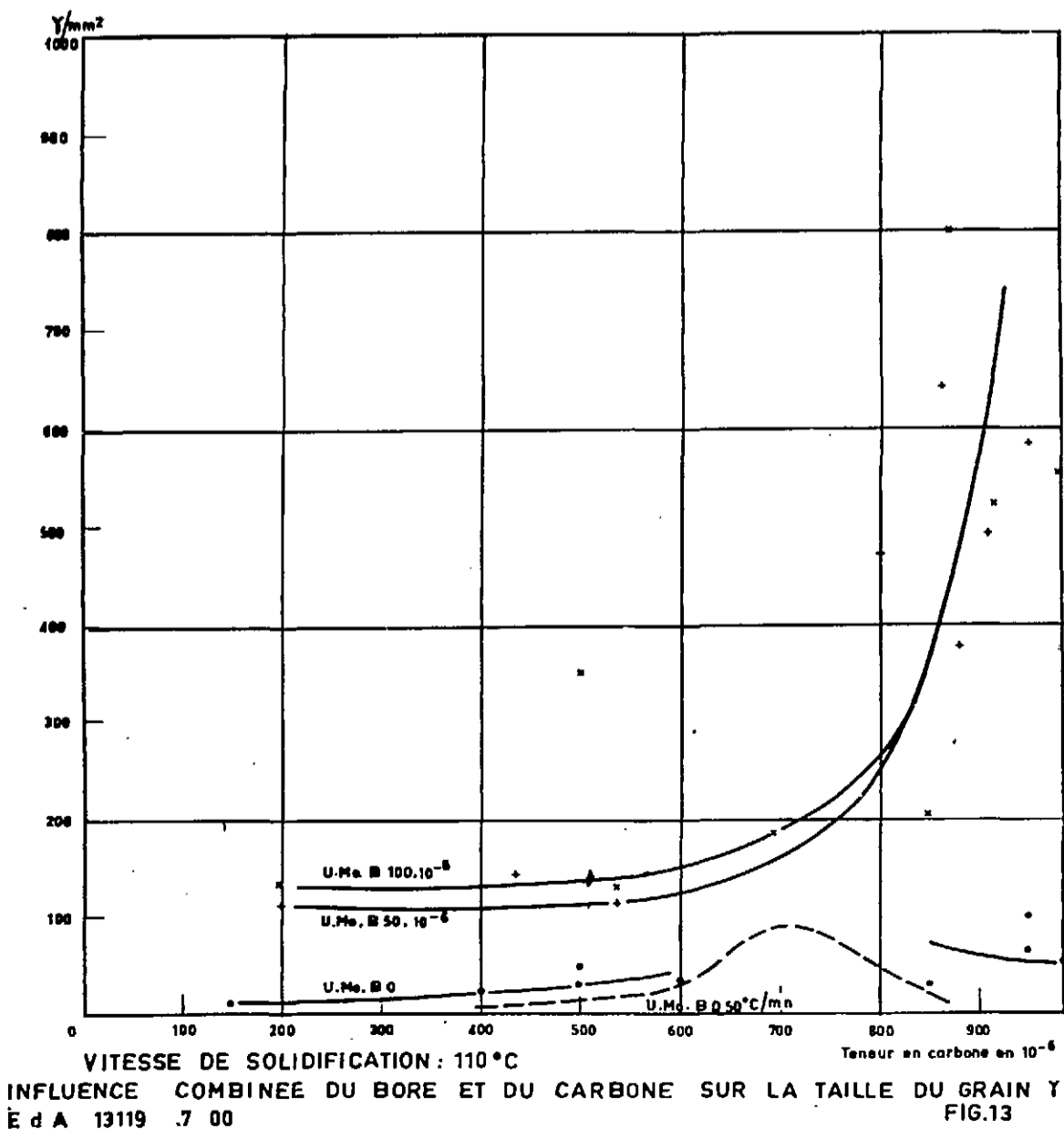
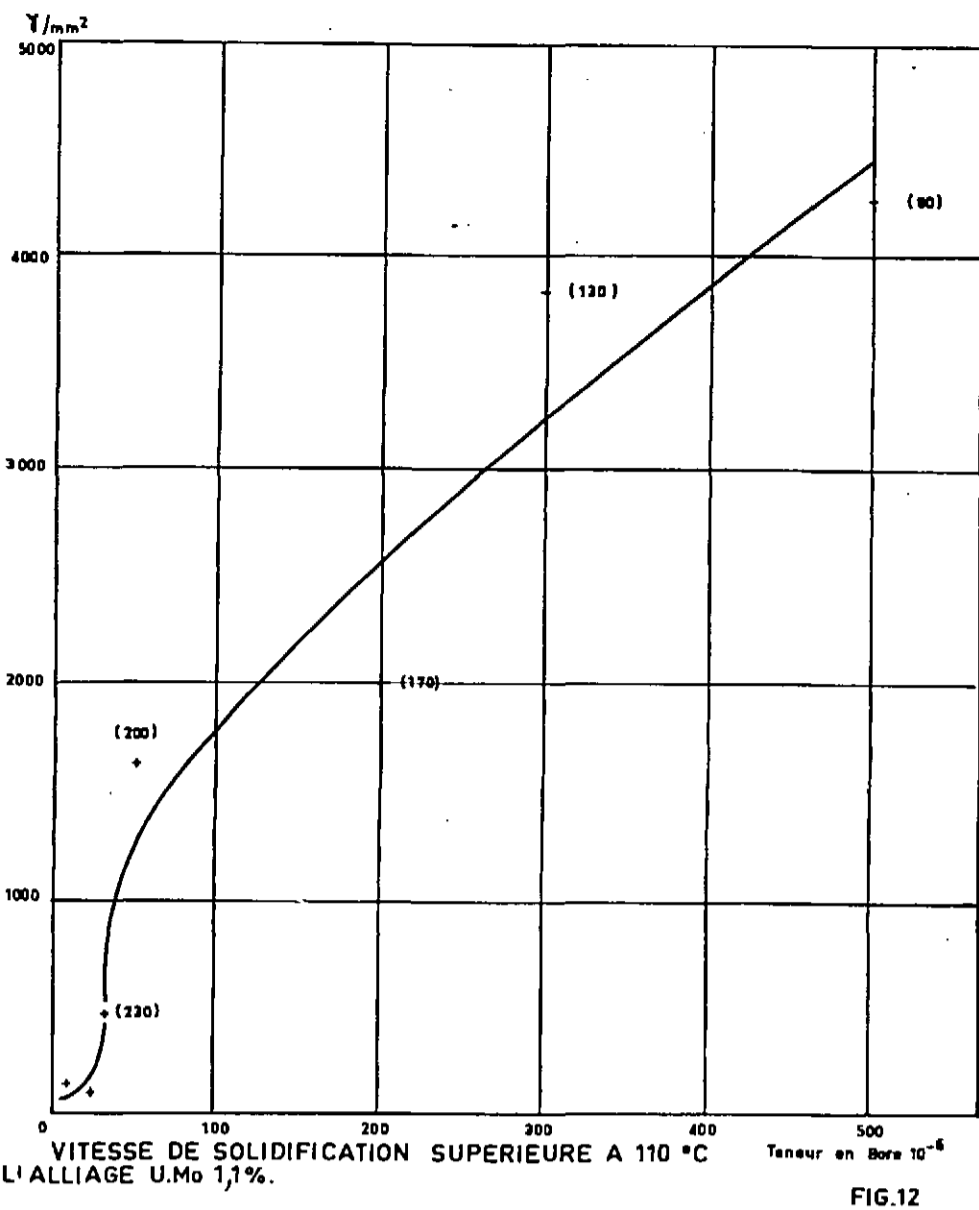
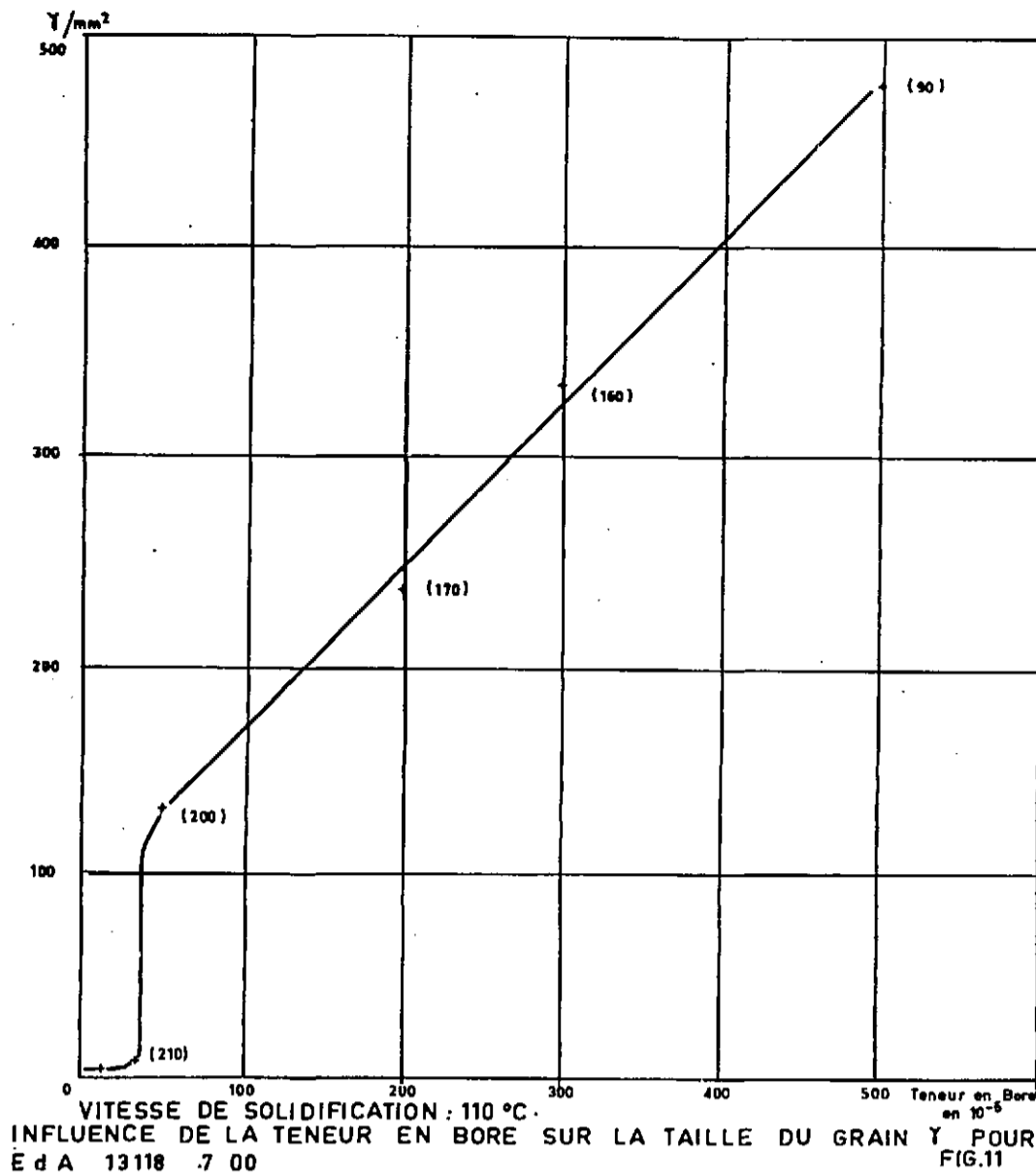
R 2666  
ALLIAGE U Mo 1,1% - B 0,03%

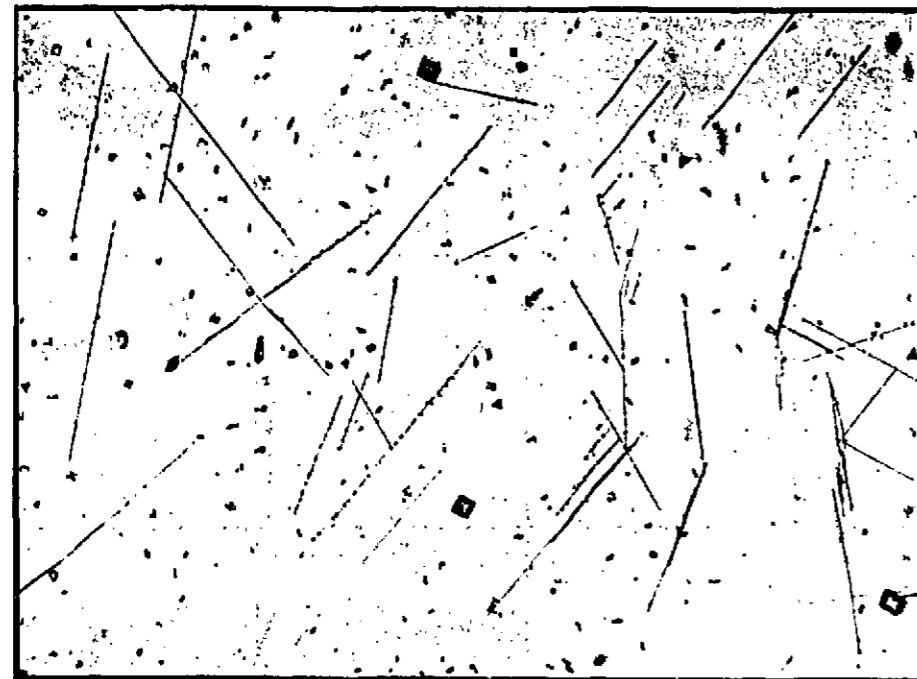
c

INFLUENCE DE LA TENEUR EN BORE SUR LA TAILLE DU GRAIN  $\gamma$  POUR  
UNE MEME VITESSE DE SOLIDIFICATION.

E d A 13117 .7 00

FIG.10





R 2894 L.o. x150  
 ALLIAGE U Mo 0,9 -B 25.10<sup>-6</sup>

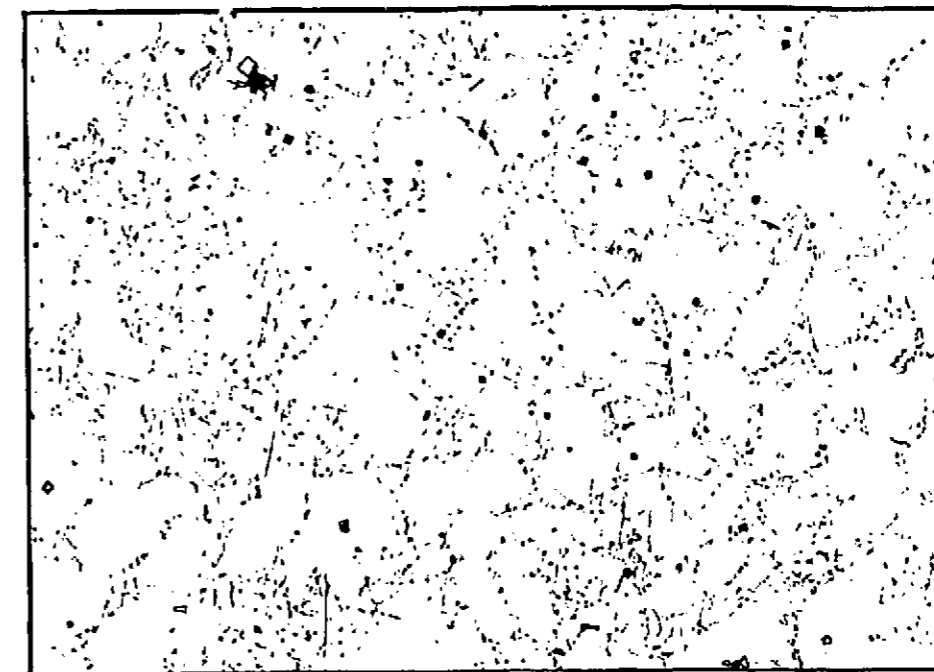
FIG.15



R 7082 L.o. x 800  
 ALLIAGE U Mo 0,4 - B 100.10<sup>-6</sup>

FIG.16

MORPHOLOGIE DES BORURES POUR LES FAIBLES TENEURS EN BORE  
 (DE L'ORDRE DE 25.10<sup>-6</sup>)  
 E d A 13120 .7 00

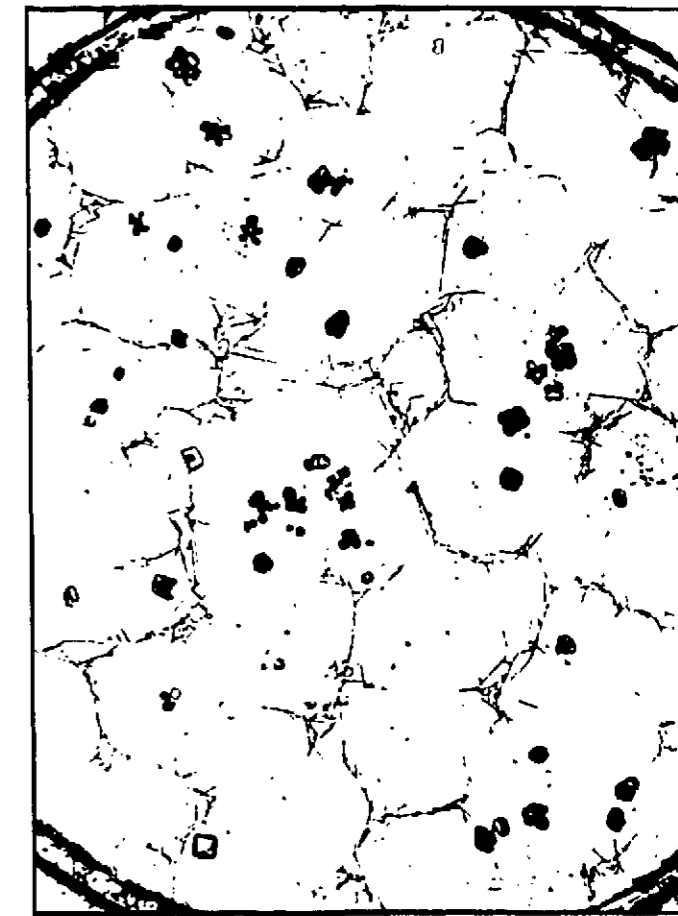


R 6107 L.o. x150  
 ALLIAGE U Mo 0,9% .B 500.10<sup>-6</sup>

FIG.17



R 2765 L.o. x250  
 ALLIAGE U Mo 1,1% . B 100.10<sup>-6</sup>  
 FIG.18a



R. 2762 L.o. x250  
 FIG.18b  
 MORPHOLOGIE DES BORURES POUR LES TENEURS INTERMEDIAIRES EN BORE.  
 E d A 13121 .7 00

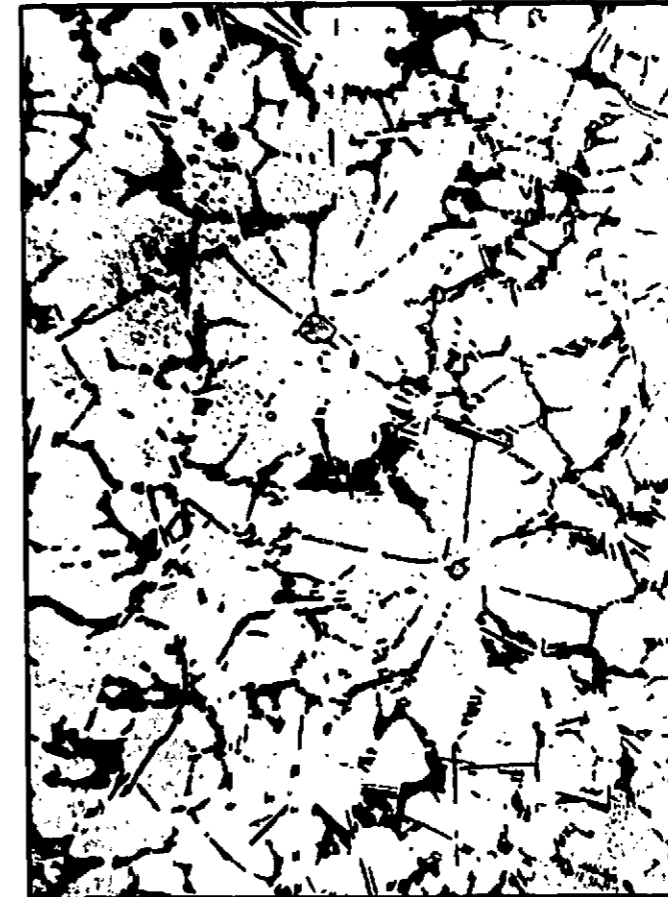




R 2525  
ALLIAGE U Mo1,1% - B 0,1% .

MORPHOLOGIE DES BORURES POUR LES FORTES TENEURS EN BORE.  
E d A 13122 .7 00

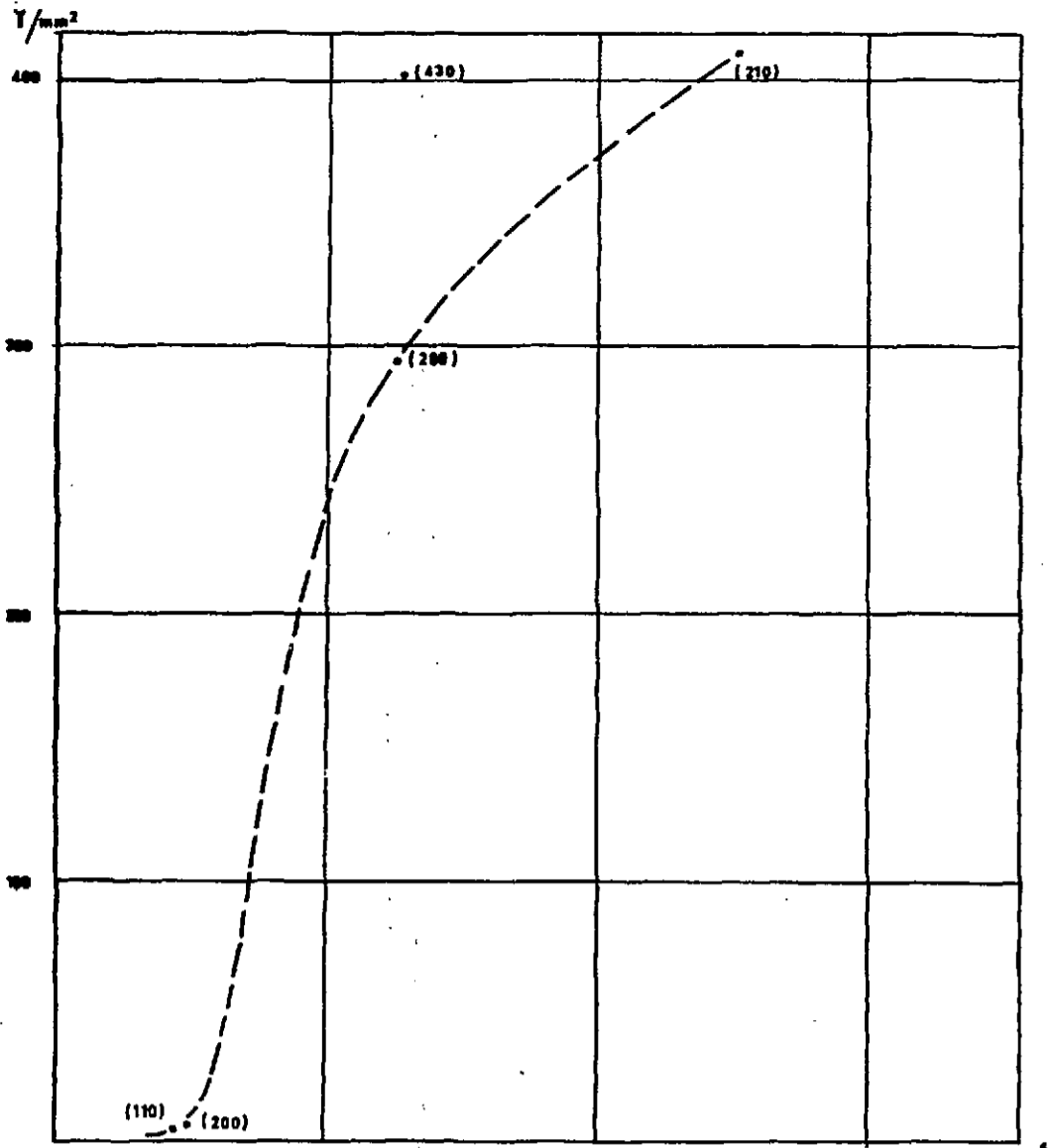
FIG.19



R. 3004                      l.o.                      x600

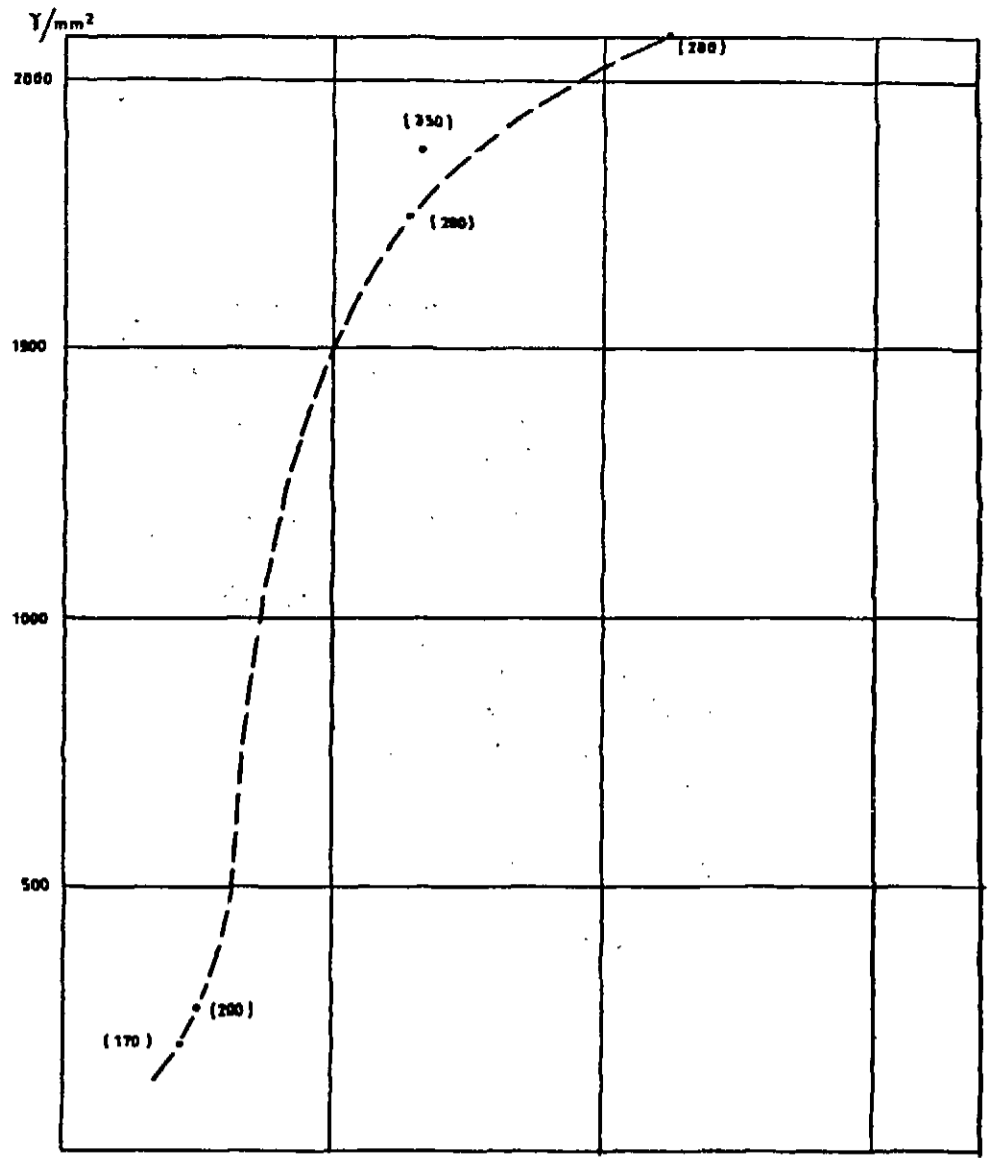
MORPHOLOGIE DES BORURES POUR UN ALLIAGE URANIUM-BORE.  
A  $500 \cdot 10^{-6}$  SOLIDIFIE A GRANDE VITESSE.  
E d A 13123 .7 00

FIG. 20



VITESSE DE SOLIDIFICATION : 110 °C.  
 INFLUENCE DU BERYLLIUM SUR LA TAILLE DU GRAIN  $\gamma$   
 E d A 13124 .7 00

FIG.21

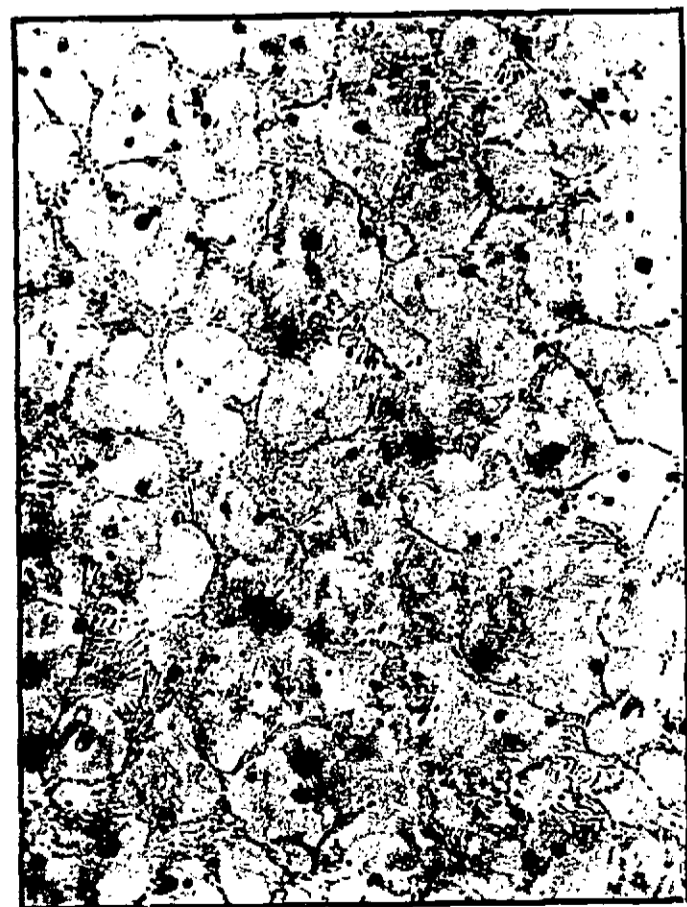


VITESSE DE SOLIDIFICATION SUPERIEURE A 110 °C.  
 Teneur en Be  $10^{-6}$

FIG.22

MICROSTRUCTURE D'UN ALLIAGE U.Mo 1,1% - Be 250 . 10<sup>-6</sup> SOLIDIFIE  
 A FAIBLE VITESSE.  
 E d A 13125 .7 00

FIG.23



R.2282

L.O.

x150

**FIN**