
PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

6.1

INFLUENCE DU BORE
SUR LA CRISTALLISATION α
DES ALLIAGES D'URANIUM

par

*Michel FOURE, Jean-Pierre LAUQUE,
Michel COLOMBIE, Jacques DECOURS*

DIRECTION DES PILES ATOMIQUES

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA - R - 3498

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-3498 - FOURE Michel, LAUQUE Jean-Pierre,
COLOMBIE Michel, DECOURS Jacques

INFLUENCE DU BORE SUR LA CRISTALLISATION α DES
ALLIAGES D'URANIUM

Sommaire. - Ce rapport rassemble les résultats de l'étude de l'influence du bore sur la cristallisation α des alliages d'uranium. En effet, l'addition de bore en très faible quantité produit un affinage important du grain α pour des vitesses de refroidissement très faibles (de l'ordre de 10 à 20 °C/mu).

Cet affinage est attribué à la présence de précipités de borures UB_2 servant de germes hétérogènes lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Cette action est d'autant plus importante que la dispersion de borures est plus fine.

Après avoir étudié de façon précise les alliages à faibles teneurs en molybdène (0,2 et 0,4 % de Mo) avec addition de ./.

CEA-R-3498 - FOURE Michel, LAUQUE Jean-Pierre,
COLOMBIE Michel, DECOURS Jacques

THE INFLUENCE OF BORON ON ALPHA CRYSTALLIZATION
OF URANIUM ALLOYS

Summary. - This paper contains results of a research in alpha crystallization of uranium alloys. An addition of small quantities of boron produces an important refining of alpha grains for very small cooling rates (about 10 - 20 °C/minute). This refining is attributed to the presence of UB_2 boride precipitation, acting as heterogeneous germs during the beta \rightarrow alpha transformation. This action is the more important, as boride dispersion is thinner.

After a thorough study of alloys with small contents of molybdenum (0.2 to 0.4 % Mo) and an addition of $100 \cdot 10^{-6}$ of boron during isotherme and/or continuous cooling, the ./.

100. 10^{-6} de bore, en refroidissement isotherme et en refroidissement continu les auteurs décrivent l'affinage obtenu pour différents alliages à très faible teneur (USi, UCr, UMoAl, UMoSi, UMoSn, etc...) et même pour l'uranium technique, sous réserve que les précipités de borures soient finement dispersés.

L'addition de très faibles quantités de bore ne modifie pas sensiblement les propriétés mécaniques.

1968

36 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

authors describe refining obtained for different alloys with very small contents (U-Si, U-Cr, U-Mo-Al, U-Mo-Si, U-Mo-Sn, etc...) and even for technical uranium, under condition, that boride precipitation is very thinly dispersed.

Additions of very small quantities of boron do not sensibly modify mechanical properties.

1968

36 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^e.

- Rapport CEA-R-3498 -

PLAN DE CLASSIFICATION

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

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Direction des Piles Atomiques
Département de Métallurgie
Services de Technologie
Service de Recherches Métallurgiques Appliquées

INFLUENCE DU BORE SUR LA CRISTALLISATION α
DES ALLIAGES D'URANIUM

par

Michel FOURE, Jean-Pierre LAUQUE, Michel COLOMBIE,
Centre de Recherches de la CERCA Romans

Jacques DECOURS
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

- Juillet 1968 -

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE 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^e.

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^e.

I - INTRODUCTION

L'utilisation sous rayonnement d'alliages d'uranium nécessite certaines caractéristiques métallurgiques et, entre autres, l'obtention d'un grain α fin. Pour obtenir cet affinage de la structure α , il est en général nécessaire de faire subir à l'alliage un traitement thermique de trempe ou de refroidissement contrôlé. Certaines compositions au contraire n'ont jamais pu être affinées tout au moins par des opérations simples et industriellement utilisables. En particulier, les alliages U-Mo titrant moins de 1 % de molybdène et cependant fort intéressants pour d'autres raisons, nécessitaient des trempes isothermes peu souhaitables.

Nous avons déjà signalé d'autre part (1) (2), que l'addition de quelques centaines de ppm de carbone modifiait sensiblement la morphologie des alliages U-Mo 1,1 % et nous avons étudié plus en détail son action sur la cristallisation primaire γ . Dans ces conditions, il nous est apparu intéressant de rechercher si l'addition, en très faibles quantités, d'autres éléments, en particulier de faible diamètre atomique, ne permettrait pas d'affiner ces mêmes alliages.

Parmi les essais effectués, nous retiendrons ici ceux traitant de l'addition de bore. Cet élément en effet semble avoir une action affinante assez générale, qu'il s'agisse du molybdène (3), du magnésium (4) ou même de certains aciers austénitiques. Nous verrons de même que le rôle du bore en faibles proportions est très important dans le cas de certains alliages d'uranium.

En particulier, sur les alliages uranium-molybdène, il peut avoir deux actions différentes qu'il s'agisse d'un affinage de la cristallisation primaire γ lors de la solidification ou d'un affinage de la cristallisation α à l'occasion des transformations de phases ultérieures. La première de ces actions fera l'objet d'une autre publication (9) et nous ne retiendrons ici que la seconde.

Après avoir étudié de façon précise les alliages à faibles teneurs en molybdène, nous décrirons l'affinage obtenu pour différents alliages d'uranium. En conclusion, nous proposons un mécanisme pour expliquer les résultats obtenus.

Précisons enfin que l'utilisation de bore en tant qu'élément d'alliage n'est pas à prohiber totalement même pour des réacteurs nucléaires à neutrons thermiques. Si les proportions sont assez faibles, on peut en effet envisager d'utiliser du bore enrichi en son isotope B^{11} dont la section de capture est négligeable.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les lingots utilisés pour les examens micrographiques sont élaborés au four à induction haute fréquence en creusets et moules de graphite poteyés au zirconate de chaux. Ils sont coulés sous forme de tubes de dimensions approximatives :

- diamètre intérieur : 7 mm
- diamètre extérieur : 13,5 mm
- longueur : 170 mm

Les éléments d'alliages sont ajoutés dans les charges de fusion, le bore en particulier sous forme de poudre.

Les conditions de coulée sont telles que l'on réalise les vitesses de refroidissement suivantes en tête et pied des lingots :

	Vitesse instantanée à :			Vitesse moyenne * entre 800 et 600°C
	1100°C	1000°C	600°C	
Tête	110°C/mn.	70 à 80°C/mn	25 à 30°C/mn	15°C/mn
Pied			18 à 22°C/mn	80°C/mn

Les dosages de molybdène ont été réalisés chimiquement par spectrophotométrie du complexe rouge orangé du thiocyanate de molybdène. L'analyse du bore présentait certaines difficultés qui nous ont conduit à mettre au point une méthode de dosage chimique, décrite en annexe.

Nous rappellerons dans chaque cas les méthodes expérimentales mises en oeuvre. Mais il s'agit toujours de techniques relativement classiques ou décrites par ailleurs sur lesquelles il est inutile de revenir ici dans le détail.

III - ETUDES METALLURGIQUES DES ALLIAGES U-Mo-B

De nombreuses élaborations ont été réalisées dans les mêmes conditions pour des teneurs en molybdène comprises entre 0 et 2 % et des concentrations en bore comprises entre 0 et $1\ 000 \cdot 10^{-6}$.

3.1 - Pour les teneurs supérieures à 1 %, l'alliage est déjà affiné sans addition de bore (5). L'action de celui-ci se limite donc à améliorer cet affinage et surtout à supprimer toute trace d'hétérogénéité (soit de taille de grain γ , soit due à la germination sympathique). En effet, l'influence principale du bore est ici de diminuer considérablement la taille de la cristallisation γ

* NOTA - Pour des raisons pratiques, le chauffage auxiliaire des moules est arrêté au-dessus de 600°C. Ceci explique que la vitesse instantanée à 600°C est supérieure à la vitesse moyenne entre 800 et 600°C.

comme l'indique le tableau ci-dessous et l'on sait que la formation d'hétérogénéités est d'autant plus faible que le grain γ est plus fin (6).

Teneur de l'alliage	Taille du grain γ (nombre de grains par mm^2)	
	Tête	Pied
U-Mo 1,1 %	4	133
U-Mo 1,1 % B $50 \cdot 10^{-6}$	105	1635
U-Mo 1,1 % B $200 \cdot 10^{-6}$	233	2000
U-Mo 1,1 % B $500 \cdot 10^{-6}$	480	4200

Influence du bore sur la taille de la cristallisation γ

Par contre, les alliages uranium - molybdène titrant moins de 1 % de molybdène présentent un grain grossier après refroidissement continu. Les figures 1 à 4 montrent que l'addition de bore à des concentrations de l'ordre de $100 \cdot 10^{-6}$ permet d'affiner de façon remarquable des alliages titrant 0,4 et 0,2 % de molybdène et ceci pour une plage de vitesse de refroidissement très large. Par contre, cet affinage est négligeable dans les conditions de coulée indiquées ci-dessus pour des concentrations en molybdène inférieures à 0,15 %.

Nous avons tracé sur les figures 5 et 6 les courbes représentant la taille des grains α en fonction de la concentration en bore et ceci pour 0,2 et 0,4 % de molybdène. Le rôle affinant du bore débute pour des concentrations comprises entre 25 et $50 \cdot 10^{-6}$ et cet effet n'évolue pratiquement plus au-delà de $50 \cdot 10^{-6}$. En dessous de $25 \cdot 10^{-6}$, il est moindre et les résultats obtenus sont plus hétérogènes. Notons d'autre part que les échantillons prélevés en pied des lingots donnent toutes choses égales par ailleurs, une cristallisation α plus fine. En effet, la vitesse de solidification γ est plus élevée, donnant une précipitation de borures plus fine et plus dispersée. Nous verrons que l'affinage est directement lié à la dispersion de ces borures.

Il apparaît donc, à la suite de ces premiers résultats, que pour les vitesses de solidification et de refroidissement industriellement utilisables, les limites inférieures de concentration en molybdène et en bore permettant un affinage direct du grain α sont respectivement de l'ordre de 0,15 % et de $35 \text{ à } 50 \cdot 10^{-6}$. Ces conclusions ont été vérifiées sur des éléments combustibles réels.

A partir des premières constatations ci-dessus, nous avons retenu deux alliages titrant respectivement :

$$\begin{cases} \text{Mo} = 0,2 \% & \text{B} = 100 \cdot 10^{-6} \\ \text{Mo} = 0,4 \% & \text{B} = 100 \cdot 10^{-6} \end{cases}$$

et à titre de comparaison un troisième alliage titrant 0,4 % de molybdène sans addition de bore. Les échantillons ont été élaborés dans les conditions précisées précédemment, la morphologie et la dispersion des borures étant constantes puisque liées aux cinétiques de solidification.

3.2 - Cinétique de transformation en refroidissement continu

De façon à préciser les plages de vitesses d'affinage, nous avons été conduits à déterminer la cinétique de transformation de ces différents alliages en refroidissement continu, c'est à dire à tracer les courbes TCR correspondantes, depuis le domaine γ et depuis le domaine β . On a noté après chaque traitement la taille du grain α résultant, apprécié par micrographie. Les essais ont été effectués sous vide secondaire et l'évolution des transformations de phase suivie par analyse thermique différentielle suivant une technique déjà décrite d'autre part (7).

Les résultats sont reportés sur les figures 7 et 8 pour l'alliage U-Mo 0,2 B $100 \cdot 10^{-6}$ et sur les figures 9 et 10 pour l'alliage U-Mo 0,4 B $100 \cdot 10^{-6}$. A titre de référence, la figure 11 représente la courbe TRC obtenue par refroidissement depuis le domaine γ de l'alliage à 0,4 % de molybdène, sans addition de bore. Le tableau suivant fournit les plages d'affinage pour ces différents alliages.

Alliage	Plage d'affinage en °C/mn	
	Traitement à partir de la phase γ	Traitement à partir de la phase β
U-Mo 0,2 % B $100 \cdot 10^{-6}$	2,5 à 85	5 à 50
U-Mo 0,4 % B $100 \cdot 10^{-6}$	7 à 92	6 à 50
U-Mo 0,4 % - U-Mo 0,2 %	Pas d'affinage dans ce domaine de vitesse de refroidissement.	

Les principales conclusions à tirer de ces essais peuvent se résumer comme suit :

- l'addition de $100 \cdot 10^{-6}$ de bore diminue sensiblement les temps d'incubation et élève les températures de transformation et ceci que le traitement soit effectué depuis le domaine γ ou depuis le domaine β ;
- l'action du bore s'exerce aussi bien pour les transformations de type eutectoïde que pour les transformations de type bainitique ;
- les examens micrographiques montrent, en fonction de la vitesse de refroidissement, une évolution progressive de la décomposition lamellaire $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, qui s'affine aux grandes vitesses de refroidissement ;
- les structures sont plus déchetées lorsque le refroidissement s'effectue à partir du domaine β ;
- à partir de $160^\circ\text{C}/\text{mn}$, commencent à apparaître les structures martensitiques pour l'alliage U-Mo 0,4 % B $100 \cdot 10^{-6}$.

3.3 - Cinétique de transformation en traitement isotherme

De façon à déterminer le mécanisme d'affinage par le bore, nous avons tracé les courbes T.T.T. de ces différents alliages depuis le domaine γ et depuis le domaine β .

Pour ce faire, nous avons utilisé un dilatomètre de trempe. La technique expérimentale a été décrite ailleurs (7) et nous n'y reviendrons pas ici.

Signalons seulement que dans le cas de l'alliage à 0,4 % de molybdène, les traitements en phase β ont été faits à 680°C de façon à éviter un maintien dans le domaine biphasé $\beta + \gamma$. Dans tous les cas, l'origine des temps est prise au début de la trempe et les début et fin de transformation sont définis par les changements de pente des courbes de dilatation. Enfin, précisons que le temps de maintien en phase β ou γ est toujours compris entre 10 et 15 minutes.

Les résultats sont reportés sur la figure 12 pour l'alliage U-Mo 0,2 % B. $100 \cdot 10^{-6}$ et sur la figure 13 pour l'alliage U-Mo 0,4 % B. $100 \cdot 10^{-6}$. Comme dans le cas des courbes TRC, la figure 13 représente également le diagramme T.T.T. à titre de comparaison, de l'alliage à 0,4 % de molybdène. Dans ce cas, la forme du diagramme et l'ordonnée du nez de la courbe sont en bon accord avec les résultats antérieurs (5) (10) et (11).

Les principales conclusions que nous pouvons tirer de ces essais peuvent se résumer comme suit :

U-Mo 0,4 % B. $100 \cdot 10^{-6}$

- Toutes choses égales par ailleurs, le bore diminue sensiblement les temps d'incubation qui passent, au nez des courbes, de 2 minutes à moins de 30 secondes.
- L'affinage de la structure α est excellent à haute température, entre 450 et 616°C par trempe depuis le domaine γ et entre 470 et 595°C depuis le domaine β et en particulier dans la branche supérieure du C supérieur, correspondant à la température eutectoïde.
- Le domaine de transformation martensitique semble considérablement élevé en température puisqu'il commencerait vers 475°C .

U-Mo 0,2 % B. $100 \cdot 10^{-6}$

Dans ce cas, les temps d'incubation sont beaucoup plus courts. Pour cette raison, les débuts de transformation n'ont pu être mis en évidence qu'à haute température. Le tracé de ces courbes T.T.T. n'apporte pas de conclusions sensiblement différentes de celles mentionnées ci-dessus.

3.4 - Influence des impuretés

Nous avons cherché à nous assurer que les propriétés d'affinage par le bore n'étaient pas exagérément sensibles aux impuretés pouvant être introduites lors d'élaborations industrielles. Parmi ces impuretés, les plus courantes sont le carbone, provenant des creusets en graphite et le silicium ou le zirconium provenant des revêtements de ces creusets et des moules.

Le tableau suivant concernant par exemple un alliage à 0,4 % Mo et 50 ou $100 \cdot 10^{-6}$ de bore, montre que le carbone n'a aucun effet sensible jusqu'à des teneurs de $500 \cdot 10^{-6}$ qui sont couramment admises. Il en est de même pour un alliage à 0,2 % de molybdène.

Mo %	B nominal en 10^{-6}	C 10^{-6}	Grain α en μ		
			Max.	Min.	Moy.
0,4	50	520	200	40	100
0,4	50	670	180	20	90
0,4	100	90	150	30	80
0,4	100	140	150	20	80
0,4	100	500	150	20	80

De la même façon, des concentrations en zirconium échelonnées entre quelques 10^{-6} et 900.10^{-6} n'ont aucune influence perceptible sur la taille de la cristallisation α .

Par contre, on sait que le silicium a une action rapide sur les cinétiques de transformation des alliages faiblement chargés en molybdène. Stabilisant la phase β le silicium a pour effet d'augmenter les temps d'incubation et de diminuer le domaine d'existence de la réaction eutectoïde. Ainsi, nous avons vérifié que l'addition de 560.10^{-6} de silicium ajoutés à l'alliage U-Mo 0,4 % B, 100.10^{-6} décuple le temps d'incubation par trempe depuis le domaine γ . Il est alors très difficile, sinon impossible, d'obtenir des structures à grains α fins et réguliers par refroidissement continu. Pour une teneur de 190.10^{-6} de silicium, la structure α devient déchiquetée et de tendance martensitique. Sur le plan pratique, des essais systématiques nous ont montré que cette teneur en silicium doit être limitée à 150.10^{-6} pour éviter toute difficulté. Cette condition est parfaitement réalisable industriellement.

3.5 - Morphologie des borures

Dans tous ces alliages, la majeure partie du bore se trouve sous forme de précipités du composé $U-B_2$ identifié par rayons X et de structure hexagonale ($a = 3,12 \text{ \AA}$, $c = 3,96 \text{ \AA}$).

La morphologie de cette précipitation de borures dépend fortement de la concentration en bore. La mise en évidence micrographique est décrite en annexe.

Nous n'entrerons pas dans le détail de ce sujet, nous réservant d'en parler de façon plus précise d'autre part (9).

Signalons seulement qu'aux plus faibles teneurs, ces borures se présentent sous forme de plaquettes d'épaisseur inférieure au micron réparties dans la matrice. Nous avons vérifié par polissages successifs que les bâtonnets apparents en micrographie représentaient bien la coupe de plaquettes minces (fig. 14). Dans certains cas, on a pu constater que ces plaquettes avaient une symétrie hexagonale.

Aux plus fortes teneurs et jusque vers 500.10^{-6} , ces précipités, toujours sous forme de plaquettes, sont localisés en majorité aux joints des grains γ et orientés suivant certaines directions privilégiées.

Pour les concentrations les plus élevées, le réseau des borures devient enchevêtré et confus ; surtout les précipités en coupe micrographique perdent leur aspect linéaire pour devenir curvilignes (fig. 15).

IV - INFLUENCE DU BORE SUR LES AUTRES ALLIAGES D'URANIUM

A partir des constatations décrites ci-dessus pour les alliages uranium-molybdène, il était intéressant de voir si le rôle affinant du bore pouvait être généralisé dans le cas d'autres alliages d'uranium ou même pour l'uranium technique.

4.1 - Alliage U-Mo 0,1 Si 0,035 %

Selon certains auteurs, un alliage titrant 0,1 de molybdène et 0,035 % de silicium aurait des propriétés intéressantes sous rayonnement (8). On s'est aperçu cependant que, sans déformation mécanique, il n'existait pas de traitement thermique simple permettant d'obtenir une structure α fine.

Des études systématiques sur petits échantillons ont montré que l'addition de 30 à 100.10^{-6} de bore conduit à un grain α moyen inférieur à 100μ dans les conditions de traitement indiquées dans le tableau ci-dessous, pour les cinétiques de solidification couramment utilisées (paragraphe 2) (fig. 16).

Type de traitement	Conditions de traitement
Refroidissement contrôlé à partir du domaine β	4 à $54^\circ\text{C}/\text{mn}$
Trempe isotherme depuis le domaine β	540 à 580°C

Ces conclusions ont été confirmées à l'échelle industrielle par traitement isotherme (tube de combustible EL 3). Il faut seulement s'assurer que les conditions expérimentales permettent, malgré l'inertie thermique du tube, un refroidissement assez rapide pour éviter tout début de transformation avant le palier isotherme.

4.2 - Autres alliages

Des essais ont montré que l'addition de bore a une action notable sur l'affinage du grain α d'un certain nombre d'alliages. Le tableau suivant fournit les conditions d'affinage dans le cas d'une addition de 100.10^{-6} de bore, pour obtenir un grain α moyen de 100μ , comparées à celles des alliages sans bore.

Teneur nominale	Conditions d'affinage sans bore	Conditions d'affinage avec $100 \cdot 10^{-6}$ B
U-Si 0,1		Refroidissement contrôlé 5 à 50°C/mn
U-Mo 0,4-Al 0,05-Sn 0,05	Trempe étagée ou directe	Refroidissement contrôlé 15 à 20°C/mn
U-Mo 0,2-Al 0,03-Sn 0,05 U-Mo 0,2-Al 0,1 %		Refroidissement contrôlé 5 à 20°C/mn
U-Mo 0,2-Sn 0,05 %		Refroidissement contrôlé 5 à 20°C/mn
U-Cr 0,01 %	Isotherme	Refroidissement contrôlé 15 à 20°C/mn
U-Cr 0,05-Si 0,08 %	Isotherme	Refroidissement contrôlé 15 à 20°C/mn

4.3 - Uranium technique

Lors d'élaboration au four à induction, c'est à dire correspondant à des vitesses de solidification relativement lentes, l'addition de bore n'a aucune action notable sur l'affinage du grain de l'uranium. Au contraire, si l'on utilise des vitesses de solidification plus rapides, par exemple en réalisant les fusions au four à l'arc sur sole refroidie ou par bombardement électronique, les précipités de borures sont très fins et très dispersés et corrélativement l'affinage devient possible (fig. 17 à 19). Les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant :

Mode d'élaboration et vitesse de refroidissement correspondante à la solidification		Coulée en moules graphite		Four à l'arc		Fusion par B.E.	
		100 à 200°C/mn		500 à 1 000°C/mn		2 000 °C/mn	
Teneur en bore		$100 \cdot 10^{-6}$	$1 000 \cdot 10^{-6}$	$100 \cdot 10^{-6}$	$1 000 \cdot 10^{-6}$	$100 \cdot 10^{-6}$	$1 000 \cdot 10^{-6}$
Taille α pour une vitesse de refroidissement à la transformation de ..	300°C/mn	pas d'affinage		400 μ	300 μ	150 μ	50 μ
	Trempe à l'eau	peu d'affinage		50 μ	15 μ	20 μ	10 μ

V - DISCUSSION

Les résultats ci-dessus nous ont montré que la présence de 30 à $100 \cdot 10^{-6}$ de bore permet d'affiner des alliages d'uranium qui seraient à gros grains sans cette addition.

5.1 - Dans tous les cas, l'affinage dû à la présence de bore se produit aussi bien au niveau de la branche supérieure des courbes T.T.T. ou T.R.C., c'est à dire lors de la transformation eutectoïde que lors de la transformation bainitique. De même, nous avons montré que dans le cas des alliages à faibles teneurs en molybdène, le bore diminuait les temps d'incubation. Il est donc impossible de supposer ici, comme certains d'entre nous l'avaient fait pour d'autres alliages (7), que le rôle affinant du bore est dû à l'apparition d'un nouveau mécanisme de transformation.

De façon plus générale d'ailleurs, nous avons noté que cet affinage se produisait même lors de transformations à température aussi élevée que 600 à 615°C ; or, à ces températures, il n'est pas douteux que l'on favorise une germination homogène lente et une croissance rapide, donc la formation de gros grains. Par conséquent, il apparaît également impossible d'expliquer cet affinage par une influence du bore sur les mécanismes de germination homogène.

5.2 - Au contraire, tout nous laisse supposer que l'action principale est due à la présence des précipités de borures.

En effet, nous avons noté que l'uranium non allié était affiné sous réserve que les borures soient très fins et très dispersés. De même, les figures 5 et 6 montrent que les alliages à faibles teneurs en molybdène ont, toutes choses égales par ailleurs, une structure α plus fine que si les borures sont plus dispersés à la suite de solidification plus rapide. Il apparaît donc que cet affinage est directement lié au nombre de borures ; ceci s'expliquerait fort bien si ces borures servaient de germes hétérogènes.

De plus, nous notons que le début de transformation correspond à des temps d'incubation plus courts lorsque la répartition des borures est plus fine. C'est ce que nous pouvons vérifier sur la figure 20 représentant les courbes de transformation en refroidissement continu d'un même alliage pour deux répartitions de borures, l'une fine en pied, l'autre plus grossière en tête.

D'autre part, des traitements sous vide de longue durée à 1 000°C conduisent à une zone superficielle pour laquelle le nombre de borures par unité de surface a considérablement diminué. Il importe peu dans le cas présent qu'il s'agisse d'un appauvrissement local en bore comme c'est le cas dans les aciers (12) ou d'une coalescence des borures. Des travaux sont d'ailleurs en cours pour préciser ce point. En tout état de cause, il est extrêmement net qu'après refroidissement l'affinage disparaît en surface où les précipités de borures sont plus rares alors qu'il n'y a pas d'anomalie au centre. Cet affinage serait donc directement lié au nombre de ces précipités $U-B_2$ (fig. 21, 22).

Enfin, dans le cas d'alliages faiblement chargés en bore, les coupes micrographiques montrent que les grains α sont souvent limités par des plaquettes de borures confirmant ainsi le rôle de ces inclusions.

5.3 - Pour préciser le rôle des borures comme germes hétérogènes, nous avons interrompu une trempe isotherme depuis le domaine γ , dans le cas d'un alliage U-Mo 0,4

B. 100.10^{-6} , en cours de transformation par une trempe à l'eau. Le début de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ avait été effectué dans le domaine eutectoïde. De la sorte, après trempe à l'eau, la partie non transformée est maintenue en phase β et facilement distinguée par simple micrographie de la phase α transformée. Les figures 23 et 24 montrent clairement que la décomposition lamellaire $\alpha + \gamma$ dans la matrice β se produit à partir des borures.

A la suite de ces diverses constatations, et surtout de ce dernier essai, nous estimons que l'on peut admettre que le rôle affinant du bore est dû à la germination hétérogène sur les borures.

En définitive, on comprendra facilement que l'influence des germes hétérogènes est d'autant moins importante que la stabilité de la phase β est grande ; par là même, cet effet serait, toutes choses égales par ailleurs, plus faible en présence d'additions stabilisant la phase β . De même si les vitesses de croissance sont très grandes, comme dans le cas de l'uranium, l'affinage serait plus difficile. Ainsi s'expliquerait d'une part que, pour une dispersion donnée, l'affinage soit moins bon, sinon inexistant, si les temps d'incubation de la matrice sont trop grands ou trop faibles. Par contre, cet affinage redeviendrait possible si l'on augmente le nombre de germes par une dispersion plus fine. Ainsi s'explique aussi bien les résultats obtenus dans le cas de l'uranium non allié que l'influence d'additions très fortement bétagènes comme le silicium.

VI - INFLUENCE DU BORE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES ALLIAGES U-Mo-B

Le bore ayant, comme nous venons de le voir, une action intéressante sur l'affinage du grain α de plusieurs alliages d'uranium, il était utile de préciser son action sur leurs propriétés mécaniques. Nous avons choisi pour ce faire deux alliages titrant respectivement 0,2 et 0,4 % Mo et 100.10^{-6} B. En effet, d'une part, ces deux compositions ont été précédemment étudiées plus en détail et, d'autre part, les propriétés des alliages U-Mo sont bien connues, permettant ainsi une comparaison facile.

L'étude a porté sur les points suivants (13) :

- résistance à la traction en phase α
- résistance au fluage
- comportement au cyclage thermique
- stabilité thermique du grain en phase α
- coefficient de texture

et nous n'en rapporterons ici que les conclusions principales.

L'addition de bore, pour les concentrations envisagées ici, n'apporte pas de variations sensibles des propriétés par rapport à celles des alliages ne contenant pas de bore. Seuls les points suivants méritent d'être soulignés :

- la présence de bore augmente considérablement la ductilité en haut du domaine α entre 500 et 630°C. Les alliages U-Mo 1,1 % conduisent à des résultats qualitativement équivalents lorsque la structure γ primaire est suffisamment fine (6) (14). Nous avons vérifié que, pour les alliages étudiés, un grain γ plus fin et une répartition de borures plus fine entraînaient, toutes choses égales par ailleurs, une ductilité encore plus importante, à haute température ;

- l'alliage ternaire U-Mo 0,2 B. 100.10^{-6} a une tenue médiocre au cyclage thermique entre l'ambiante et 600°C malgré la petite taille du grain α . Au contraire, la composition U-Mo 0,4 B. 100.10^{-6} présente un très bon comportement, au moins équivalent à celui de l'alliage U-Mo 1,1 %.

VII - CONCLUSIONS

En résumé, nous retiendrons de cette étude les principales conclusions suivantes :

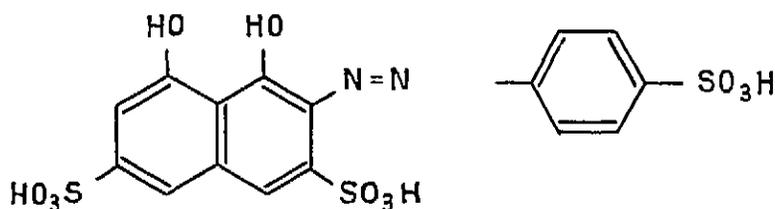
- la présence de bore à des concentrations aussi faibles que 25 à 100.10^{-6} permet d'affiner plusieurs alliages d'uranium et tout particulièrement les alliages uranium-molybdène à faible teneur. Cet affinage est attribué à la présence de borures U-B₂ servant de germes hétérogènes lors de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Cette action est d'autant plus importante que la dispersion de borures est plus fine et permet même dans certaines conditions d'affiner l'uranium technique ;
- nous avons étudié de façon plus précise deux alliages titrant 100.10^{-6} et respectivement 0,2 à 0,4 % de molybdène pour montrer qu'ils étaient susceptibles, par refroidissement continu, d'un excellent affinage dans une plage de vitesse très étendue. Nous avons vérifié, en particulier, sur ces mêmes compositions, que l'addition de bore ne modifiait pas sensiblement les propriétés mécaniques ;
- l'addition de 50 à 100.10^{-6} de bore permet de fabriquer industriellement des alliages d'uranium de très faibles teneurs à grain fin dont la fabrication serait difficile et coûteuse, et même dans certains cas impossible. L'obtention d'une fine répartition des borures (fusion par bombardement électronique et solidification rapide) rend possible la fabrication de certains alliages (notamment à base de silicium) et même de l'uranium technique à grains fins.

L'absorption neutronique de ces alliages à faible teneur en éléments d'addition affinés au bore est finalement plus faible que celles des alliages classiques à plus forte teneur en molybdène couramment utilisés, sous réserve de bien choisir l'enrichissement en bore 11 de l'addition. Mais l'intérêt de ces compositions pour leur utilisation en pile ne peut être définitivement établi qu'à la suite d'essais sous rayonnement. Par contre, les conclusions ci-dessus sont bien sûr sans réserve pour les diverses applications de l'uranium et de ses alliages hors rayonnement, telles que protections biologiques, masses inertielles ou autres.

ANNEXE I - METHODE DE DOSAGE CHIMIQUE DU BORE

Nous avons adapté au dosage du bore dans l'uranium et ses alliages une méthode étudiée par TRUHAUT, BOUDENE et LICH (15) dans le cas des milieux biologiques.

Le bore est déterminé par spectrophotométrie du complexe qu'il forme avec l'acide p. sulfophénylazochromotropique (S.P.A.D.N.S.) en milieu acétique concentré.



A deux millilitres de prise d'essai contenant entre 1 et 4 μ g de bore, du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'hydrozine, le tout en milieu acétique concentré, on ajoute deux millilitres de solution du S.P.A.D.N.S. dans l'acide sulfurique et 6 ml d'un mélange à volumes égaux d'anhydride et d'acide acétique. La densité optique est mesurée 40 minutes après, à 590 m μ par rapport à un blanc de réactifs.

La principale difficulté de l'application de ce dosage aux alliages d'uranium provient de la quantité limitée d'eau admissible dans la solution d'attaque, ce qui oblige à compléter le volume avec de l'anhydride acétique.

L'uranium ne gêne pas. La coloration créée par le molybdène est très faible : 2 mg de Mo dans les 2 ml de prise d'essai correspondant à 0,2 mg de bore.

Cette méthode est applicable à des concentrations en bore supérieures à $5 \cdot 10^{-6}$.

ANNEXE II - MISE EN EVIDENCE METALLOGRAPHIQUE DES BORURES

La préparation métallographique, nécessaire pour la mise en évidence des borures d'uranium, s'effectue de la manière suivante :

- polissage mécanique sous eau jusqu'au papier 600,
- finition à la pâte diamantée de 1 μ ,
- polissage électrolytique de l'ordre de 5 à 10 secondes sous 10 à 30 volts dans le bain opalu B

Immersion de l'échantillon pendant 10 secondes dans le bain de composition suivante :

(HCl	5 cm ³
(Eau distillée	95 cm ³

de nouveau, immersion de quelques secondes dans un bain dont la composition est :

(HF	10 cm ³
(NO ₃ H	45 cm ³
(Eau distillée	45 cm ³

- (1) J. DECOURS, P. ROUANET, M. COLOMBIE - Cr. Acad. Sc. Fr. 261 (1965) 3601
- (2) M. COLOMBIE, J. DECOURS - Rapport CEA-R. 3093 (1966)
- (3) Bull. Inf. Tech. du "Handelsblat"
- (4) NASH, ADAMS, NIBB, HYFFSTUTLER, TULLOCH - Rapport WADC TR-55207
- (5) J. LEHMANN - Rapport CEA-R. 1261 (1959)
- (6) J. LEHMANN, J. DECOURS - Rapport CEA-R. 2568 (1964)
- (7) M. COLOMBIE, M. FOURE - Mém. Sc. R.M. LXIII - (1966) 253
- (8) MAC DONELL - Nucleonics (1965) 72
MAC DONELL, ANGERMAN - AIME Conf. Asheville (1965)
- (9) M. COLOMBIE, J. DECOURS, M. FOURE, MAGNIER - Com. J.A. Soc. Fr. Mét.
(1967) à paraître
- (10) AUBERT, LELONG - Rapport CEA-R. 2956 (1966)
- (11) J. LEHMANN - Rev. Mét. 56 (1959) 457
- (12) SHYNE, MORGAN - Metal Progress (1954) 88
- (13) M. FOURE, J.P. LAUQUE, M. COLOMBIE, J. DECOURS - Rapport interne non
publié (1967)
- (14) J. DECOURS, B. FABRIQUE, J. NINOT, B. PEULT - Rapport interne non publié
(1966)
- (15) R. TRUHAUT, C. BOUDENE, N.P. LICH - Bull. Soc. Chim. 8 - 2551 (1966)

Manuscrit reçu le 26.2.1968

LISTE DES FIGURES

- Figures 1, 2, 3, 4 - Refroidissement à 15°C/mn depuis le domaine β
- 1 - UMo 0,4 %
 - 2 - UMo 0,4 % B 0,01 %
 - 3 - UMo 0,2 %
 - 4 - UMo 0,2 % B 0,01 %
- Figure 5 - Taille du grain α en fonction de la teneur en bore pour un alliage UMo 0,2 % refroidi à 25°C/mn depuis le domaine γ
- Figure 6 - Taille du grain α en fonction de la teneur en bore pour un alliage UMo 0,4 % refroidi à 25°C/mn depuis le domaine γ
- Figure 7 - Courbe TRC obtenue par refroidissement depuis le domaine γ de l'alliage UMo 0,2 % B 0,01 %
- Figure 8 - Courbe TRC obtenue par refroidissement depuis le domaine β de l'alliage UMo 0,2 % B 0,01 %
- Figure 9 - Courbe TRC obtenue par refroidissement depuis le domaine γ de l'alliage UMo 0,4 % B 0,01 %
- Figure 10 - Courbe TRC obtenue par refroidissement depuis le domaine β de l'alliage UMo 0,4 % B 0,01 %
- Figure 11 - Courbe TRC obtenue par refroidissement depuis le domaine γ de l'alliage UMo 0,4 %
- Figure 12 - Courbe TTT obtenue par trempe isotherme depuis le domaine β de l'alliage UMo 0,2 % B 0,01 %
- Figure 13 - Courbes TTT obtenues par refroidissement isotherme depuis le domaine γ des alliages UMo 0,4 % et UMo 0,4 % B 0,01 %
- Figure 14 - Coupes micrographiques successives pour mettre en évidence les borures UB_2
Alliage UB 0,05 %
- Figure 15 - Réseau curviligne des borures pour un alliage UMo 0,4 % B 0,1 % refroidi à 15°C/mn
- Figure 16 - Trempe isotherme 750-550°C - Alliage UMo 0,1 % Si 0,035 B 0,01 %

- Figure 17 - UB 0,01 % trempé à l'eau du domaine γ
- Figures 18 et 19 - Influence de la dispersion des borures sur l'affinage du grain α d'un alliage UB 0,01 %
- Figure 20 - Influence de la dispersion des borures sur les courbes TRC - Alliage UMo 0,4 % B $30 \cdot 10^{-6}$
- Figures 21 à 24 - Mise en évidence de la germination hétérogène sur les borures



L.P.
U. Mo 0,4 %

×150
FIG.1



L.P.
U. Mo 0,4% - B. 0,01%

×150
FIG.2



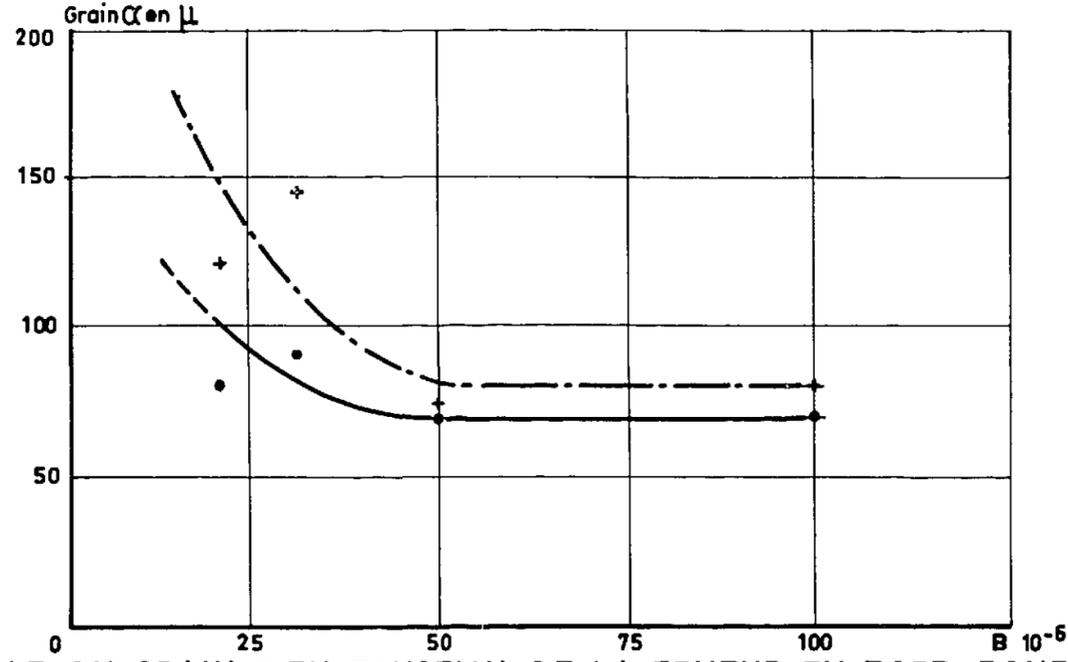
L.P.
U. Mo 0,2%

×150
REFROIDISSEMENT A 15°C/mn DEPUIS LE DOMAINE γ

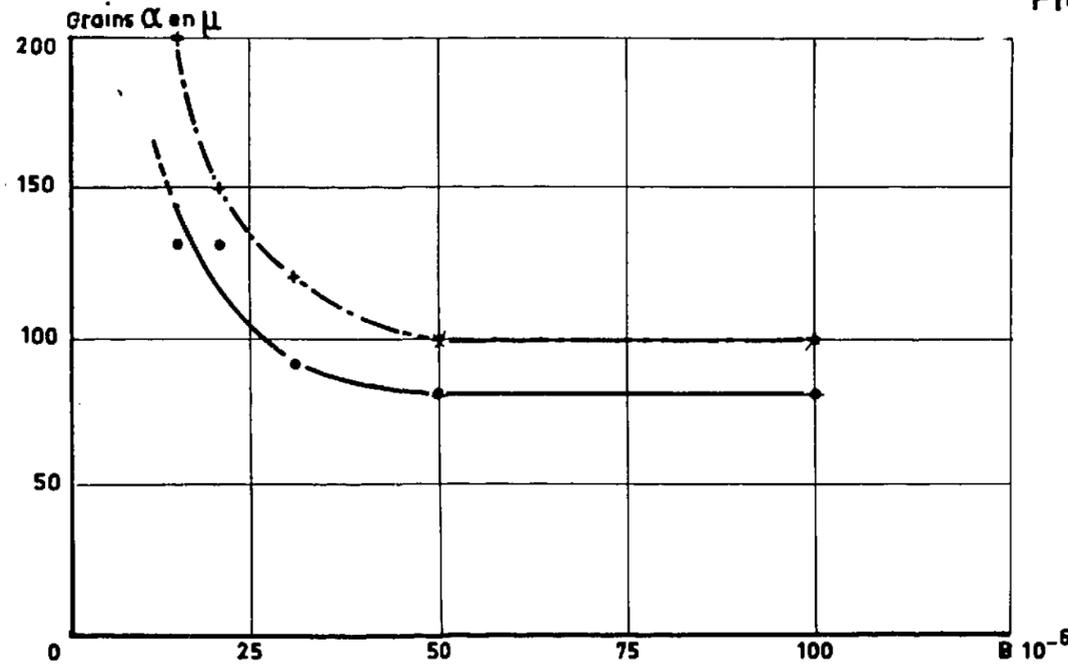


L.P.
U. Mo 0,2% - B. 0,01%

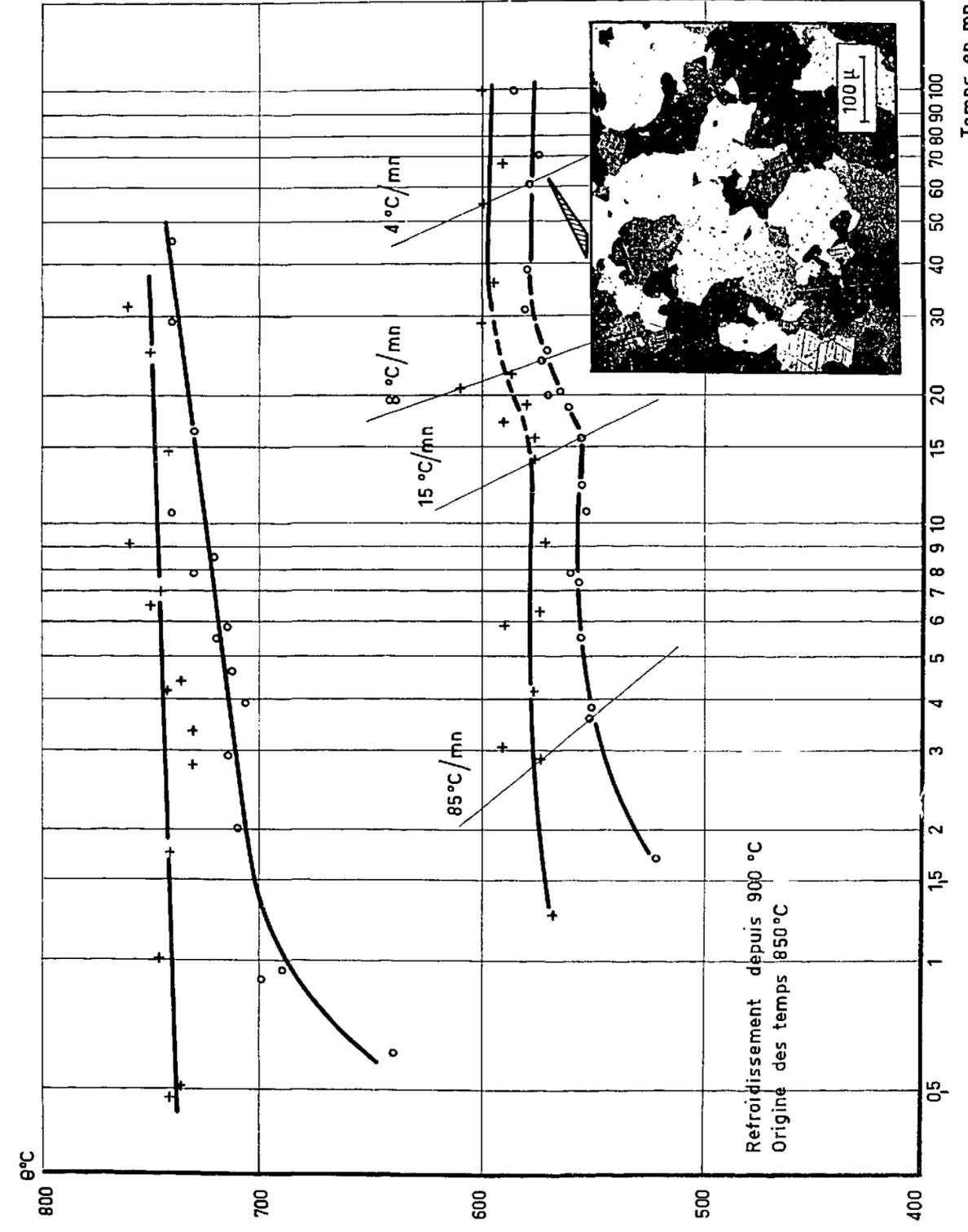
×150
FIG.4



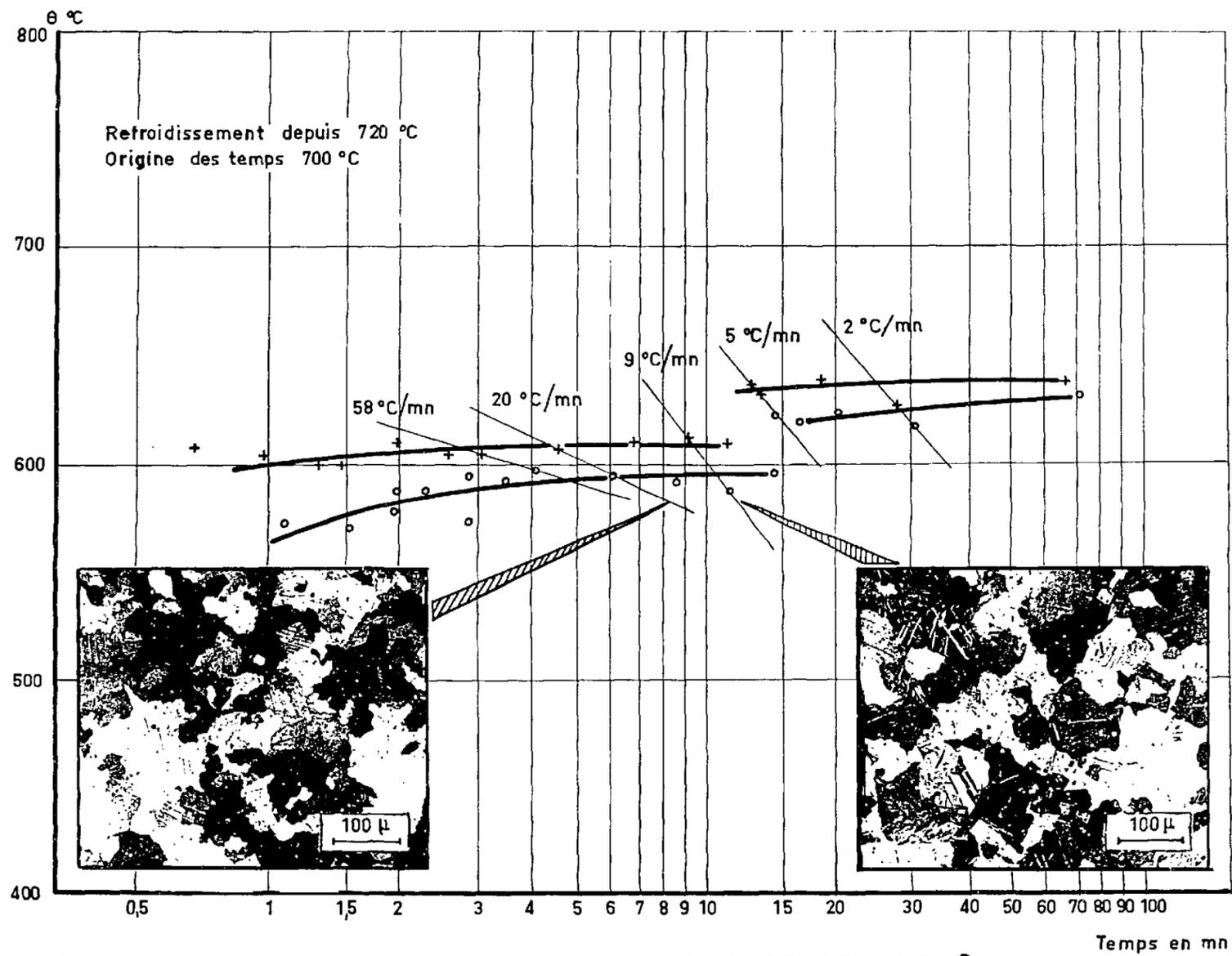
TAILLE DU GRAIN α EN FONCTION DE LA TENEUR EN BORE POUR UN ALLIAGE U Mo 0,2% REFROIDI A 25°C/mn DEPUIS LE DOMAINE γ FIG.5



TAILLE DU GRAIN α EN FONCTION DE LA TENEUR EN BORE POUR UN ALLIAGE U Mo 0,4% REFROIDI A 25°C/mn DEPUIS LE DOMAINE γ FIG.6



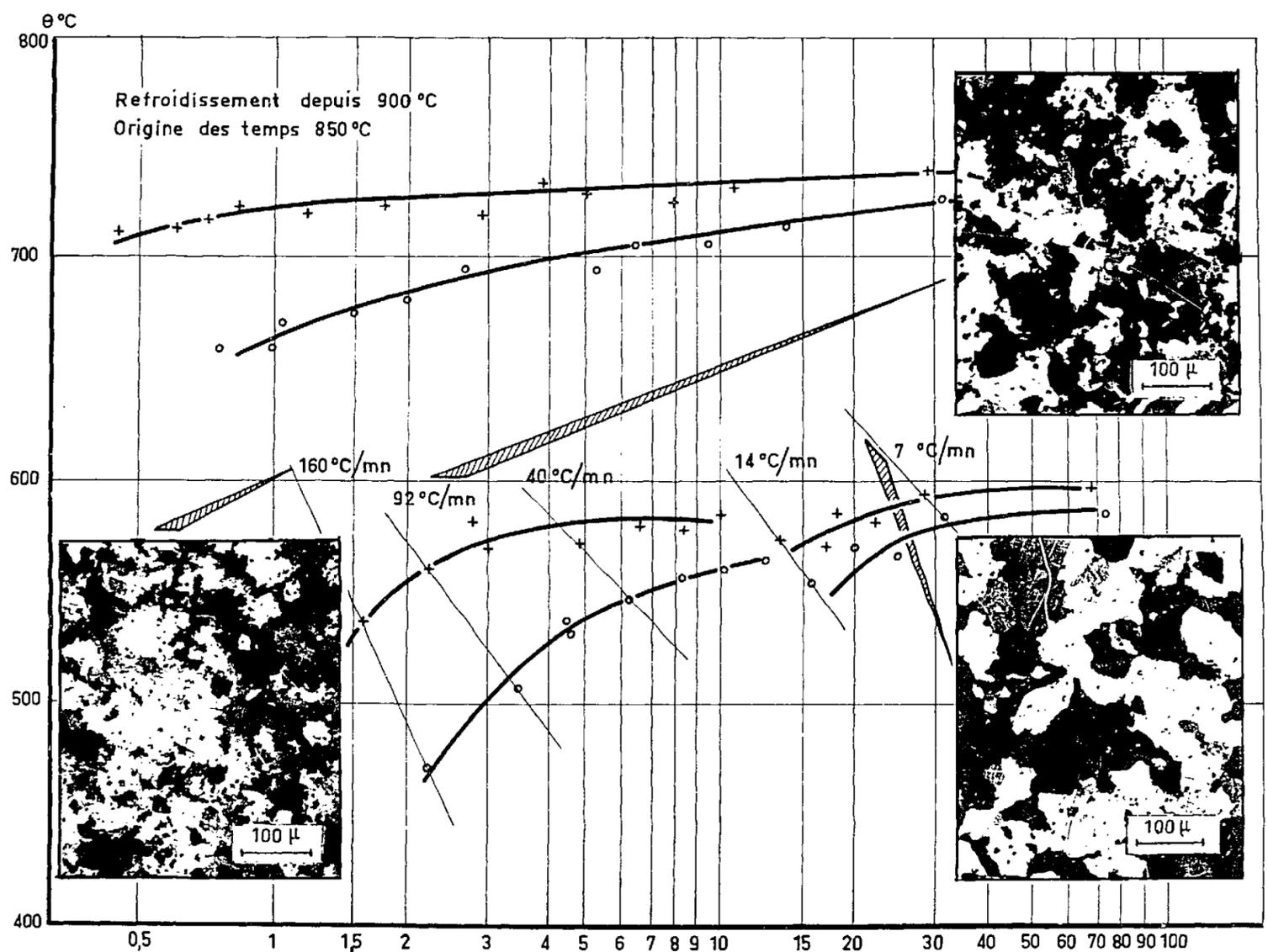
COURBE TRC OBTENUE PAR REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE γ DE L'ALLIAGE U Mo 0,2% - B 0,01% FIG.7



COURBE TRC OBTENUE PAR REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE β DE L'ALLIAGE UMo 0,2% - B 0,01%

Temps en mn

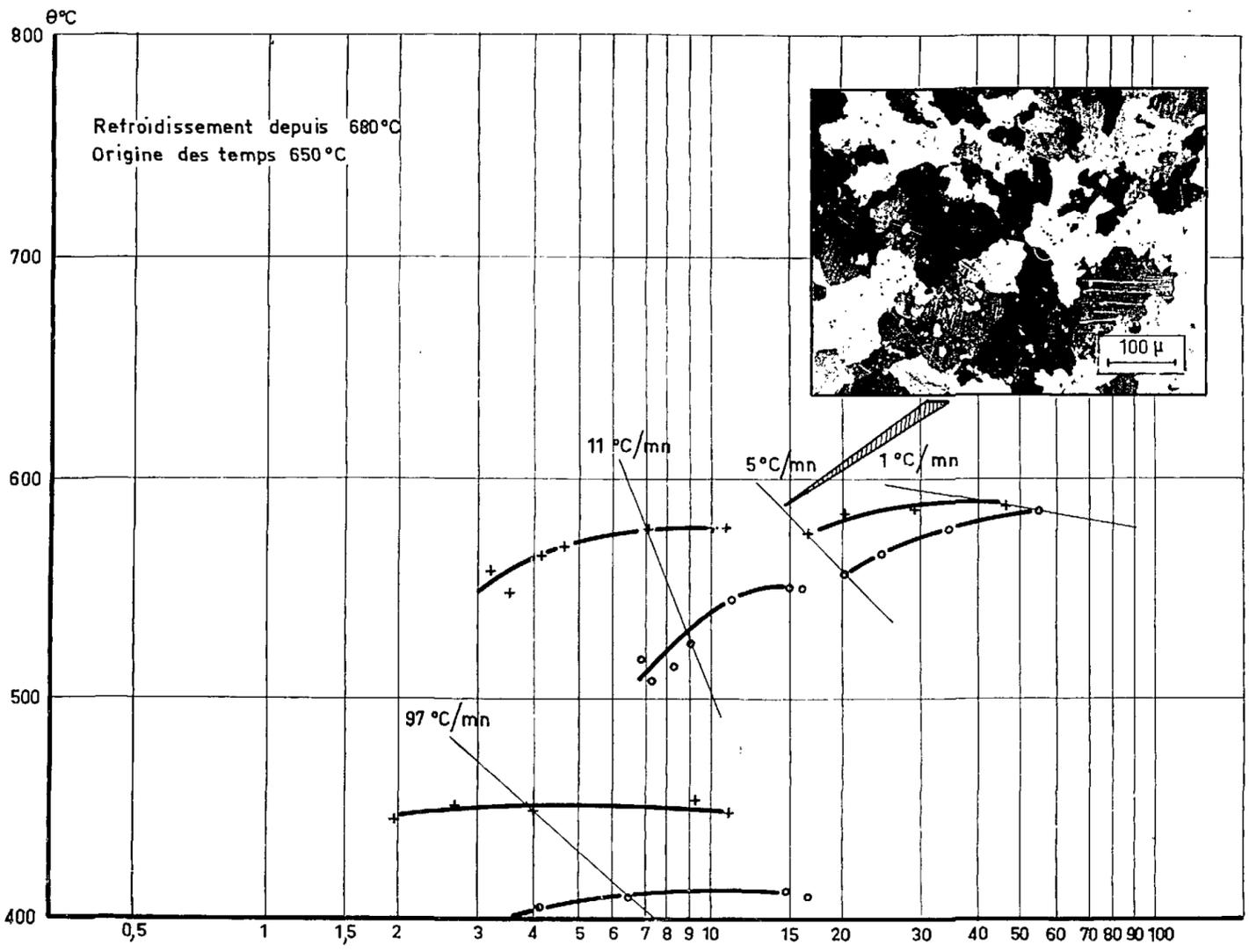
FIG.8



COURBE TRC OBTENUE PAR REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE γ DE L'ALLIAGE UMo 0,4% - B 0,01%

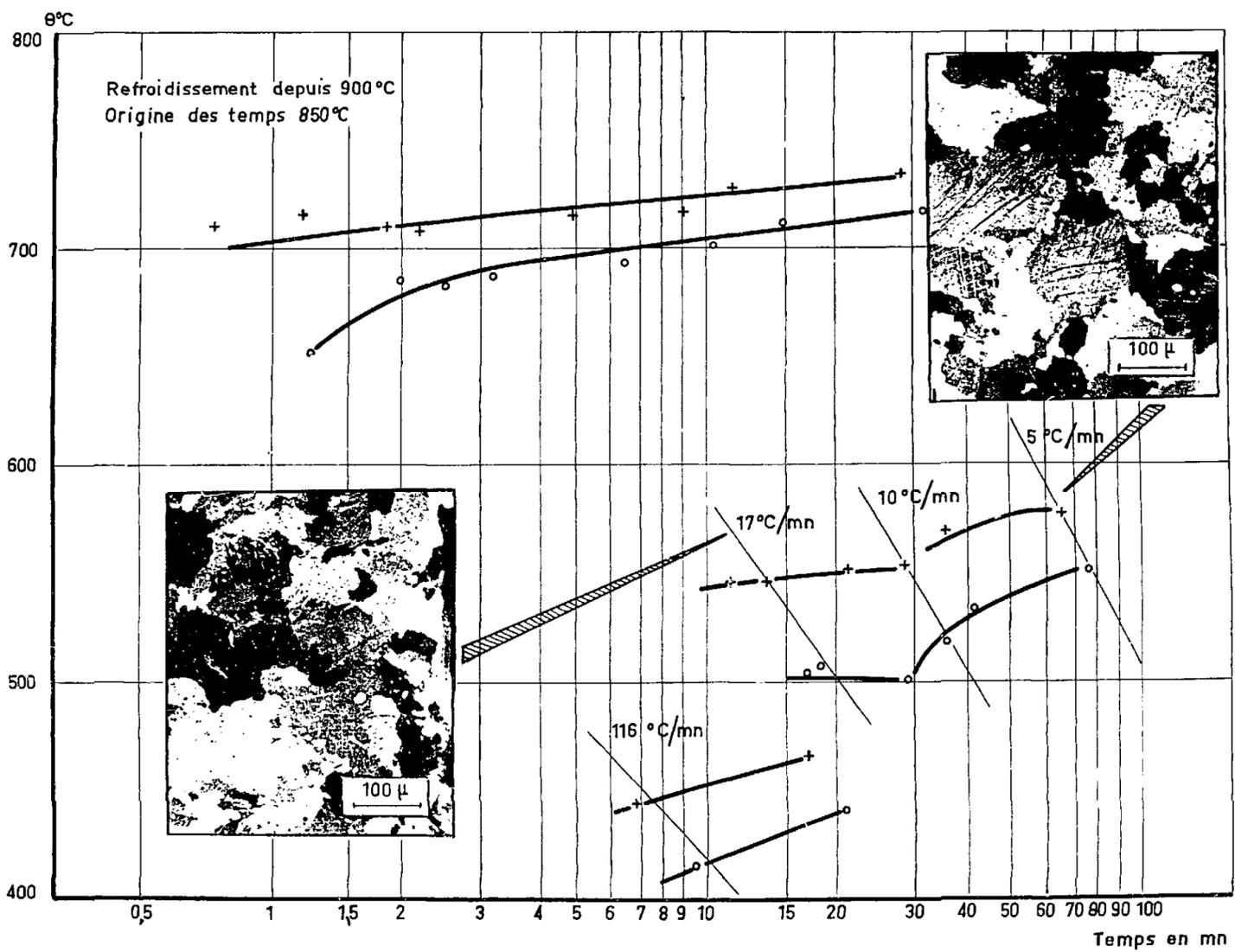
Temps en mn

FIG.9



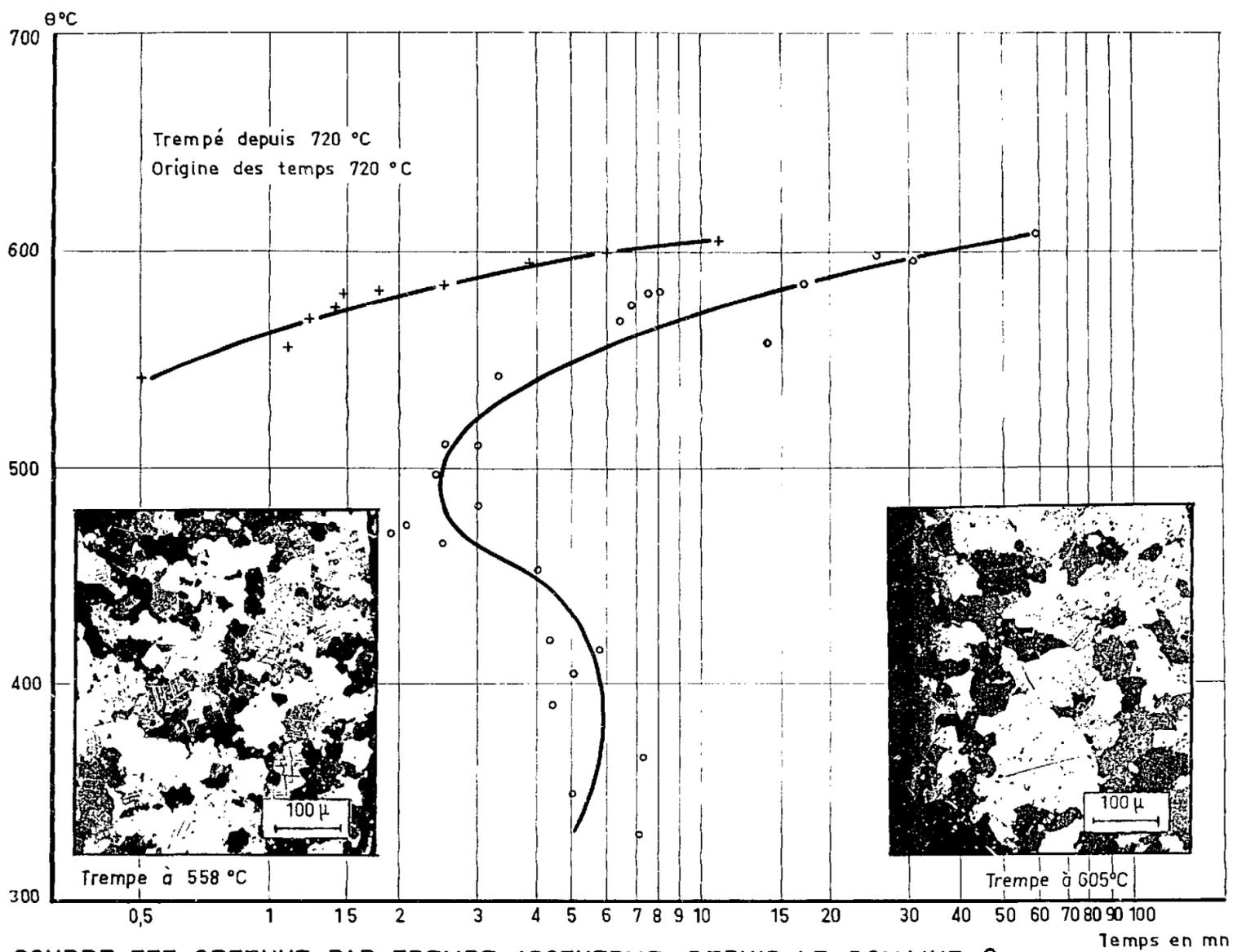
COURBE TRC OBTENUE PAR REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE β
DE L'ALLIAGE $UMo\ 0,4\% - B\ 0,01\%$

FIG.10



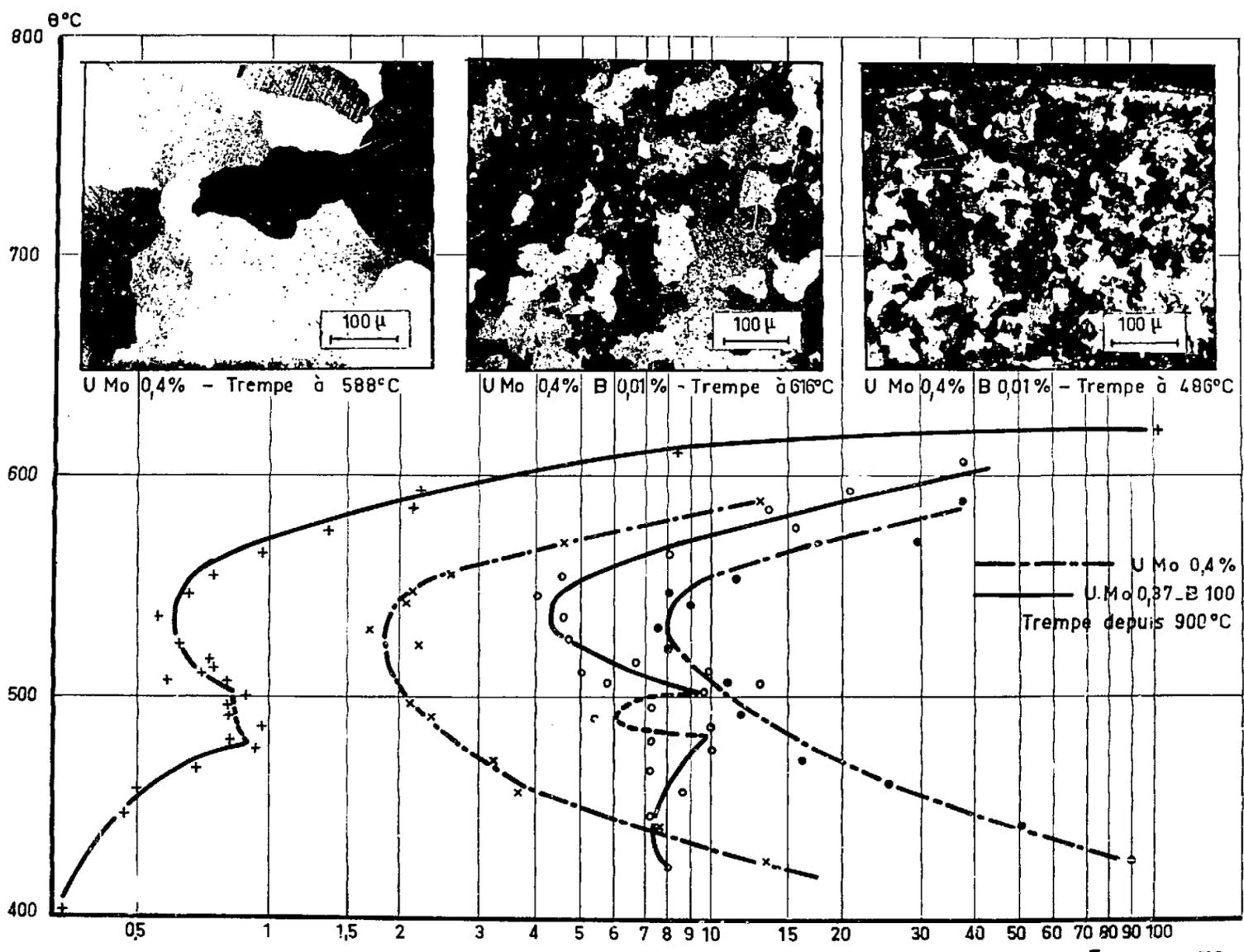
COURBE TRC OBTENUE PAR REFROIDISSEMENT DEPUIS LE DOMAINE γ
DE L'ALLIAGE $UMo\ 0,4\%$

FIG.11



COURBE TTT OBTENUE PAR TREMPE ISOTHERME DEPUIS LE DOMAINE β DE L'ALLIAGE UMo 0,2% - B 0,01%

FIG. 12



COURBES TTT OBTENUES PAR REFROIDISSEMENT ISOTHERME DEPUIS LE DOMAINE γ DES ALLIAGES UMo 0,4% ET U Mo 0,4% - B 0,01%

FIG. 13



×150

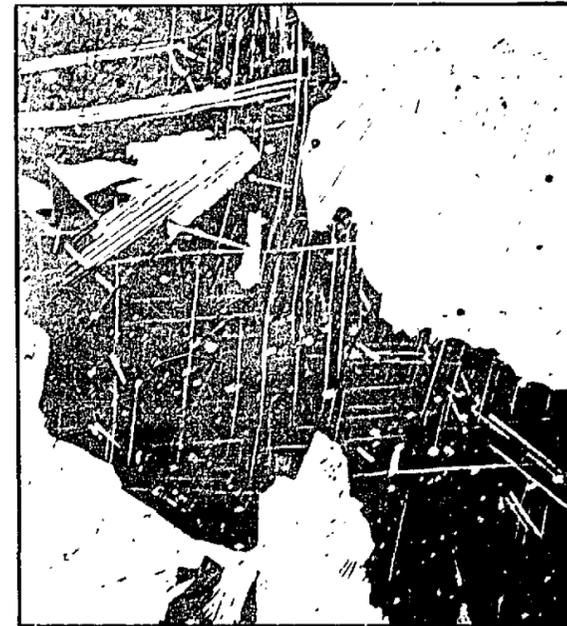


×150

APRES POLISSAGE MECANIQUE $\frac{5}{100}$ mm



×150

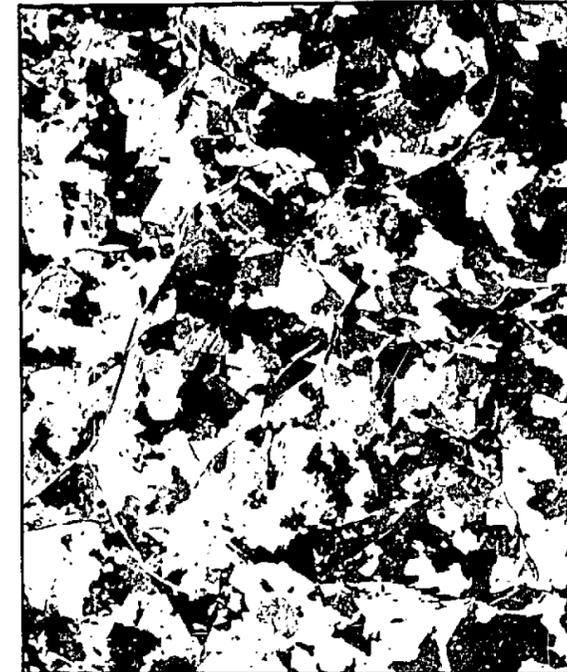


×150

APRES POLISSAGE MECANIQUE DE $\frac{7}{100}$ mm

APRES POLISSAGE MECANIQUE DE $\frac{1}{10}$ mm

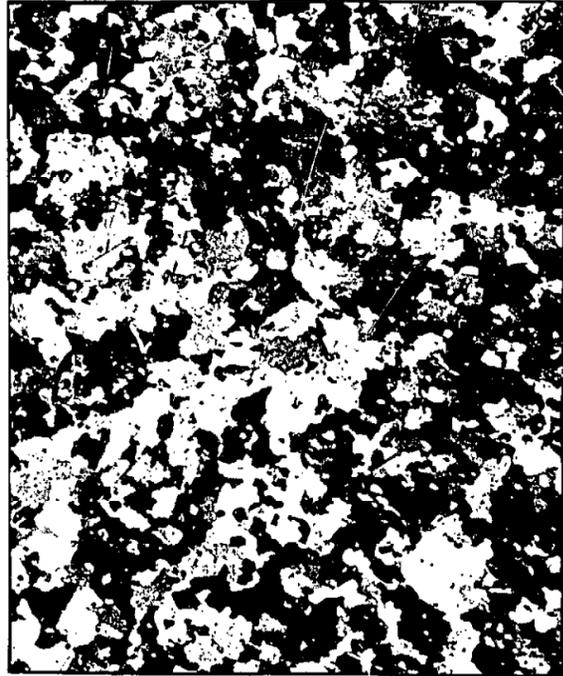
COUPES MICROGRAPHIQUES SUCCESSIVES POUR METTRE EN EVIDENCE LES BORURES UB_2 - ALLIAGE UB.005%. FIG.14



×150

RESEAU CURVILIGNE DES BORURES POUR UN ALLIAGE U Mo 0,4% B 0,1% REFROIDI A 15°C/mn.

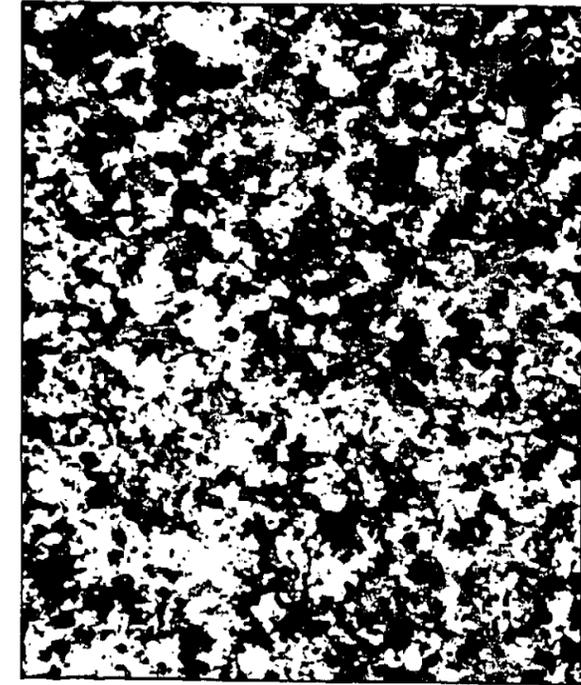
FIG.15



x150

TREMPE ISOTHERME 750-550 °C.
ALLIAGE UM₀ 0,1% - Si 0,035% - B 0,01%

FIG.16



x150

UB 0,01% TREMPE A L'EAU DU DOMAINE. γ

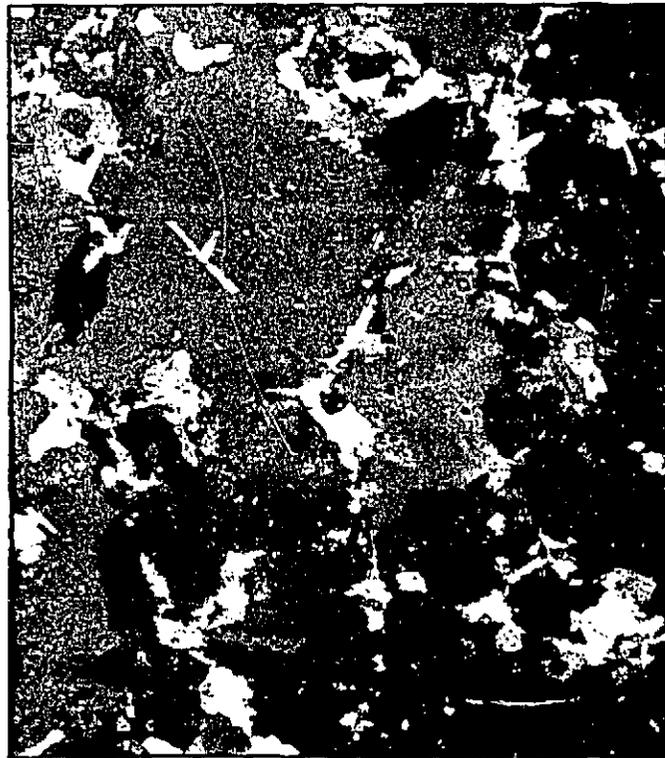
FIG.17



x70
DISPARITION DES BORURES EN SURFACE DE
L'ECHANTILLON APRES UN MAINTIEN DE
100 HEURES A 1000°C. FIG.21



x150
ZONE A GROS GRAINS α DANS LA ZONE DE
L'ECHANTILLON OU IL Y A ABSENCE DE
BORURES. FIG.22



x900
TRAITEMENT DE 30sec A 850°C, TREMPE A 580°C 105sec
FIG.23



x900
MISE EN EVIDENCE DE LA GERMINATION HETEROGENE SUR LES BORURES
FIG.24

FIN