

LE Pu STABILISÉ PAR UN SOUPÇON D'Am

N. BACLET, P. FAURE, F. DELAUNAY
CEA - Valduc

Le plutonium reste l'élément le plus complexe de la classification périodique, et possède, à la pression atmosphérique, six phases allotropiques, de la température ambiante à sa température de fusion (640 °C). Nous nous intéressons à la phase δ , cubique à faces centrées, qui peut être stabilisée à température ambiante par l'ajout de gallium, d'aluminium, de cérium ou d'américium, par exemple. Comprendre les propriétés physiques des alliages de plutonium stabilisés en phase δ exige de caractériser finement la structure électronique de ceux-ci, et, plus particulièrement, le comportement des électrons 5f.

Jusqu'à présent, les études ont été consacrées essentiellement aux alliages PuGa et PuAl, qui possèdent un mode de stabilisation de la phase δ analogue, mais très peu de travaux ont été consacrés aux alliages PuAm, plus difficiles à mettre en œuvre du fait du caractère irradiant de ^{241}Am . Ces alliages présentent pourtant un très grand intérêt, dans la mesure où l'atome d'américium étant plus gros que celui de plutonium, le mécanisme de stabilisation de la phase δ doit être différent. Dans le cadre d'une collaboration entre le CEA - Valduc et l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe (Allemagne), une série d'alliages PuAm, stabilisés en phase δ , a été caractérisée au niveau de la structure cristalline et de la structure électronique, en mettant en œuvre différentes techniques pointues. Le couplage de l'ensemble de ces techniques suggère une localisation partielle plus importante des électrons 5f du plutonium pour des teneurs en américium supérieures à 36 atomes %.

Par ailleurs, contrairement aux autres alliages stabilisés en phase δ (PuGa, PuAl, PuCe), l'alliage PuAm est extrêmement stable à basse température, mais présente, sous pression, un comportement analogue aux alliages PuGa, avec des transformations de phase pour des pressions relativement faibles, de l'ordre de 0,5 à 1 GPa pour les basses teneurs en américium.



La série des actinides, à laquelle appartient le plutonium, peut être décomposée en deux sous-séries qui se distinguent par leurs électrons 5f. Les actinides légers, du thorium au neptunium, possèdent des électrons 5f dits "itinérants", qui participent à la liaison métallique, alors que les électrons 5f caractéristiques des actinides lourds, de l'américium au californium, restent localisés. Le plutonium occupe une position charnière au sein de cette série, ce qui lui confère des propriétés physiques exceptionnelles, parmi lesquelles l'existence de six phases allotropiques à pression ambiante, de la température ambiante à la fusion (figure 1).

Nous nous intéressons essentiellement à la phase δ du plutonium, cubique à faces centrées, qui est stable de 319 °C à 451 °C pour le plutonium pur, mais qui peut être stabilisée à température ambiante grâce à l'ajout de quelques pour cent atomiques d'éléments dits "deltagènes" tels que le gallium, l'aluminium, le cérium, ou encore l'américium.

Une structure électronique particulière

Des travaux récents ont été menés sur des alliages PuAm dans le but, d'une part, de comprendre les mécanismes de stabilisation de la phase δ dans ce type d'alliage, et, d'autre part, de quantifier le degré de stabilité de la phase δ dans ces alliages.

Une série d'alliages *PuAm* (5, 8, 15, 20, 24 et 43 atomes % d'américium) a été élaborée par l'Institut des Trans Uraniens (ITU). Une caractérisation par diffraction des rayons X a confirmé que tous les alliages étaient monophasés, en phase δ . Caractériser précisément la structure électronique de ces alliages a exigé la mise en œuvre de différentes techniques pointues, à la fois à l'ITU (*mesure de chaleur spécifique, spectrométrie de photoémission*) et au CEA - Valduc (*mesures de résistivité électrique, et de susceptibilité magnétique à basse température*). Le caractère radioactif et irradiant des échantillons étudiés a ajouté une contrainte supplémentaire, conduisant à l'utilisation de confinements spécifiques.

Les mesures de chaleur spécifique sont difficiles à exploiter finement, du fait de l'auto échauffement des échantillons, qui n'a pas permis de réaliser les mesures à basse température (4 K), comme cela est effectué habituellement pour ce type d'expérience sur des échantillons non radioactifs. Les mesures de résistivité électrique et de susceptibilité magnétique à basse température (293 K à 7 K), méthodes indirectes de caractérisation de la structure électronique, révèlent que l'ajout d'américium conduit uniquement à une faible perturbation de la structure électronique des atomes de plutonium pour des teneurs en américium inférieures à 28 atomes %. La caractérisation directe, par spectrométrie de photoémission (XPS et UPS) suggère une localisation partielle plus importante des électrons $5f$ des atomes de plutonium pour des teneurs en américium supérieures à 36 atomes % [1]. Ces résultats indiquent que le mode de stabilisation de la phase δ dans les alliages *PuAm* est très différent de celui rencontré dans les alliages *PuGa* ou *PuAl*, largement étudiés. Il était donc intéressant de déterminer dans quelle mesure cette différence sur la structure électronique pouvait avoir des conséquences sur la stabilité de la phase δ dans les alliages *PuAm*.

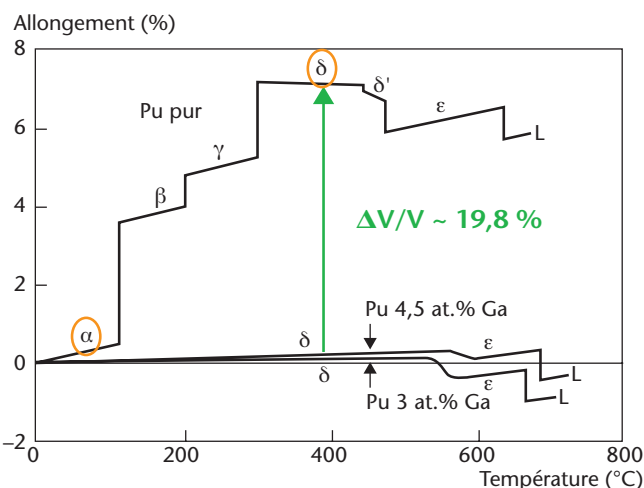


Figure 1 Dilatation thermique du plutonium pur, mettant en évidence six phases de la température ambiante à la fusion (640 °C) ainsi qu'une dilatation exceptionnellement élevée entre la phase α et la phase δ .

La phase δ dans les alliages *PuAm* : une stabilité contradictoire

À température et à pression ambiantes, les alliages de plutonium stabilisés en phase δ sont en réalité métastables, et peuvent, sous l'effet d'une diminution de température ou d'une augmentation de pression, être "déstabilisés". Cette déstabilisation se traduit par l'apparition partielle d'une nouvelle phase : la phase α' (dite phase martensitique). La température (respectivement la pression) à laquelle apparaît la phase α' est appelée T_{MS} (respectivement P_{MS}). Elle reflète directement le degré de stabilité de la phase δ : plus la T_{MS} est élevée (proche de la température ambiante) ou plus la P_{MS} est faible (proche de la pression atmosphérique), moins la phase δ est stable. À basse température, les alliages *PuGa*, *PuAl*, et *PuCe* stabilisés en phase δ présentent une transformation martensitique avec une T_{MS} d'autant plus basse que la teneur en soluté est élevée. Un comportement totalement différent est observé pour les alliages *PuAm* (figure 2) : même l'alliage le plus faiblement allié, contenant 5 atomes % d'américium, pourtant en limite de stabilité de la phase δ à température ambiante, reste monophasé δ à 4 K [1]. Par contre, le comportement en pression des alliages *PuAm* rejoint celui des autres alliages stabilisés en phase δ (*PuAl*, *PuGa*), à savoir une P_{MS} d'environ 0,4 à 0,8 GPa pour les teneurs en élément deltagène les plus faibles [2] [3] (figure 3).

Résistivité électrique

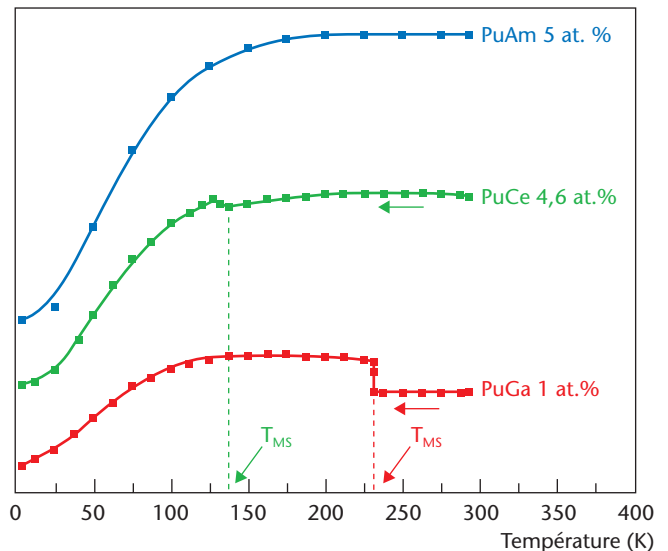


Figure 2 Résistivité électrique en fonction de la température pour différents alliages stabilisés en phase δ . Pour chaque alliage, nous considérons la teneur en soluté proche de la limite de stabilité à température ambiante. La déstabilisation de la phase δ se traduit par une augmentation de la résistivité électrique.

Cette étude a ainsi montré que l'américium est un élément deltagène "à part". En particulier, le comportement des alliages *PuAm* remet en cause l'analogie faite classiquement entre les basses températures et les hautes pressions, quand nous considérons la déstabilisation de la phase δ . Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de stabilisation de cette phase dans les alliages de *Pu*, il est nécessaire de caractériser très finement sa structure cristalline à grande et à courte distance en fonction de la température et de la pression. Il s'agit d'un programme d'études qui a commencé en laboratoire, et qui sera complété à l'aide des moyens expérimentaux prochainement disponibles auprès du synchrotron SOLEIL.

Ces nouveaux moyens de caractérisation structurale sur le synchrotron SOLEIL sont attendus pour aller encore plus loin dans la compréhension des mécanismes de stabilisation de la phase δ des alliages de *Pu*.

Références

- [1] N. BACLET, M. DORMEVAL, L. HAVELA, J. M. FOURNIER, C. VALOT, F. WASTIN, T. GOUDER, E. COLINEAU, C. T. WALKER, S. BREMIER, C. APOSTOLIDIS, G. H. LANDER, "Character of the 5f states in the Pu-Am system from magnetic susceptibility, electrical resistivity, and photoelectron spectroscopy measurements", *Phys. Rev. B*, **75**, p. 035101 (2007).
- [2] P. FAURE, V. KLOSEK, C. GENESTIER, N. BACLET, S. HEATHMAN, P. NORMILE, R. HAIRE, "Structural investigation of delta-stabilized plutonium alloys under pressure", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **893**, Warrendale, PA (2005).
- [3] V. KLOSEK, P. FAURE, C. GENESTIER, N. BACLET, "Recent Advances in Actinide Science", Édité par R. ALVARES, N. BRYAN, I. MAY, The University of Manchester, Royal Society of Chemistry (2006).

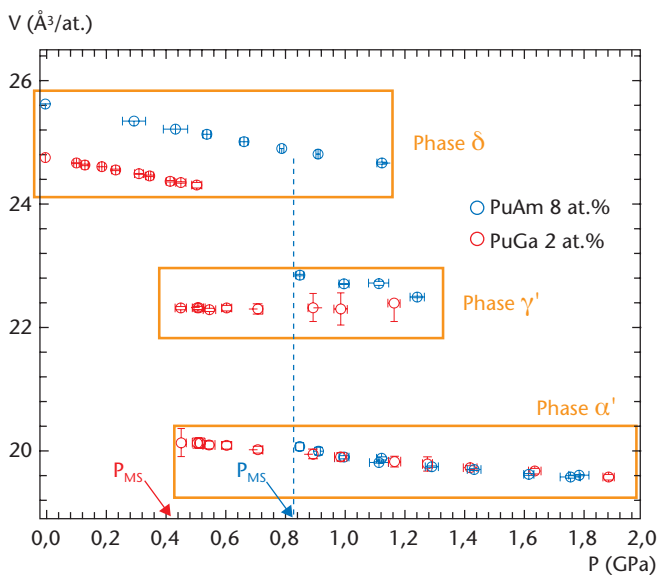


Figure 3

Évolution des volumes atomiques relatifs aux différentes structures cristallines observées en fonction de la pression pour deux alliages stabilisés en phase δ . Ces données ont été obtenues par diffraction des rayons X sur des échantillons maintenus sous pression statique dans une cellule à enclume de diamant. Sous l'effet de la pression, la phase δ transite vers la phase α' . La phase γ' est observée en coexistence avec la phase α' au cours de la transformation de phase.