

Élucidation du comportement en température d'un alliage de Pu en phase δ en limite de métastabilité

■ B. RAVAT - B. OUDOT - F. LALIRE - A. PERRON - F. DELAUNAY / CEA – Valduc

Au regard du diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique, les alliages PuGa en phase δ ne sont que métastables et une concentration proche de 1 at.% en Ga apparaît être expérimentalement comme une extrême limite. Caractériser et comprendre le comportement de cet alliage en température fait l'objet du travail présenté ici. Ainsi, l'étude des nombreuses transitions de phases observées au cours de la réversion en température, après transformation martensitique à basse température, a été réalisée. Ce travail s'est appuyé sur des expériences *in situ* de diffraction des rayons X (DRX) et de dilatométrie couplées à une simulation thermodynamique.

Le plutonium a la particularité d'exister sous six variétés allotropiques en fonction de la température à pression ambiante, ce qui confère à cet élément une des métallurgies des plus complexes de la classification. Alors que la phase α , de structure monoclinique, est thermodynamiquement stable à température et pression ambiante, le domaine d'existence de la phase δ de structure cubique à faces centrées se situe entre 315 et 457°C. Plus ductile et moins oxydable, la phase δ est donc métallurgiquement plus intéressante. L'adjonction d'éléments dits deltagènes comme le gallium, l'aluminium... permet de maintenir la phase δ dans un état métastable à température ambiante.

Transformation martensitique à basse température

À basse température, l'alliage PuGa 1 at.% en phase δ présente une transformation de type martensitique (transformation displacive mettant en jeu de petits déplacements atomiques parfaitement corrélés inférieurs à la distance interatomique de la phase mère et donc sans diffusion). Cette transformation génère une phase α' (fragile) qui présente la même structure cristalline que la phase monoclinique α du Pu pur avec la présence d'atomes de gallium en sursaturation dans son réseau cristallin. La transformation martensitique $\delta \rightarrow \alpha'$ est partielle et s'est révélée être, grâce aux analyses réalisées par DRX à basse température, exclusivement directe (sans étapes intermédiaires) et isotherme (dépendante du temps). Cette transformation s'accompagne aussi d'une forte diminution de volume de 20 % observée en dilatométrie à partir de -20°C, correspondant à la température de début de transformation martensitique appelée M_s (figure 1).

Réversion en température

Processus général de la réversion

Après transformation martensitique à basse température, un traitement thermique permet la réversion de l'alliage PuGa 1 at.% biphasé $\alpha' + \delta$, et donc la restauration de la phase δ initiale. Cette réversion présente plusieurs sauts de dilatation montrant des transitions de phases successives (figure 1). L'identification des structures cristallographiques et la détermination des taux de phases réalisées par DRX ont révélé que le processus de réversion se réalise suivant deux mécanismes différents. En effet, en plus de la réversion directe $\alpha' \rightarrow \delta$, une réversion indirecte de la phase α' se produit, entraînant l'émergence successive des phases β et γ du Pu pur [1]. Ce mode de réversion indirecte implique un processus de diffusion du Ga qui est

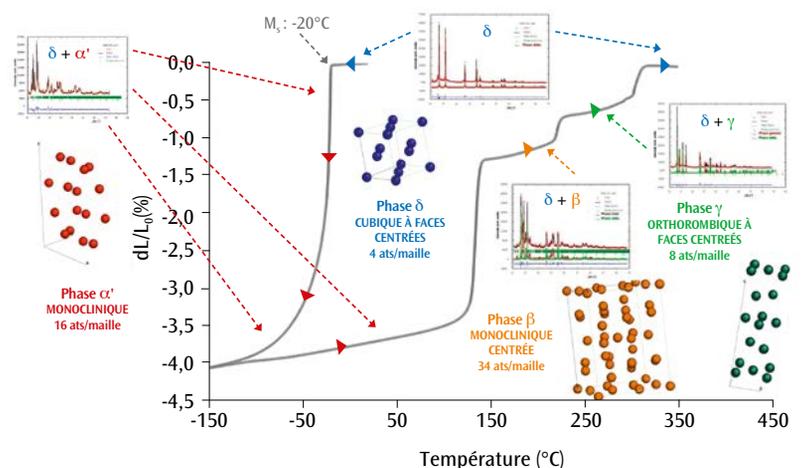
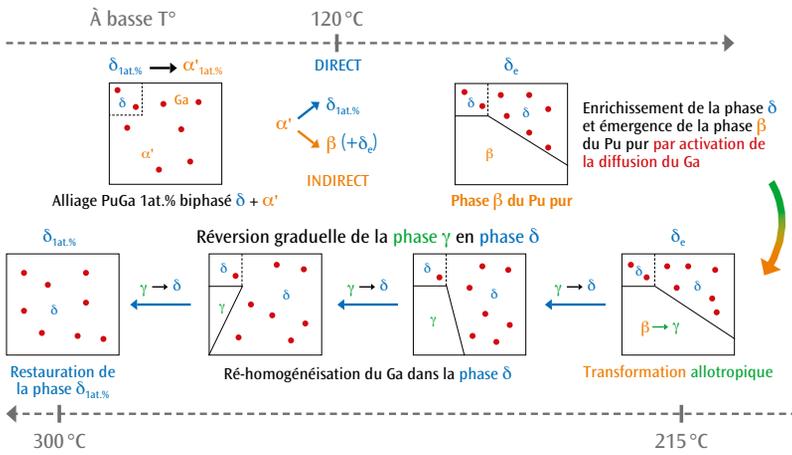


Figure 1. Étude des changements de phases de l'alliage PuGa 1 at.% en température par dilatométrie et diffraction des rayons X *in situ*.

Figure 2. Représentation schématique du processus général de réversion en température après transformation martensitique à basse température de l'alliage PuGa 1 at.%.



également à l'origine d'un enrichissement de la phase δ en Ga (δ_e) lors de la première transition $\alpha' \rightarrow \beta$. La seconde transition de phases observée $\beta \rightarrow \gamma$ s'apparente à une simple transformation allotropique du plutonium pur. Finalement, la dernière transformation de phase $\gamma \rightarrow \delta$ se produit de manière graduelle avec la montée en température et s'accompagne d'une ré-homogénéisation du gallium dans l'alliage. Une représentation schématique du processus complet est présentée sur la **figure 2**.

Compétition entre réversion directe et indirecte

Au cours de la première étape de la réversion, une compétition entre les deux mécanismes dits indirect $\alpha' \rightarrow \beta + (\delta_e)$ et direct $\alpha' \rightarrow \delta$, est observée expérimentalement. Des calculs thermodynamiques (**figure 3**) réalisés avec le code ThermoCalc basée sur la méthodologie CALPHAD (*CALculation PHAse Diagram*) montrent qu'à partir de 75°C ($T_{0 \alpha/\delta}$: température d'équilibre entre les phase δ et α') ces deux modes de réversion sont énergétiquement possibles [2]. Il s'avère même, qu'avant cette première étape de la réversion, le système pourrait optimiser son énergie sans transformation par un simple processus de diffusion du Ga de la phase α' vers la phase δ . Cependant, malgré une force motrice très favorable, ce mécanisme est cinétiquement bloqué à cause de la très faible diffusion du Ga à ces températures relativement basses. Au-delà de 125°C, si les calculs montrent que la réversion indirecte demeure énergétiquement la plus favorable, elle reste, elle aussi, néanmoins dépendante de la capacité du Ga à diffuser.

Quels sont donc les points clés pilotant la compétition entre réversions indirecte et directe ?

La confrontation des résultats expérimentaux et théoriques obtenus au cours de ce travail a permis d'identifier trois paramètres essentiels [1,2]:

- ▶ la vitesse de chauffe: sa rapidité favorise la force motrice de la réversion directe sans laisser au

gallium le temps de diffuser pour mener à une réversion indirecte énergétiquement plus favorable;

- ▶ le taux initial de phase α' : si celui-ci est supérieur à 75 %, une réversion totalement indirecte mènerait à un enrichissement hors équilibre de la phase δ supérieur à 4 at.% dans le domaine biphasé $\beta + \delta$: cette limite d'enrichissement implique que la part restante de phase α' à réverser doit se transformer directement en phase δ ;

- ▶ la concentration en Ga dans l'alliage: son augmentation provoque un déplacement de la température d'équilibre $T_{0 \alpha/\delta}$ vers les plus basses températures impliquant un accroissement de la force motrice de la réversion directe à basses températures où tout autre mécanisme énergétiquement plus favorable, mais basé sur la diffusion du Ga, est gelé (**figure 3**).

En conclusion, l'étude réalisée basée sur la complémentarité d'expériences *in situ* de dilatométrie et de DRX couplées à une simulation thermodynamique CALPHAD a permis d'élucider les mécanismes de la réversion se produisant au cours d'un traitement thermique d'un alliage de Pu faiblement allié ayant subi une transformation martensitique.

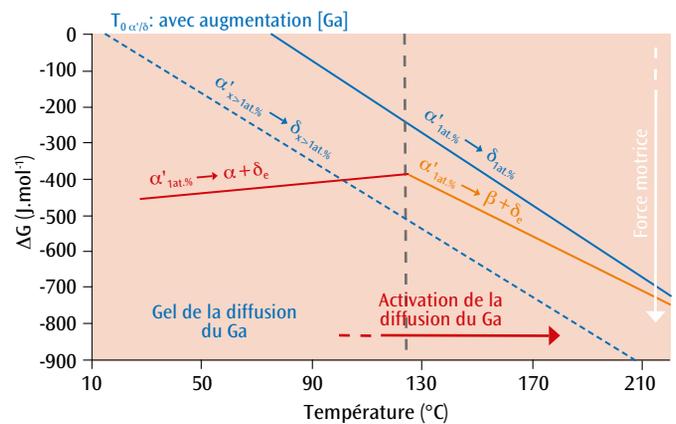


Figure 3. Valeurs des forces motrices (variation d'enthalpie libre) correspondant à différents chemins de transformation en fonction de la température et calculées pour un taux initial de phase α' de 50%.

Références

[1] B. RAVAT, B. OUDOT, A. PERRON, F. LALIRE, F. DELAUNAY, "Phase transformations in PuGa 1 at.% alloy: Study of whole reversion process following martensitic transformation", *J. Alloys Compd.*, **580**, p. 298-309 (2013).

[2] A. PERRON, B. RAVAT, B. OUDOT, F. LALIRE, K. MOUTURAT, F. DELAUNAY, "Phase transformations in Pu-Ga alloy: Synergy between simulations and experiments to elucidate direct and indirect reversion competition", *Acta Mater.*, **61**, p. 7109-7120 (2013).