

Cinétique de la transformation martensitique d'un alliage de plutonium en phase δ

B. RAVAT - B. OUDOT - F. LALIRE - A. PERRON - F. DELAUNAY / CEA – Valduc
 E. AEBY-GAUTIER / Institut Jean-Lamour – UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Nancy
 B. APPOLAIRE / Laboratoire d'étude des microstructures, UMR 104 CNRS – Onera, Châtillon

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. Ainsi, lors d'un refroidissement, une transformation martensitique de la phase δ cubique en phase α' monoclinique se produit, provoquant une étonnante contraction en volume de l'alliage de l'ordre de 20 %. Caractériser et comprendre les cinétiques de cette transformation de phase dans cet alliage à basse température ont constitué l'objectif du travail réalisé [1].

Le plutonium a la particularité d'exister sous six variétés allotropiques, ce qui confère à cet élément une des métallurgies les plus complexes de la classification. Alors que la phase δ , de structure monoclinique, est thermodynamiquement stable à température et pression ambiantes, 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, cette phase δ est donc métallurgiquement plus intéressante. L'adjonction d'éléments dits deltagènes comme le gallium permet de maintenir la phase δ dans un état métastable à température ambiante.

À basse température, l'alliage PuGa 1 % at. en phase δ présente une transformation de phase de type martensitique, c'est-à-dire une transformation displacive mettant en jeu de petits déplacements atomiques parfaitement corrélés inférieurs à la distance interatomique de la phase mère, et donc sans diffusion et sans variation de composition chimique. 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.

Afin de comprendre les mécanismes pilotant la cinétique de cette transformation martensitique, une étude consistant en une analyse *in situ* de la transformation par diffraction de rayons X pour différents maintiens isothermes à basses températures [-20 °C; -196 °C] a été réalisée. Les premiers résultats obtenus montrent que cette transformation martensitique est toujours directe $\delta \rightarrow \alpha'$ quelles que soient la température et la durée du maintien isotherme, et systématiquement partielle. À partir de ces données cinétiques, une partie du diagramme TTT (Temps-Température-Transformation) de l'alliage PuGa 1 % at. a été tracée, laissant apparaître deux domaines distincts, dits nez de transformation (figure 1).

L'étude des morphologies de la martensite (figure 2) a montré que ces dernières varient avec la température du maintien isotherme : aux températures de transformation élevées (1^{er} nez du diagramme TTT), une morphologie de type *plume* est observée, alors qu'à plus basses températures (2^e nez du diagramme TTT) une morphologie constituée de *fines lattes parallèles* a été mise en évidence. De plus,

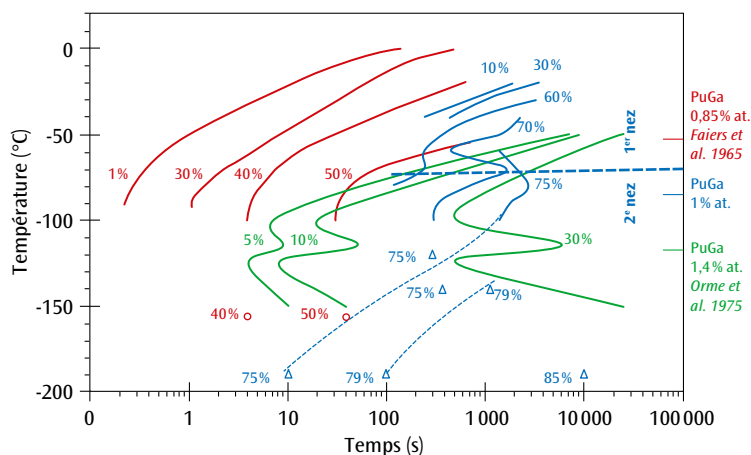


Figure 1. Diagramme TTT (Temps-Température-Transformation) montrant par définition les lignes d'iso-transformation $\delta \rightarrow \alpha'$ (même taux de phase α'), pour différents couples Temps-Température, relatif à la transformation martensitique de l'alliage PuGa 1 % at. en Ga. Ce diagramme montre la présence de deux « nez de transformation », séparés par la ligne pointillée bleue, ainsi que la stabilisation de la phase δ par ajout d'éléments dits deltagènes tel le gallium.



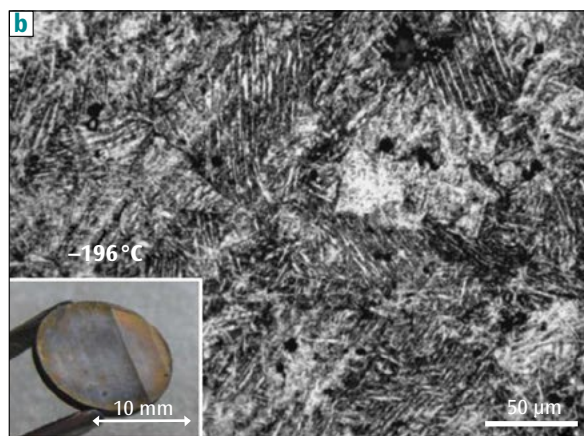
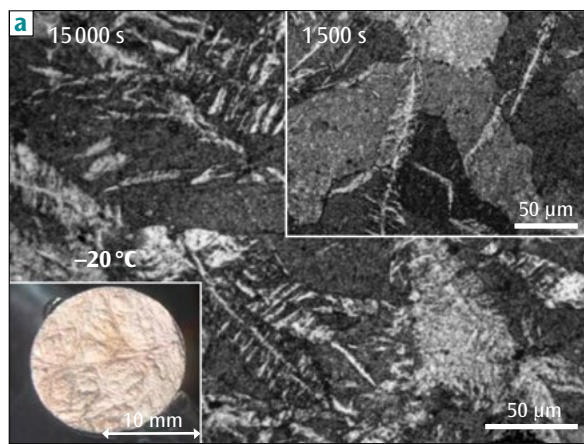


Figure 2. Photos en microscopie à balayage montrant l'existence de 2 morphologies de la phase α' en lien avec la nature de l'accommodation des déformations associées à la transformation martensitique de type élasto-plastique (a) et élastique (b).

une déformation macroscopique de l'échantillon est engendrée aux températures élevées alors qu'aucune déformation n'est induite aux basses températures.

Une analyse phénoménologique des cinétiques expérimentales a été réalisée sur la base du modèle de nucléation hétérogène autocatalytique de Pati et Cohen (**figure 3**). La prise en compte par cette approche de la stimulation de sites de germination supplémentaires, notamment ceux générés par les champs de contraintes locaux avoisinant les plaquettes de martensite formées, a permis de restituer les temps d'incubation mesurés expérimentalement. Néanmoins, la comparaison des cinétiques expérimentales et calculées révèle une surestimation progressive du taux de martensite formée lorsqu'une valeur constante de la barrière énergétique de formation ΔW est considérée. La nécessité d'avoir une augmentation de ΔW pour restituer la saturation de la cinétique expérimentale suggère l'apparition d'interactions et donc de contraintes internes de plus en plus défavorables entre la latte qui se forme et le milieu biphasé dans lequel elle apparaît ; cette augmentation de la barrière énergétique de formation peut ainsi être due à un champ local de contraintes qui défavorise la transformation, ou encore à la présence de défauts qui augmentent

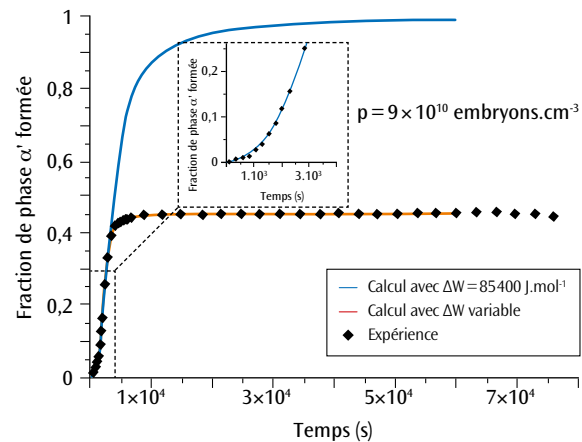


Figure 3. Cinétique expérimentale de la transformation martensitique observée au cours d'une isotherme à -20°C . La restitution de l'expérience (temps d'incubation révélé par l'agrandissement en médaillon et caractère partiel de la transformation) nécessite un facteur autocatalytique de 9×10^{10} embryons $\cdot\text{cm}^{-3}$ et une augmentation de la barrière énergétique de formation ΔW révélant d'une part une stimulation de sites de germination supplémentaires générés par les champs de contraintes locaux avoisinant les plaquettes de martensite formées et l'apparition en fin de transformation d'interactions et donc de contraintes internes s'opposant à la transformation.

la force de friction de l'interface δ/α' au cours de sa croissance. D'un point de vue expérimental, ces interactions se traduisent par le ralentissement progressif de la transformation.

Ces résultats et la comparaison de ces morphologies avec celles formées par transformation martensitique dans les aciers nous conduisent à considérer que ces différences sont dues à un changement de mécanisme d'accommodation des déformations associées à la transformation. En effet, une accommodation de type élasto-plastique pourrait expliquer la morphologie « plume » comparable à la morphologie lenticulaire des aciers présentant une variation du plan d'accolement à l'interface δ/α' . Au contraire, la morphologie en plaquettes « fines et parallèles » pourrait être associée à un mécanisme d'accommodation mettant en jeu un arrangement de variants en relation de macles conduisant à une épaisseur constante de la latte et une contribution bien plus faible de l'accommodation par glissement plastique. D'un point de vue théorique, une modification des mécanismes d'accommodation en fonction de la température de transformation est envisageable, puisque la diminution de température implique une augmentation de la limite d'élasticité dans le matériau limitant ainsi l'activation du mouvement de dislocation à l'origine des glissements plastiques.

Références

- [1] F. LALIRE, B. RAVAT, B. OUDOT, B. APPOLAIRE, A. PERRON, E. AEBY-GAUTIER, F. DELAUNAY, "Phase transformations in PuGa 1 at.% alloy: New valuable insight into the isothermal martensitic δ to α' transformation", *Acta Mater.*, **123**, p. 125-135 (2017).