



**HAL**  
open science

# Étude de la transformation martensitique et de la reversion de l'alliage PuGa 1at.%

Fanny Lalire

► **To cite this version:**

Fanny Lalire. Étude de la transformation martensitique et de la reversion de l'alliage PuGa 1at.%. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0308 . tel-01754605

**HAL Id: tel-01754605**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754605>**

Submitted on 30 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



# THÈSE

Pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée par :

**Fanny LALIRE**

---

## **Etude de la transformation martensitique et de la réversion de l'alliage PuGa 1at.%**

---

Thèse soutenue publiquement le 18 décembre 2015 à Nancy  
devant le jury composé de :

Mr Y. Bréchet	Professeur INP de Grenoble	Président
Mme A.F. Gourgues	Professeur à l'Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
Mr M. Boivineau	HDR Ingénieur Chercheur CEA	Rapporteur
Mme E. Aeby-Gautier	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse
Mr B. Ravat	Ingénieur Chercheur CEA	Co-directeur de thèse
Mr B. Oudot	Ingénieur Chercheur CEA	Examineur
Mme S. Denis	Professeur Université de Lorraine	Invitée
Mr B. Appolaire	HDR, Maitre de Recherches ONERA	Invité
Mme K. Blobaum	Group Leader, LLNL, California	Invitée





UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



# THÈSE

Pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée par :

**Fanny LALIRE**

---

## **Etude de la transformation martensitique et de la réversion de l'alliage PuGa 1at.%**

---

Thèse soutenue publiquement le 18 décembre 2015 à Nancy  
devant le jury composé de :

Mr Y. Bréchet	Professeur INP de Grenoble	Président
Mme A.F. Gourgues	Professeur à l'Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
Mr M. Boivineau	HDR Ingénieur Chercheur CEA	Rapporteur
Mme E. Aeby-Gautier	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse
Mr B. Ravat	Ingénieur Chercheur CEA	Co-directeur de thèse
Mr B. Oudot	Ingénieur Chercheur CEA	Examineur
Mme S. Denis	Professeur Université de Lorraine	Invitée
Mr B. Appolaire	HDR, Maitre de Recherches ONERA	Invité
Mme K. Blobaum	Group Leader, LLNL, California	Invitée









***Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.***

Marie Curie



Ecrire les remerciements d'une thèse, est à mon sens, une des étapes les plus délicates de cette extraordinaire aventure. Remercier avec sincérité et justesse l'ensemble des personnes qui nous sont chères et qui ont, de près ou de loin, contribué à ces travaux n'est pas chose aisée. J'ai cependant fait de mon mieux afin de n'oublier personne car je reste convaincue que ce mémoire est le fruit d'une sincère et étroite collaboration entre les différents membres d'une équipe passionnée.

Tout d'abord, je tiens à remercier **Anne-Françoise Gourgues** et **Michel Boivineau** pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse dans un temps record. Merci également à **Yves Bréchet**, pour avoir présidé ma thèse avec intérêt, et à l'ensemble des membres du jury pour leurs remarques constructives, notamment **Sabine Denis**, qui a suivi mes débuts, et **Kerri Blobaum**, qui m'a fait l'honneur de se déplacer expressément depuis la Californie.

Mes pensées se tournent ensuite évidemment vers **Elisabeth et Benoit**.

Merci à ma Directrice de Thèse, **Elisabeth Aeby-Gautier**, pour son soutien, presque maternel par moment, et pour son investissement tout au long de mes années de thèse. J'ai énormément apprécié ce sentiment de partage, scientifique mais aussi humain, que l'on ressent à la seconde où l'on entre dans son bureau.

Un grand merci également à **Benoit Appolaire**, pour sa patience et son impressionnante pédagogie qui ont réussi à me familiariser et, voire même, à très largement m'intéresser au domaine de la simulation numérique, qui n'était pour moi jusque là, qu'un noir souvenir d'école ! Travailler aux côtés d'une personne humainement et culturellement si intelligente a été des plus enrichissantes ...

J'en arrive maintenant à mes quatre chouchous de la zone A sans qui rien n'aurait été pareil. Vous êtes quatre personnes différentes, de par le caractère mais aussi les centres d'intérêts ; c'est ce qui fait de vous l'exemple parfait d'une équipe complémentaire aux personnalités admirables et qu'il est impossible d'oublier !

**Brice Ravat**, ta disponibilité et ton envie de transmettre ton savoir et ton expérience, ton perfectionnisme et ta rigueur font de toi un excellent Directeur de Thèse. J'espère sincèrement que tu auras l'occasion d'en encadrer 1001 autres ! Ta bonne humeur, ton sens de l'humour ainsi que nos longues conversations ont su faire de chacune de ces journées un agréable souvenir. Saches que tu resteras l'une des personnes les plus importantes que j'ai pu rencontrer jusqu'à présent durant ce périple vers la Science.

**Benoit Oudot**. Je tiens à te remercier pour ton aide précieuse tout au long de ces trois années de thèse, notamment dans le cadre des simulations thermodynamiques ThermoCalc et l'écriture des codes Scilab, indispensables ... Merci également pour ton inlassable humour qui sublime les journées de travail. Merci pour ton épaule attentive ; tu m'as aidée à prendre du recul, à me recentrer sur les choses importantes. C'est pour toutes ces choses que tu es devenu au fil des jours, mon Papa Ours. *Keep in mind that I'm really proud to be your Goldilocks !*

**Elodie Aubert**. Nous le savons, sans ton inégalable motivation, ton perfectionnisme et ta joie de vivre, ces trois années de thèse n'auraient pas été si fluides et riches en résultats expérimentaux. Tu as réalisé la quasi-totalité de mes études sans relâche, avec une réelle envie de faire au mieux et dans les délais impartis. J'ai conscience que le travail en Boîte à Gants, et d'autant plus sur un matériau radioactif et toxique n'est pas chose facile ; je te remercie pour tous ces aspects

professionnels mais également, et surtout, pour nos midis « home déco » à se raconter nos petits secrets de filles.

**Lionel Jolly**, alias Liooooooooo. Nous n'avons pas réellement eu l'occasion de travailler ensemble aux vues des thématiques différentes de nos études ; cependant, je te remercie pour tous les moments passés en ta compagnie qui ont maintes fois su me re-booste et me faire mourir de rire. Merci pour nos interminables discussions sur les voyages et la photographie. Je n'oublierai jamais ta façon de raconter les histoires ... avec autant d'émotions, on s'y croirait ! Ne change rien, tu es une personne extraordinaire.

Je souhaite remercier **François Delaunay, Nathalie Baclet, José Farre, Patrick Lointier, Christophe Thiebaut, Jacques Cagnoux**, pour m'avoir fait confiance en me confiant ce sujet de thèse, pour leur accueil et pour la mise à disposition des moyens expérimentaux du service afin de mener à bien ce travail. Vous avez su faire de cette thèse une expérience riche et passionnante. Les formations, séminaires, congrès qu'ils m'ont accordés durant ces trois années ont réellement été enrichissants et ont très largement contribué à étendre ma culture scientifique à l'ensemble des vastes domaines étudiés en R&D, ce qui s'avère essentiel au métier d'Ingénieur Chercheur.

**Je remercie également tous mes collègues du CEA et de l'IJL**, pour avoir contribué de près ou de loin à mes travaux de thèse, pour leur disponibilité, leur bonne humeur et leur venue en force à ma soutenance malgré la distance. Je tiens tout de même à apporter une attention particulière à Aurélien Perron, André Darque, Maxime Nadisic, Aline David, Olivier Duret, Pascal Bertoux, Gilles Fougerousse, Sylvain Flouriot, Yvan Brocard, Frédéric Clément, François Buy, Mickaël Bossu, Karelle Poupon, Laure Chodat, Philippe De Boissieu, Christophe Denoual, Johann Bouchet, François Bottin.

Un petit clin d'œil à la **Swiss Team** qui ne peut pas déroger à ces remerciements : **Frédéric Diologent, René Ziegenhagen, Damien Colas, Stéphane Pommier, Damien Giraud, Agnieszka Kubanska, Mathilde Grosogeat, Lucien Reclaru, Mandy Kanzig, Chloé Brunel et tous les autres** 😊 Merci pour vos conseils et pour m'avoir rassuré dans cette dernière ligne droite vers le statut de Docteur ... mais aussi et surtout pour votre bonne humeur et nos sorties resto-ballade-fiesta (nous nous souviendrons des vendanges).

**A mes amis**, pour leurs encouragements et évidemment, nos multiples sorties (sportives ou pas ...) et soirées monumentales : **Zobi & Zours, Jo & Aline, MC, Jim & CC, Antho & Nadou, Gavou & Mel, Rémy, la Jo, Seb & Laetitia, M1m1 & Chloé, Fab & Cécile, Flo & Amandine, Guy & Guyguy, Carl, JB & Gwen, Guillaume, Ali, Eric & Manon, Chris & Steph, Lise, Cédric, Fabien, Benoit, Micka, Thony & Sandra, Lulu, GG, toute la dream team des bus n°X et Y (ils se reconnaîtront 😊) , Sylvain, Arnaud, Loic & Aurélie, Nathan & Minouche, ...**

Merci à **Alicia**, d'être une amie parfaite. Tu sais être là dans les bons (sorties cinéma, restaurant, voyage) comme dans les mauvais moments. Tu as suivi mon parcours et m'a soutenue coûte que coûte (presque tous les jours) malgré la distance. Nous nous devons ainsi de remercier nos chères et tendres technologies SMS et Internet !

Merci à **Mélanie** pour nos indénombrables sorties shopping et concert, pour sa culture culinaire mais aussi pour ses visites guidées de notre belle Capitale Parisienne. Cette thèse nous a permis de nous rencontrer, j'espère que ce n'est que le début de notre belle amitié !

Merci à **Daniele**, un ami hors du commun. Nous nous sommes rencontrés à Stuttgart, et depuis nous n'avons jamais cessé de nous retrouver. Je te fais visiter la France et la Suisse, et toi ta magnifique Italie ! Chaque moment passé en ta compagnie est magique (et en musique ☺).

### **A ma famille et belle-famille,**

Merci à **mes beaux parents**, à **mes beaux frères** et **belles sœurs**, qui se sont toujours intéressés à mon parcours. Je vous remercie pour tous les moments magnifiques que nous partageons ensemble. La famille est précieuse, nous nous devons d'en profiter et de prendre soin de chacun d'entre nous.

Je tiens à remercier particulièrement mon parrain, **Alain**, pour sa générosité et pour m'avoir consacré autant de temps. Tu m'as certes transmis la passion de la moto, mais c'est également pour marcher dans tes pas que je me suis tournée vers la science dès le plus jeune âge.

Un grand merci également à **ma marraine** ainsi qu'à **mes grands-parents** pour leur soutien affectif et leurs encouragements sans limites. Vous avez toujours pris de mes nouvelles avec un grand intérêt quant à mon avenir personnel et professionnel ; cela est très touchant.

Merci à **mes parents**, pour leurs encouragements, leur soutien, leur confiance et l'étincelle de fierté qui fut perceptible dans leurs yeux durant l'ensemble de ma scolarité, mais surtout lors de ma soutenance. Merci pour tout ce que vous avez fait jusqu'à maintenant, ce mémoire de thèse est l'aboutissement d'un travail qu'en tout temps vous m'avez aidé et permis d'accomplir.

Merci à toi **Ninou**, pour tous les moments magiques que nous passons ensemble. Je suis extrêmement fière de la personne que tu es et que tu deviens. Merci également d'avoir inversé les rôles de temps en temps, de m'avoir conseillée et de t'être mis à la place du Grand Frère protecteur.

Ma dernière et plus belle pensée est inévitablement tournée vers **Gary**, mon amour. Je te remercie de tout cœur pour l'épaule réconfortante que tu as su m'offrir, pour les attentions délicates que tu me portes chaque jour et la tolérance que tu as eu à mon égard dans les moments de stress ou de doutes. Tu es ma moitié, mon confident, et finalement, le complice de mes plus beaux moments !



## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>3</b>
<b>I. Etude bibliographique : transformation de phase dans les alliages de plutonium</b>	<b>9</b>
I.1. Le plutonium pur et ses alliages	9
I.1.1. Le plutonium pur	9
I.1.1.1. Actinides légers – Actinides lourds	9
I.1.1.2. Six phases allotropiques	11
I.1.2. Les alliages de plutonium	14
I.1.2.1. Intérêt métallurgique de la phase $\delta$	14
I.1.2.2. Stabilisation de la phase $\delta$ par l'ajout d'éléments deltagènes	15
I.1.2.3. Diagrammes d'équilibre et métastable des alliages PuGa	16
I.1.2.4. Modifications structurales des phases $\delta$ et $\alpha'$ liées à l'ajout d'atomes de gallium	17
I.1.2.5. Caractéristiques mécaniques des alliages binaires PuGa	19
I.2. Généralités sur la transformation martensitique	22
I.2.1. Définition	22
I.2.2. Aspects thermodynamiques	24
I.2.3. Aspects cinétiques	25
I.2.4. Germination - Croissance	26
I.2.4.1. Germination	26
I.2.4.2. Croissance	27
I.2.5. Aspects cristallographiques et théorie phénoménologique de la transformation martensitique (PTMC)	28
I.2.6. Morphologies de la martensite	30
I.2.7. Influence d'une sollicitation mécanique	33
I.3. Transformation de phase dans les alliages de plutonium	35
I.3.1. Transformation martensitique	35
I.3.1.1. Généralités	35
I.3.1.2. Aspects thermodynamiques	35
I.3.1.3. Aspects cinétiques	37
I.3.1.4. Aspects cristallographiques	42

I.3.1.5. Microstructure de la martensite à basses températures.....	44
I.3.1.6. Influence d'une sollicitation mécanique .....	45
I.3.2. Processus de réversion au chauffage .....	47
I.3.3. Influence du cyclage thermique .....	48
I.4. Conclusion partielle .....	49
<b>II. Techniques expérimentales et matériau d'étude.....</b>	<b>53</b>
II.1. Techniques expérimentales.....	53
II.1.1. Caractérisations microscopiques et macroscopiques .....	53
II.1.1.1. Diffraction des rayons X <i>In Situ</i> .....	53
II.1.1.2. Dilatométrie.....	70
II.1.1.3. Complémentarité DRX / Dilatométrie .....	75
II.1.2. Caractérisations microstructurales et élémentaires .....	75
II.1.2.1. Métallographie optique.....	75
II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	76
II.1.2.3. Microsonde de Castaing .....	77
II.1.3. Caractérisations mécaniques .....	78
II.1.3.1. Ultrasons .....	78
II.1.3.2. Essai de compression sous presse.....	79
II.2. Matériau d'étude.....	80
II.2.1. Nature des échantillons et élaboration.....	80
II.2.2. Traitement d'homogénéisation.....	80
II.2.3. Préparation des échantillons.....	81
II.2.3.1. Mise en forme .....	81
II.2.3.2. Traitements thermiques et électrolytiques.....	81
II.2.4. Caractérisation du matériau homogène monophasé $\delta$ avant études ( $t_0$ ).....	82
<b>III. Influence de la température et des sollicitations mécaniques sur la transformation martensitique <math>\delta \rightarrow \alpha'</math> .....</b>	<b>87</b>
III.1. Transformation martensitique $\delta \rightarrow \alpha'$ à basses températures et sans contrainte externe appliquée.....	87
III.1.1. Etudes expérimentales .....	87
III.1.1.1. Cinétiques de transformation martensitique isotherme .....	87
III.1.1.2. Paramètre de maille de la phase $\delta$ .....	93



III.1.1.3. Microdéformations.....	94
III.1.1.4. Etats de surface et microstructures .....	96
III.1.1.5. Influence de cycles thermiques sur la cinétique de transformation.....	99
III.1.2. Analyses phénoménologiques des cinétiques de transformation isotherme.....	104
III.1.2.1. Présentation des modèles.....	104
III.1.2.2. Paramétrage .....	106
III.1.2.3. Calculs des cinétiques de transformation .....	111
III.2. Etude de l'influence de sollicitations mécaniques sur la transformation martensitique .....	120
III.2.1. Sollicitation dans le domaine de déformation élastique.....	120
III.2.1.1. Influence de la contrainte sur le début de transformation martensitique .....	120
III.2.2. Sollicitation dans le domaine de déformation plastique .....	132
III.2.2.1. Identification des phases.....	133
III.2.2.2. Influence du niveau de contrainte appliqué sur les taux de phases .....	135
III.2.2.3. Influence de la déformation plastique sur les morphologies.....	136
III.3. Discussion .....	138
III.3.1. Nature des phases formées.....	138
III.3.2. Microstructures observées et morphologies de la martensite .....	138
III.3.3. Etudes cinétiques .....	140
III.3.3.1. Nature des sites hétérogènes de germination.....	140
III.3.3.2. Mécanisme pilotant les premiers instants de la cinétique de transformation martensitique isotherme: effet auto-catalytique .....	141
III.3.3.3. Caractère systématiquement partiel de la transformation : apparitions progressives d'interactions défavorables.....	142
III.3.3.4. Diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%.....	145
III.3.4. Influence d'une contrainte appliquée .....	146
III.4. Conclusions partielles.....	148
<b>IV. Modélisation de la microstructure issue de la transformation martensitique <math>\delta \rightarrow \alpha'</math> dans un alliage PuGa 1at.%.....</b>	<b>153</b>
IV.1. Cristallographie de la transformation martensitique dans les alliages PuGa .....	153
IV.1.1. Détermination de la matrice de distorsion .....	153
IV.1.1.1. 1ère étape : CFC $\rightarrow$ HC.....	154
IV.1.1.2. 2ème étape : HC $\rightarrow$ monoclinique.....	156

IV.1.1.3. Matrice de distorsion .....	157
IV.1.2. Influence des cisaillements partiels sur les plans invariants.....	157
IV.1.2.1. Détermination des plans invariants .....	157
IV.1.2.2. Plans invariants pour l'alliage PuGa 1at.% .....	158
IV.1.3. Conclusion partielle.....	160
IV.2. Minimisation de l'énergie élastique.....	161
IV.2.1. Énergie élastique d'un matériau biphasé .....	161
IV.2.2. Détermination du plan d'accolement .....	162
IV.2.2.1. Modèle d'une plaquette infinie .....	162
IV.2.2.2. Résultats.....	162
IV.2.3. Détermination du rapport d'aspect .....	164
IV.2.3.1. Inclusion d'Eshelby.....	164
IV.2.3.2. Résultats.....	165
IV.2.4. Conclusion partielle.....	166
IV.3. Nucléation auto-catalytique.....	166
IV.3.1. Méthode en « champs complets » à base de FFT .....	167
IV.3.2. Énergie élastique d'interaction .....	168
IV.3.3. Résultats.....	168
IV.3.3.1. Cas élastique .....	169
IV.3.3.2. Cas visco-plastique .....	173
IV.3.4. Conclusion partielle.....	175
<b>V. Etude du processus de réversion au chauffage des phases formées à basses températures et sous contrainte .....</b>	<b>179</b>
V.1. Etude du processus de réversion de la martensite $\alpha'$ formée à basses températures .....	179
V.1.1. Etude générale du processus de réversion .....	179
V.1.1.1. Comportement dimensionnel de l'alliage PuGa 1at.% .....	179
V.1.1.2. Comportement microscopique de l'alliage PuGa 1at.% .....	183
V.1.2. Etude de la compétition entre les processus de réversion directe et indirecte .....	189
V.1.2.1. Simulation thermodynamique .....	190
V.1.2.2. Etude expérimentale de la compétition entre la réversion directe et indirecte .....	194
V.1.2.3. Identification des facteurs influençant la compétition entre réversion directe et indirecte.....	199

V.1.2.4. Influence de la vitesse de chauffe.....	199
V.1.2.5. Influence de la fraction de phase $\alpha'$ initiale.....	200
V.2. Discussion.....	201
V.2.1. Etude générale du processus de réversion indirecte.....	202
V.2.2. Etude de la compétition entre les processus de réversion directe et indirecte .....	203
V.3. Etude du processus de réversion des phases formées sous contraintes.....	208
V.3.1. Etude générale du processus de réversion .....	208
V.3.1.1. Etude du domaine de températures : [25°C ; 120°C].....	208
V.3.1.2. Etude du domaine de température : [120°C ; 210°C] .....	210
V.3.1.3. Etude du domaine de température : [T>210°C].....	211
V.3.2. Discussion.....	211
<b>CONCLUSION</b>	<b>217</b>
<b>Annexes</b>	<b>223</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>243</b>



# ***Introduction***



## INTRODUCTION GENERALE

Le plutonium, découvert en 1941 par Seaborg, Wahl et Kennedy, fut tout d'abord baptisé plutium, de symbole « Pu » et non « Pl », en clin d'œil à l'argot « pee-yoo » signifiant « something smelling bad ». Le plutonium est probablement l'un des éléments les plus mystérieux et complexes de la classification périodique. Hecker, à ce titre, le présente de la manière suivante : « plutonium is a physicist's dream but an engineer's nightmare ! ». En effet ce métal peut être cassant comme du verre ou malléable comme l'aluminium et voit son volume augmenter à la solidification ; son éclat argentique brillant visible après usinage ou décapage électrochimique se ternit en quelques minutes par une oxydation extrêmement rapide liée à une violente réaction à l'oxygène, l'hydrogène et l'eau. Finalement, il est fissible sous irradiation neutronique, *ce qui en fait un très bon candidat aux applications énergétiques ou militaires.*

Si la plupart des autres éléments peuvent être regroupés en fonction de leurs propriétés dans différentes familles telles que les métaux de transition, les alcalins, des gaz rares ..., le plutonium est un cas à part. Son appartenance à la série des actinides, caractérisée par le remplissage progressif de la couche 5f, ne lui confère pas pour autant des propriétés similaires aux autres actinides. En effet, le plutonium s'avère être un élément charnière entre les actinides légers [Th, Np] et les actinides lourds [Am, Lr]. Cette distinction au sein même de la famille des actinides est attribuée au changement de comportement des électrons 5f qui peuvent présenter un caractère localisé ou non. Alors que les électrons 5f des actinides légers participent fortement à la liaison métallique de par leur délocalisation, c'est l'inverse qui se produit dans le cas des actinides lourds. Ainsi, le caractère intermédiaire du plutonium lui confère une grande diversité de degrés de localisation des électrons 5f, qui se traduit entre autre par un nombre élevé de formes allotropiques.

De la température ambiante jusqu'à son bas point de fusion (640°C), six phases allotropiques se succèdent ( $\alpha$  : monoclinique,  $\beta$  : monoclinique centrée,  $\gamma$  : orthorombique faces centrées,  $\delta$  : cubique faces centrées,  $\delta'$  : quadratique base centrée et  $\epsilon$  : cubique centrée). Les différences de densité importantes ainsi introduites induisent des contractions ou dilatations dont l'amplitude n'est pas négligeable lors des étapes d'élaboration du matériau. Par l'ajout d'éléments d'alliage, il est possible d'éviter une grande partie de ces transformations, dans les conditions normales de pression et de température, en stabilisant la phase  $\delta$ , plus intéressante que les autres phases d'un point de vue métallurgique puisqu'elle est ductile et moins oxydable. Ces éléments sont dits deltagènes et les plus communs sont l'aluminium, l'américium, le cérium et le gallium.

Cependant, les alliages stabilisés en phase  $\delta$  peuvent rester métastables et présenter un caractère très sensible à l'environnement extérieur (atmosphère, température, pression, contrainte externe ...). Contribuer à une meilleure compréhension des processus responsables de la déstabilisation de la phase  $\delta$ , et dans le cas échéant sa restauration, a été le moteur de cette thèse intitulée **«Etude de la transformation martensitique et de la réversion de l'alliage PuGa 1at.%»**.

Le choix de l'alliage spécifique PuGa 1at.% a été motivé par le fait que celui-ci se trouve en extrême limite de métastabilité de la phase  $\delta$  ce qui a pour conséquence d'exacerber l'ensemble des phénomènes se produisant lorsque l'on modifie les caractéristiques environnementales de l'alliage.

La démarche adoptée pour mener à bien ce travail sur la compréhension des mécanismes multi-échelles associés aux transformations de phases dans l'alliage PuGa 1at.% a été de réaliser en parallèle une série d'études expérimentales et de simulations numériques. Plus précisément, ce travail de thèse a tout d'abord consisté en la caractérisation expérimentale des cinétiques isothermes de la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.% pour différentes températures, en utilisant des méthodes *In Situ et Ex Situ*. Au vu de la nature radioactive du matériau, ces études expérimentales nécessitent un environnement très sécurisé. Ainsi, le comportement dimensionnel de l'alliage soumis à des cycles thermiques contrôlés a été suivi *In Situ* par dilatométrie, le comportement structural (nature des phases, quantité, et caractéristiques structurales) a été obtenu par des essais DRX in situ et enfin les caractéristiques microstructurales ont été étudiées à divers avancements de la transformation par des observations *Ex Situ* par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage. Ces cinétiques ont ensuite été modélisées à partir de modèles phénoménologiques, préalablement définis pour la transformation martensitique isotherme des aciers, afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu. De plus, la sensibilité de l'alliage à une transformation sous sollicitation mécanique a été étudiée.

Les études microstructurales ont révélé d'importantes modifications que nous avons souhaité comprendre plus avant. Face à l'impossibilité de réaliser des analyses EBSD et MET, indispensables à la compréhension des morphologies de la martensite observées expérimentalement, une étude de simulation numérique consistant en divers calculs microstructuraux FFT/Champ de phase a été réalisée.

A la suite de cette importante contribution dédiée à la transformation martensitique, un travail conséquent sur l'étude des modes de réversion de la martensite menant à la restauration de la phase  $\delta$  a également été entrepris. Ce travail a consisté en une étude expérimentale des nombreux changements de phase accompagnant la réversion via l'ensemble des moyens expérimentaux précédemment cités. Les mécanismes impliqués au cours de ce processus de réversion ont été également largement discutés sur la base de résultats thermodynamiques issus d'une approche de type CALPHAD.

Ces travaux de thèse sont présentés par la suite en adoptant le plan suivant.

Le chapitre 1 consiste en une revue bibliographique avec une première partie traitant exclusivement des caractéristiques métallurgiques du plutonium pur et de ses alliages stabilisés en phase  $\delta$ . En complément, des généralités sur la transformation martensitique sont présentés. Ces informations sont suivies d'une revue des connaissances actuelles se référant aux changements de phases se produisant dans les alliages de plutonium relatifs à la transformation martensitique et à sa réversion.



Le chapitre 2 est quant à lui consacré, d'une part, à la description des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse telles : la diffraction des rayons X, la dilatométrie, la caractérisation microstructurale (métallographie optique, MEB et micro-sonde de Castaing) et les caractérisations mécaniques (mesures Ultra Sonores et mesures de déformation/contrainte).

Un point particulier est également effectué concernant les porte-échantillons développés au cours de cette thèse permettant la réalisation de mesures *In situ* de diffraction des rayons X et de dilatométrie en température et sous sollicitations mécaniques (compression et traction via un banc de flexion dans le domaine élastique). D'autre part, une caractérisation complète de l'état métallurgique initial (microstructure et propriétés mécaniques) de nos échantillons d'alliage PuGa 1at.% est présentée.

Le chapitre 3 vise à identifier et comprendre les différents mécanismes impliqués lors de la transformation martensitique de la phase parente  $\delta$  (cubique faces centrées) en la phase fille  $\alpha'$  (monoclinique), lors de divers traitements thermomécaniques. Cette partie rassemble ainsi les résultats structuraux et microstructuraux relatifs aux cinétiques de transformation à différentes températures, ainsi que l'analyse de l'avancée de la transformation dans le cadre de modèles phénoménologiques. Les résultats traitant de l'influence de l'application d'une sollicitation mécanique sur la transformation martensitique sont également rapportés. A la fin de ce chapitre une discussion est menée sur les processus impliqués lors de la transformation martensitique de l'alliage PuGa 1 at.%.

Le chapitre 4 présente les simulations numériques réalisées visant à valider ou non d'un point de vue théorique le réalisme des conclusions et hypothèses émises à la suite des résultats expérimentaux obtenus et présentés dans le chapitre 3. Les résultats issus de cette approche théorique ont permis notamment d'apporter des éclaircissements sur la nature des morphologies observées et des mécanismes d'accommodation impliqués.

Finalement, le chapitre 5 est dédié à l'étude expérimentale de la réversion de la phase martensitique issue de différents traitements thermomécaniques révélant ainsi les différents mécanismes mis en jeu jusqu'à la restauration de la phase  $\delta$ . Au cours de cette partie, les résultats expérimentaux obtenus sont confrontés à des résultats thermodynamiques issus d'une approche de type CALPHAD menant à une discussion sur l'origine des nombreux changements de phase accompagnant la réversion et des facteurs clés la pilotant.



***Chapitre I***  
***Etude bibliographique***



## I. Etude bibliographique : transformation de phase dans les alliages de plutonium

### I.1. Le plutonium pur et ses alliages

#### I.1.1. Le plutonium pur

C'est en février 1941, dans le cadre du projet Manhattan visant à doter les Etats-Unis de l'arme nucléaire, que le deuxième transuranien de la classification périodique de Mendeleïev (Figure I.1) fut découvert par Seaborg, Wall et Kennedy, trois chercheurs américains de l'Université de Californie à Berkeley. Ce nouvel élément chimique, le plutonium, doit son nom à la planète Pluton, par analogie avec les 2 éléments le précédant l'uranium (Uranus) et le neptunium (Neptune). Radioactif et toxique, cet élément de synthèse produit par bombardement neutronique de l'uranium 238 dans le cœur des réacteurs nucléaires est, par ailleurs, un métal lourd et fissile apparaissant dans l'opinion publique comme le poison le plus redouté. De plus, il est probablement le plus mystérieux de la classification périodique. En effet, le plutonium est un métal de transition appartenant à la famille des actinides, caractérisé par le remplissage progressif de la sous-couche électronique 5f engendrant ainsi un caractère plus ou moins localisé de ces électrons. La compétition entre les électrons de la liaison métallique influence directement les propriétés physiques et métallurgiques du matériau. Ainsi, la position charnière du plutonium entre les actinides légers et lourds lui confère des propriétés aussi inhabituelles qu'intéressantes [HEC 00].

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		Ac <sup>89</sup> - 6d 7s <sup>2</sup>	Th <sup>90</sup> - 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	Pa <sup>91</sup> 5f <sup>2</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	U <sup>92</sup> 5f <sup>3</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	Np <sup>93</sup> 5f <sup>4</sup> 6d 7s <sup>2</sup>		Am <sup>95</sup> 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	Cm <sup>96</sup> 5f <sup>7</sup> 6d 7s <sup>2</sup>	Bk <sup>97</sup> 5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	Cr <sup>98</sup> 5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	Es <sup>99</sup> 5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	Fm <sup>100</sup> 5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	Md <sup>101</sup> 5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	No <sup>102</sup> 5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	Lr <sup>103</sup> 5f <sup>14</sup> 6d 7s <sup>2</sup>		
							Pu <sup>84</sup> 5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>											

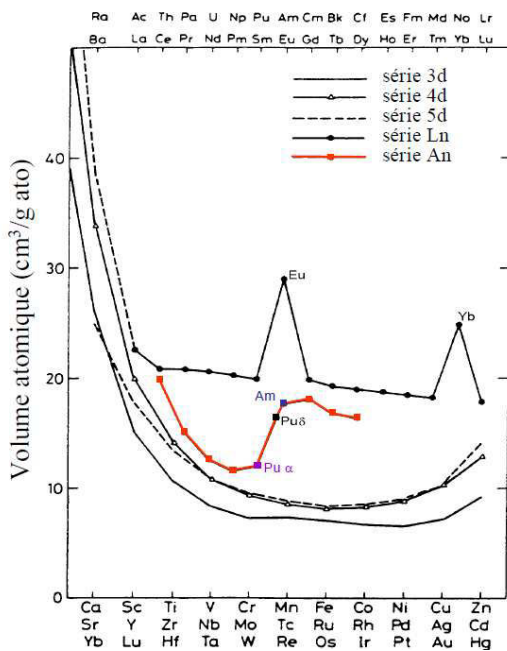
Figure I.1: Position du plutonium au sein de la famille des actinides dans la classification périodique de Mendeleïev [HEC 00].

#### I.1.1.1. Actinides légers – Actinides lourds

Le remplissage de la sous-couche électronique 5f de la série des actinides a longtemps suscité de nombreuses controverses concernant le caractère localisé ou non de ses électrons. Les premiers calculs de structure électronique ont débuté en 1965 par Kmetko *et al.* [KME 67] et ont par la suite été complétés par les calculs « ab initio » réalisés par Sandalov *et al.* [SAN 95]. L'ensemble de ces études ont permis la vérification de la délocalisation puis de la localisation de ces électrons 5f le long de la série des actinides. En effet, la famille des actinides se caractérise par une compétition dans la

liaison métallique entre les électrons 7s, 6d et 5f qui se répercute sur les propriétés physiques et métallurgiques du matériau.

L'évolution du volume atomique (Figure I.2) et de l'énergie de cohésion au sein de la série des métaux de transition et des lanthanides met en évidence l'existence de deux comportements bien distincts qui ont pour origine des structures électroniques très différentes. Les actinides constituent une série intermédiaire qui présente ces deux comportements de part et d'autre du plutonium. Cette rupture de comportement est liée à une modification de l'organisation des électrons 5f.



**Figure I.2: Evolution du volume atomique selon les séries 3d, 4d, 5d, Ln et An [BRO 84].** Le rayon atomique des métaux de transition suit une loi parabolique présentant un minimum pour la couche d à moitié remplie. Le rayon atomique des lanthanides subit une faible contraction, à l'exception de l'euprotium et de l'ytterbium qui ne sont pas trivalents. Les actinides présentent quant à eux un comportement intermédiaire entre les métaux de transition et les lanthanides de part et d'autre du plutonium. Le plutonium  $\delta$  présente un rayon atomique intermédiaire entre le plutonium  $\alpha$  et l'américium.

Pour les actinides « légers » placés avant le plutonium dans le tableau périodique, les électrons 5f participent à la liaison métallique de la même manière que les électrons d des métaux de transition. Ils donnent ainsi lieu à une hybridation des orbitales 5f avec celle de la bande de conduction 7s-6d.

En ce qui concerne les actinides « lourds » placés juste après le plutonium dans le tableau périodique, les électrons 5f sont localisés sur les atomes, ce qui s'apparente aux électrons 4f des lanthanides. Les mesures de photo-émission réalisées sur l'américium montrent un état 5f localisé à 3-4 eV en dessous du niveau de Fermi [NAE 84].

En conséquence, le plutonium délimite donc deux sous-familles des actinides et sa structure électronique peut aisément évoluer en fonction de la pression, de la température et également des éléments d'alliages introduits comme l'a précisément montré Marion Dormeival dans le cadre de sa thèse visant à étudier la structure électronique d'alliages PuCe(Ga) et PuAm(Ga) stabilisé en phase  $\delta$  [DOR 01]. Le diagramme de phase interconnecté des actinides présenté sur la Figure I.3 illustre clairement la position particulière du plutonium dans la série des actinides en fonction de la température. Il est également à noter que ce diagramme révèle une abondance inhabituelle de structures cristallographiques différentes entre le neptunium et le plutonium.

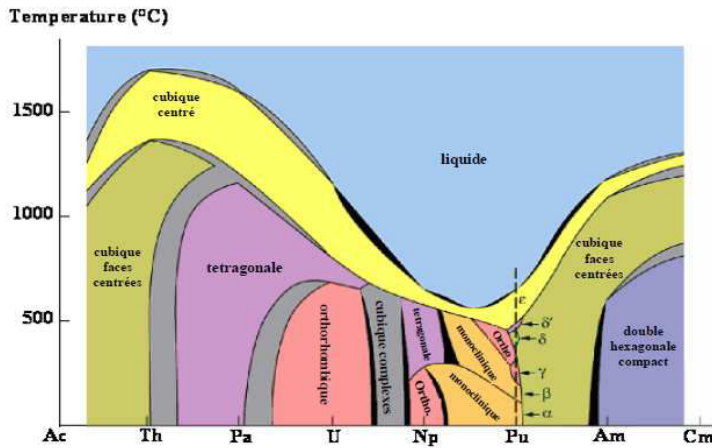


Figure I.3: Diagramme de phase interconnecté des actinides en fonction de la température [SMI 83]. Il est à noter que c'est entre le neptunium et le plutonium que les phases sont les plus abondantes et que le point de fusion est le plus bas.

### I.1.1.2. Six phases allotropiques

La complexité du plutonium réside principalement dans sa singularité à exister sous forme de six structures cristallographiques remarquablement différentes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\epsilon$ ) dans une plage de températures restreinte allant de la température ambiante à 640°C, sa faible température de fusion. Ce nombre de variétés, correspondant au plus élevé de la classification périodique actuellement recensées pour un corps pur, révèle inévitablement une forte instabilité en fonction de diverses perturbations externes.

#### I.1.1.2.1. Aspects énergétiques

De nombreuses études thermodynamiques ont révélé des niveaux d'énergie (Figure I.4) associés à chacune de ces structures cristallographiques très proches, rendant le plutonium extrêmement sensible aux changements de température et de pression.

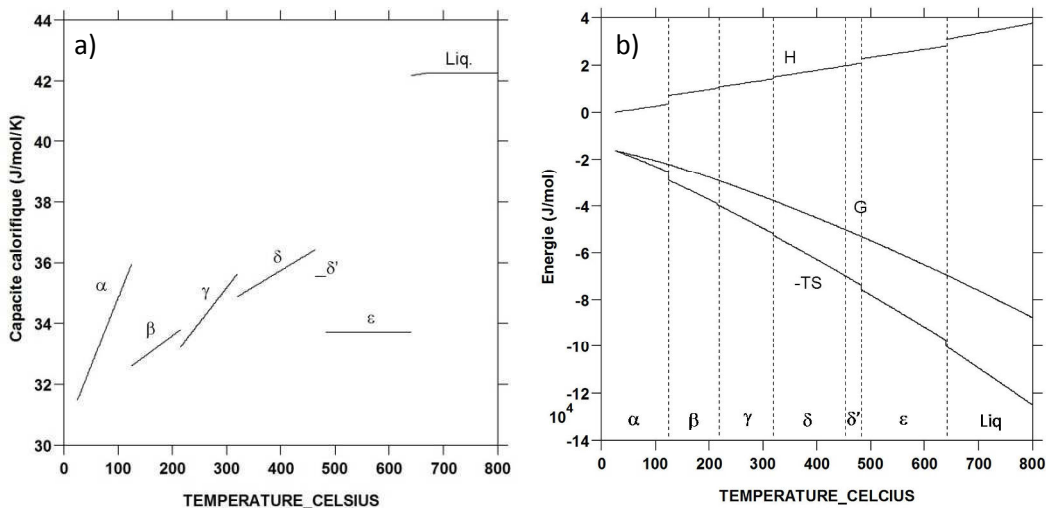
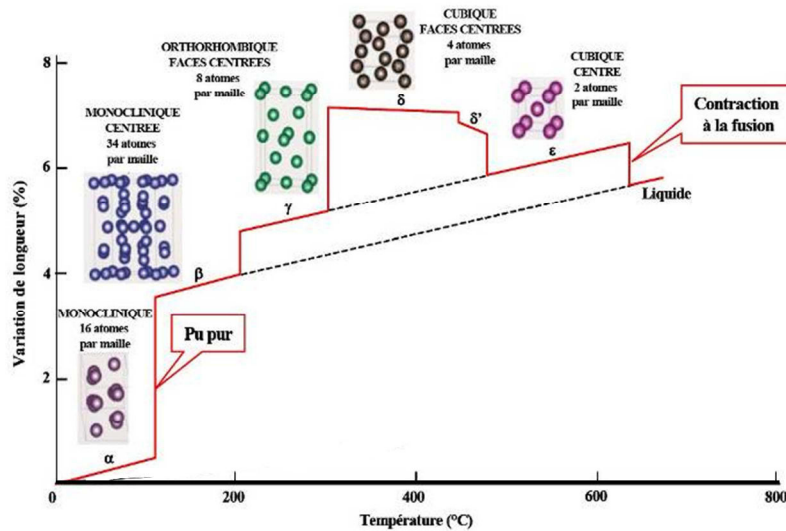


Figure I.4 : Evolution des propriétés thermodynamiques du plutonium pur en température : (a) la capacité calorifique  $C_p$  (à pression constante) et (b) l'énergie de Gibbs  $G$ , l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$  multipliée par  $(-T)$  en fonction de la température. La fonction  $G$  est continue sur tout le domaine tandis que les autres fonctions présentes des discontinuités aux changements de phases ou d'état.

I.1.1.2.2. Aspects structuraux

D'un point de vue structural, les six phases allotropiques du plutonium pur présentent des structures cristallographiques bien différentes. Les domaines d'existence de chacune à pression atmosphérique sont présentés Figure I.5.



**Figure I.5 : Courbe dilatométrique du plutonium.** Les variations de longueur engendrées lors des changements de phase mettent clairement en évidence les domaines d'existence en température des six structures cristallographiques du plutonium pur à pression atmosphérique.

Exister sous la forme d'autant de structures cristallographiques différentes n'est évidemment pas sans conséquences et constitue à elle seule une propriété singulière de ce métal.

En effet, le passage d'une structure à l'autre est accompagné de variations de volume plus ou moins importantes ; une inhabituelle contraction volumique de 20 % est observée entre la phase  $\delta$  la plus compacte (cubique faces centrées) et la phase  $\alpha$  (monoclinique). Ces variations sont directement liées à une évolution significative de densité entre les phases détaillées dans le Tableau 1.

Structures cristallographiques	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
$\alpha$ monoclinique simple	19,84 (25°C)
$\beta$ monoclinique centré	17,70 (190°C)
$\gamma$ orthorhombique faces centrées	17,14 (235°C)
$\delta$ cubique faces centrées	15,92 (320°C)
$\delta'$ quadratique centré	16,00 (465°C)
$\epsilon$ cubique centré	16,51 (490°C)
Liquide	16,62 (655°C)

**Tableau 1 : Caractéristiques physiques et cristallographiques des différentes phases du plutonium pur.**

L'observation la plus frappante concerne la phase  $\delta$  ; elle présente la plus faible densité ( $15,92 \text{ g.cm}^{-3}$  à 320°C) des six phases cristallographiques du plutonium pur, et notamment, une densité inférieure à celle de la phase liquide. L'explication résiderait dans la coexistence en phase liquide de différents atomes de plutonium non équivalents.



La variation de taille permettrait une meilleure accommodation des atomes entre eux, envisageable grâce à l'important degré de liberté offert par le milieu liquide. Il en résulterait un fort caractère liant des électrons 5f conduisant à un faible rayon atomique du plutonium.

Notons également que les phases  $\delta$  (cubique faces centrées) et  $\delta'$  (quadratique centré) présentent une dilatation thermique négative contrairement aux 4 autres phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  (Figure I.5).

### I.1.1.2.3. Comportement mécanique

L'importante diversité cristallographique des phases du plutonium pur engendrent inévitablement des comportements mécaniques très différents. Les conséquences mécaniques de ces changements de phases dans le plutonium pur ont suscité un grand intérêt et ainsi la réalisation de nombreuses études expérimentales et/ou théoriques.

La structure cristallographique de la phase  $\alpha$  existante à température ambiante présente la plus basse symétrie et un caractère très friable. Une déformation appliquée au-delà de la limite d'élasticité de cette phase  $\alpha$  engendre des fractures abruptes liées à une faible absorption d'énergie mécanique. Notons que ce type de structure à basse symétrie est plus communément observée dans les minéraux que dans les métaux ; le plutonium reste le seul élément métallique existant sous une forme monoclinique. Cette singularité serait directement liée aux liaisons interatomiques du plutonium, différentes des liaisons purement métalliques, partiellement covalentes impliquant la délocalisation d'une partie de ces électrons. En effet, certaines propriétés physiques du plutonium pur telles que sa haute résistivité électrique et sa faible température de fusion confirment l'existence de ces liaisons. De plus, la dépendance en température des différents modules d'élasticité de la phase  $\alpha$  du plutonium pur (Figure I.6), étudiée par Migliori *et al.* [MIG 07] par des mesures ultrasonores, a révélé un ratio G/B important et ainsi un faible coefficient de Poisson  $\nu$  pouvant être relié à la présence de ces liaisons partiellement covalentes. Notons que l'importante variation des modules élastiques en fonction de la température peut également révéler le caractère plus ou moins localisé des électrons 5f du plutonium pur.

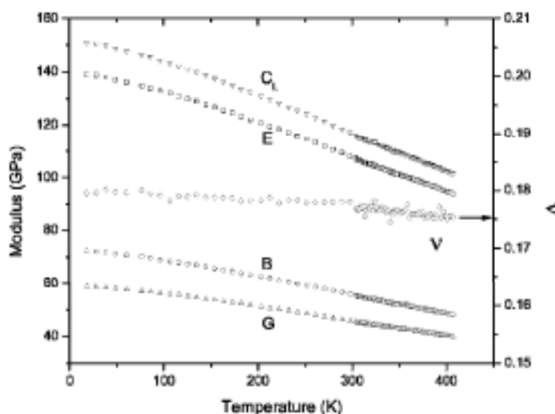


Figure I.6 : Dépendance en température des modules élastiques G, B, E, et  $C_L$  de la phase  $\alpha$  du plutonium pur.

Les propriétés mécaniques des phases  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  du plutonium pur ont également été analysées par Nadal *et al.* [NAD 10] par des mesures ultrasonores. La Figure I.7a montre les évolutions du module d'Young E, de la compressibilité B et du module de cisaillement G en en fonction de la température. La sensibilité en température des modules d'élasticité diminue avec l'augmentation de la symétrie de la même manière que les limites d'élasticité présentées sur la Figure I.7b. De plus, cette augmentation de symétrie progressive des phases du plutonium pur s'accompagne d'une diminution

de la friabilité et ainsi à l'obtention d'une structure cristallographique malléable comme la phase  $\delta$  cubique faces centrées.

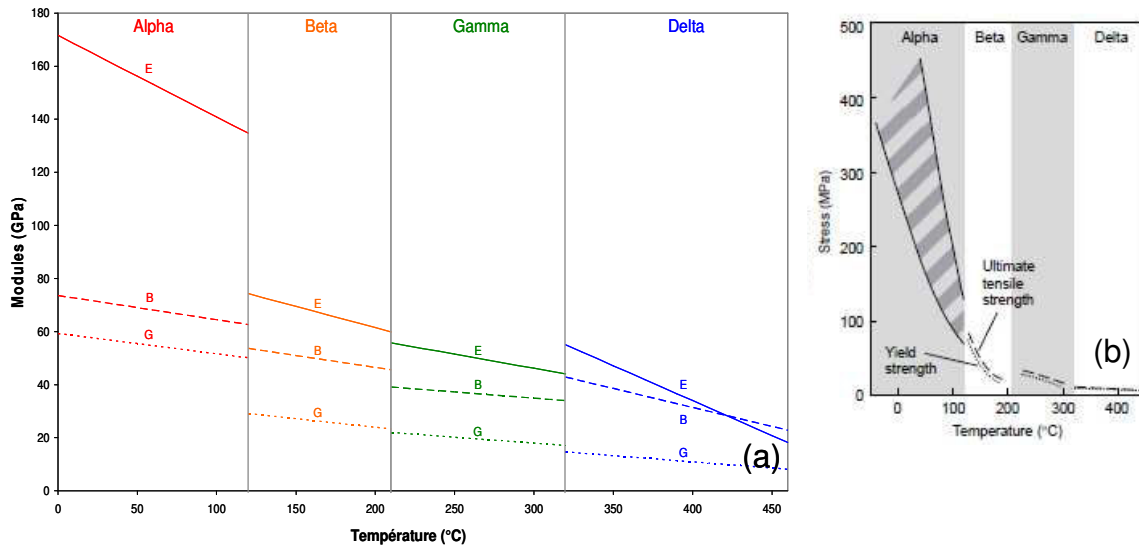


Figure 1.7 : (a) Modules d'élasticité G, B et E des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  du plutonium pur. (b) Dépendance en température de la limite d'élasticité des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$  du plutonium pur.

La phase  $\delta$  de haute symétrie, tout comme la plupart des métaux, est ductile. En effet, comme le montre la Figure 1.8, sa réponse à une sollicitation de traction uniaxiale s'avère être extrêmement similaire à celle de l'aluminium qui supporte d'importantes déformations, au-delà de la limite d'élasticité.

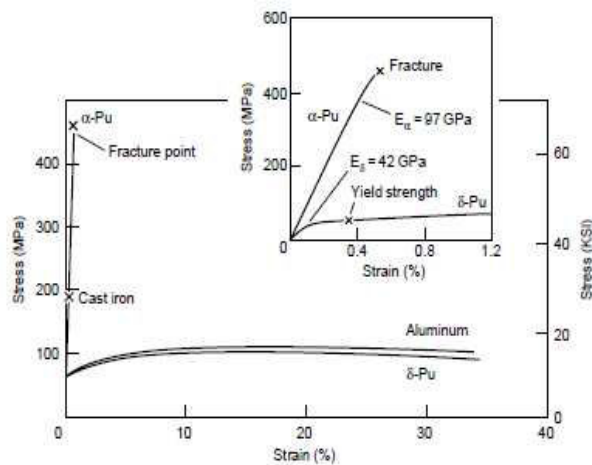


Figure 1.8 : Courbe de traction uniaxiale du plutonium pur en phase  $\alpha$  ainsi que d'un alliage PuGa 1,7 at.% en phase  $\delta$  à température ambiante. Le comportement mécanique de l'aluminium est également proposé afin de pouvoir le comparer à celui de la phase  $\delta$ .

## 1.1.2. Les alliages de plutonium

### 1.1.2.1. Intérêt métallurgique de la phase $\delta$

Les applications potentielles du plutonium nécessitent inévitablement de respecter les spécificités requises à l'élaboration d'un matériau, étant généralement : une malléabilité convenable, une faible réactivité de surface ainsi qu'une bonne stabilité en température.

En effet, les cycles métallurgiques associés au processus d'élaboration requièrent d'être suivis de traitements thermiques balayant des plages de températures relativement vastes et favorisant ainsi l'oxydation du matériau.

Le plutonium pur ne répond ainsi pas à ces critères puisque qu'une diversité cristallographique considérable, associée à des variations importantes de propriétés physiques, est notée sur une plage de température restreinte d'environ 600°C. Cependant, prises individuellement, certaines phases peuvent convenir. Si la phase  $\alpha$  monoclinique, intéressante pour sa stabilité à température ambiante, ne convient pas puisqu'elle est fragile et fortement oxydable, la phase  $\delta$  cubique faces centrées de haute symétrie se différencie des autres phases du plutonium pur de par son importante ductilité, critère primordial pour la mise en forme d'un matériau. Notons que la phase  $\delta$  est également plus favorable en termes d'oxydation. Toutefois, les hautes températures de son domaine d'existence [315°C ; 456°C] proscrivent son utilisation directe. Ainsi, la solution consiste à allier le plutonium pur avec des éléments dits « deltagènes » permettant d'étendre le domaine de stabilité de la phase  $\delta$  vers les basses températures.

#### I.1.2.2. Stabilisation de la phase $\delta$ par l'ajout d'éléments deltagènes

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été réalisées afin de déterminer les éléments d'addition susceptibles de stabiliser la phase  $\delta$  du plutonium pur. En règle générale, les considérations stériques et électroniques gouvernent le choix de l'élément d'alliage deltagène. En effet, le critère stérique de Hume-Rothery définit une variation maximum de 15% entre le volume atomique de l'élément d'addition et celui du matériau pur afin d'optimiser la solubilité entre les deux composants de l'alliage. Le critère électronique, décrit par Darken, tient directement compte de la différence d'électronégativité entre les deux atomes.

Les éléments deltagènes, stabilisant la phase  $\delta$  à température ambiante et pression atmosphérique, sont principalement l'aluminium, le gallium, le cérium et l'américium (Figures I.9 et I.10). Cependant, alors que le caractère très irradiant de l'américium complique la manipulation des alliages PuAm, c'est l'importante rapidité d'oxydation des alliages PuCe qui proscribit leur utilisation. De par leur appartenance à la même colonne 13 du tableau périodique de Mendeleïev, les propriétés deltagènes de l'aluminium et du gallium sont très proches [DOR 01] même si la teneur minimale nécessaire à la stabilisation de la phase  $\delta$  est nettement plus faible dans le cas du gallium. En effet, l'ajout de 0,8% de gallium suffit à stabiliser la phase  $\delta$ .

Le gallium est un métal bivalent ou trivalent, d'aspect blanc-argenté, mou et soluble dans les acides et milieux alcalins. Il présente des atomes 14,2% plus petits que ceux du plutonium en phase  $\delta$  ainsi qu'une meilleure électronégativité. La phase  $\delta$  des alliages PuGa est une solution solide de substitution, les atomes de gallium remplaçant les atomes de plutonium dans leurs sites cristallographiques.

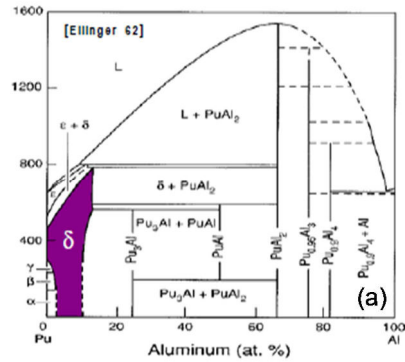
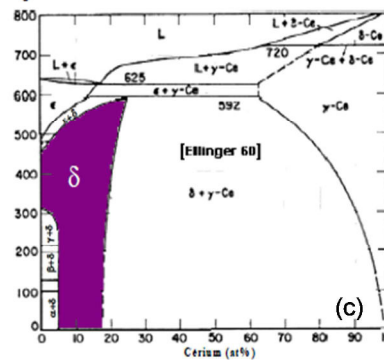
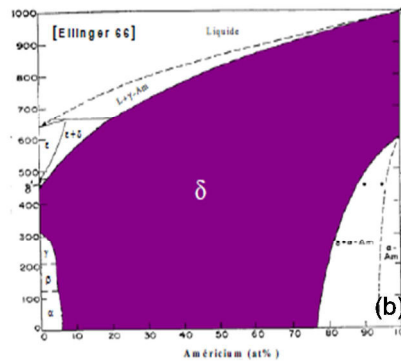


Figure I.9 : Diagrammes de phase concentration-température des systèmes (a) PuAl, (b) PuAm et (c) PuCe.



### I.1.2.3. Diagrammes d'équilibre et métastable des alliages PuGa

Le diagramme d'équilibre de l'alliage binaire Pu-Ga a longtemps suscité de nombreuses controverses, notamment pour les faibles teneurs en gallium [HEC 00 B].

En effet, deux versions différentes de ce diagramme d'équilibre sont mentionnées dans la littérature. Le premier a été élaboré par les chercheurs américains [ELL 64] (Figure I.10a), le second par les chercheurs russes [CHE 76] (Figure I.10b). La version américaine prédit une « stabilité » de la phase δ à température ambiante alors que la version russe conclue à une décomposition eutectoïde à 97°C de la phase δ en phase α+Pu<sub>3</sub>Ga.

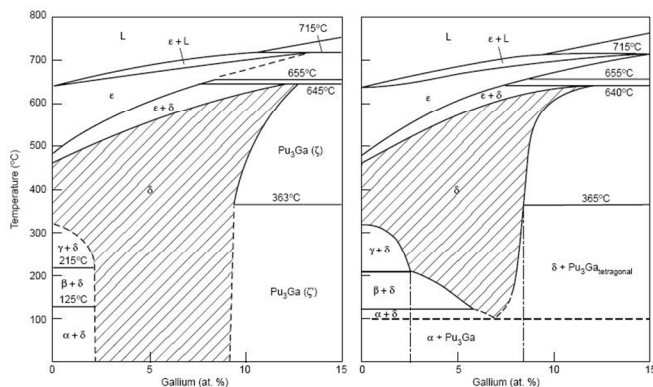


Figure I.10 : Diagrammes de phases métastable (a) et à l'équilibre (b) des alliages Pu-Ga. A température ambiante, Ellinger *et al.* [ELL 64] prévoient la stabilité de la phase δ, Chebotarev *et al.* [CHE 76] prédisent une démixtion en plutonium α et composé défini Pu<sub>3</sub>Ga.

Notons que ces deux diagrammes ont été établis dans des conditions expérimentales très différentes (histoire des échantillons, temps de maintien aux différentes températures, applications de déformations ou contraintes ...).

Finalement, les points de vue ont récemment convergé vers une explication satisfaisant l'ensemble de la communauté scientifique. En réalité, le diagramme russe correspondrait au diagramme à l'équilibre thermodynamique, alors que le diagramme américain correspondrait à des états métastables à cinétique bloquée. En effet, d'après le 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique, l'entropie d'un cristal parfait à 0 Kelvin est nulle ; ceci implique que chaque phase (solutions solides) devrait devenir, soit, un composé parfaitement homogène ou un mélange de corps purs, soit, totalement instable. Ainsi, la phase  $\delta$  retenue à des températures inférieures à la température de transformation eutectoïde mènera inévitablement à une totale instabilité près de 0 Kelvin.

Le diagramme américain suppose donc que la phase  $\delta$  restera dans un état métastable, contraint par des températures où aucune diffusion n'est possible, jusqu'à ce qu'une transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  soit thermodynamiquement envisageable. Notons que la martensite est appelée  $\alpha'$  puisque sa structure cristallographique est analogue à la phase monoclinique  $\alpha$ , la seule différence est qu'elle est sursaturée en atomes de gallium. Les atomes de gallium sont positionnés aléatoirement en substitution dans la maille monoclinique. Il est à noter cependant que des calculs ab initio ont montré que certains sites apparaissent énergétiquement plus favorables, et notamment le site n°8 (en rouge sur la Figure I.11) [SAD 05]. Les caractéristiques de la transformation martensitique dans les alliages PuGa sont détaillées par la suite dans ce chapitre (cf. § I.3.1).

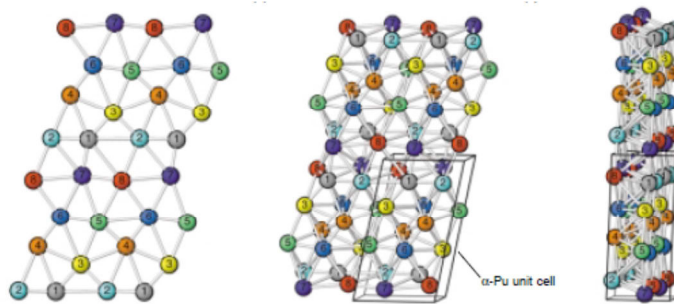


Figure I.11 : Représentation cristallographique des huit sites de la structure monoclinique  $\alpha/\alpha'$ , le site n°8 (en rouge) étant le site le plus énergétiquement favorable d'après les calculs ab initio [SAD 05].

Timofeeva *et al.* ont estimés que sans activation thermique et/ou mécanique, la décomposition eutectoïde  $\delta \rightarrow \alpha + \text{Pu}_3\text{Ga}$  à température ambiante nécessiterait environ 10000 années [TIM 00], le diagramme de phase américain est donc utilisé comme diagramme de phase de travail.

#### I.1.2.4. Modifications structurales des phases $\delta$ et $\alpha'$ liées à l'ajout d'atomes de gallium

L'influence de la structure électronique sur la stabilité des phases associées à plusieurs alliages binaires du plutonium a été étudiée en détail par Ellinger *et al.* [ELL 64], Dormeval *et al.* [DOR 01] ainsi que par Hecker *et al.* [HEC 04B]. Les auteurs ont notamment décrit les modifications structurales induites par l'ajout d'éléments deltagènes tels que le gallium au sein des phases  $\delta$  et  $\alpha'$ .

Tout d'abord, il est intéressant de noter que la nature de l'élément deltagène a une influence directe sur la structure locale de la maille cristalline initiale. A titre d'exemple, alors qu'une expansion de la maille cristalline cfc est observée en alliant le plutonium pur avec du cérium ou de l'américium, un effet inverse est au contraire induit par l'ajout d'aluminium ou de gallium (Figures I.12a + I.13). Le rapport entre la taille de l'atome de l'élément deltagène et celui du plutonium pur semble contribuer à l'explication de ces modifications structurales en fonction de la teneur de l'alliage. En effet, les

atomes d'américium et de cérium présentant un volume atomique supérieur à celui du plutonium pur influent de manières similaires sur la matrice cfc puisqu'une expansion de la maille est observée dans les deux cas. Notons qu'un comportement opposé a été observé avec les atomes d'aluminium et de gallium qui présentent au contraire un volume atomique inférieur à celui du plutonium pur.

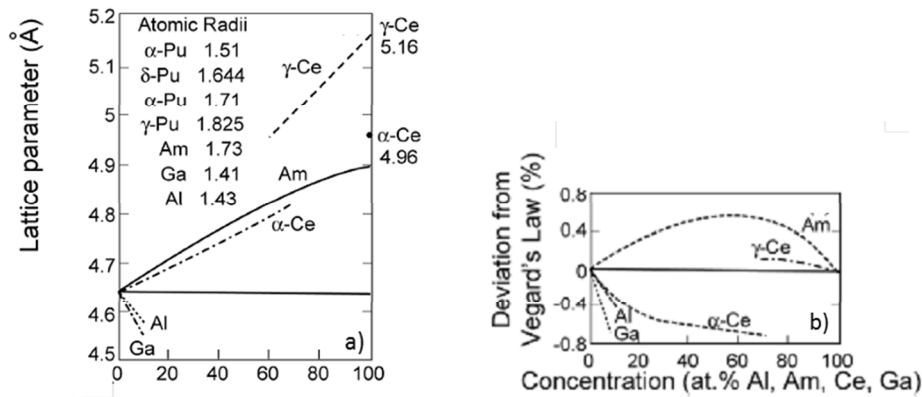


Figure 1.12 : (a) Paramètres de maille de la structure cfc des alliages binaires PuAl, PuAm, PuCe et PuGa en fonction de la teneur de élément deltagène considéré. (b) Déviation de la loi de Vegard. Ces résultats montrent que l'aluminium et le gallium présentent une déviation négative par rapport à la loi de Vegard théorique. De plus, il est à noter que la déviation est deux fois plus importante pour le gallium [HEC 04B].

Il est cependant important de garder à l'esprit que les phénomènes à l'origine de la stabilisation de la phase cfc par l'ajout d'éléments deltagènes sont complexes et nombreux. Non seulement l'organisation atomique est bouleversée par l'introduction d'un atome de taille différente, mais elle est également dépendante des interactions électroniques entre les atomes de plutonium et ceux du soluté. L'existence de ces interactions électroniques a principalement été mise en évidence par l'observation de déviations entre les évolutions volumiques théoriques décrites par une loi de Vegard et les observations expérimentales de l'ensemble des paramètres structuraux avec la teneur en éléments deltagènes (Figure 1.12b). En effet, une loi de Vegard est une relation empirique énonçant qu'il existe une relation linéaire entre les paramètres de maille de la structure cristalline et la concentration de ses éléments de substitution. L'observation d'un écart à cette loi suggère ainsi la présence d'un phénomène supplémentaire non négligeable.

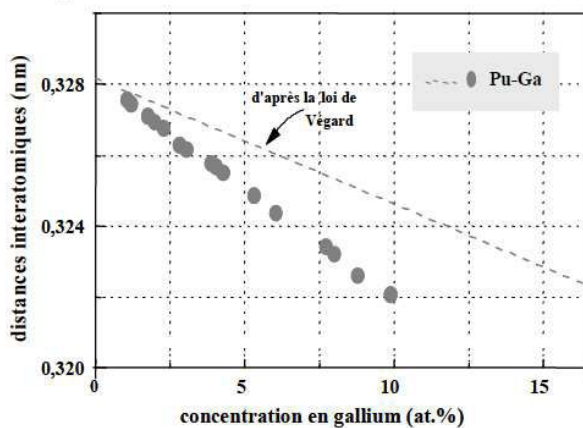


Figure 1.13 : Evolution de la distance interatomique de la phase  $\delta$  (cfc) de l'alliage binaire PuGa en fonction de la teneur en gallium [ELL 64].

En ce qui concerne la phase  $\alpha'$ , les analyses de diffraction des rayons X ainsi que les mesures de densité réalisées par Hecker *et al.* [HEC 03] ont révélé une expansion de la maille  $\alpha'$  (Figure I.14) avec l'augmentation de la teneur en gallium de l'alliage. En effet, une extension des trois axes de la structure monoclinique couplée à une invariance des angles de la maille sont notées. L'évolution du volume de maille de cette structure monoclinique en fonction de la teneur en gallium est présentée sur la Figure I.14. Ainsi, l'expansion de la maille  $\alpha'$  contraste avec la contraction de la maille  $\delta$  induite par l'ajout de gallium traduisant une différence majeure concernant l'effet de la modification de structure électronique sur la structure locale de la maille cristalline  $\alpha'$ .

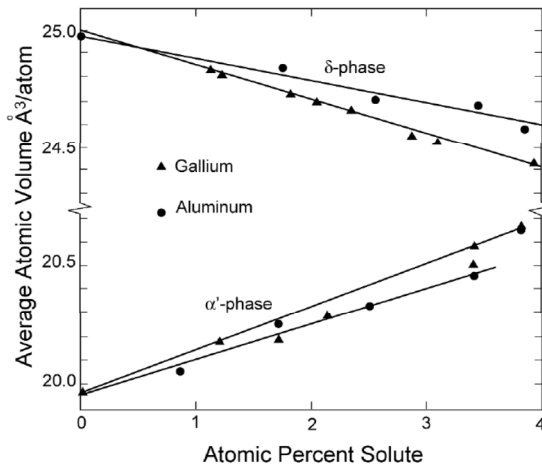


Figure I.14 : Volumes atomiques des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  en fonction de la teneur en gallium de l'alliage binaire PuGa [HEC 04B].

Ces différences non négligeables de comportements volumiques des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  sont principalement liées à la variation de volume des atomes de Pu en phase  $\delta$  et  $\alpha'$  suite à l'addition d'atomes d'éléments deltagènes tel que le Ga.

Concernant la phase  $\alpha$ , l'ajout d'atomes de gallium va avoir tendance à perturber le recouvrement des orbitales 5f des atomes de plutonium et donc engendrer une légère localisation des électrons 5f associés. Cette localisation mène à un écrantage de la charge nucléaire vue par les électrons de valence du plutonium et donc à une diminution de l'attraction du noyau atomique. En conséquence, une augmentation du volume atomique des atomes de plutonium se produit expliquant l'expansion de la maille  $\alpha'$ .

Concernant la phase  $\delta$ , lorsque la teneur en gallium de l'alliage augmente au sein de la matrice  $\delta$ , l'augmentation progressive de la densité d'hybridation des électrons 5f du Pu et des électrons 4p du Ga mène à une délocalisation progressive de ces électrons 5f du plutonium. L'écrantage de la charge nucléaire est finalement diminué et engendre une contraction du volume atomique de la phase  $\delta$ .

Notons que ces explications ne constituent qu'un éclaircissement puisque les phénomènes mis en jeu sont nombreux et complexes et nécessitent une description fine des structures électroniques des différents éléments.

#### I.1.2.5. Caractéristiques mécaniques des alliages binaires PuGa

Allier le plutonium pur avec des éléments « deltagènes » tels que le gallium permet l'extension du domaine de stabilité en température (et/ou pression) de la phase  $\delta$ , mécaniquement très intéressante de par son importante ductilité favorable aux différents procédés de fabrication.

Les propriétés mécaniques des alliages de plutonium ont été étudiées par Migliori *et al.* [MIG 07] ainsi que par Nadal *et al.* [NAD 10]. Les résultats sont reportés sur les Figure I.15 et I.16 et montrent une influence minimale de la teneur en gallium sur les propriétés mécaniques de la phase  $\delta$ , visiblement plus dépendantes de la température.

Sample	C11 (Gpa)	Bulk (Gpa)	Shear (Gpa)
Single crystal $\delta$ -Pu 3.3 at.% Ga new	51.40	29.90	16.20
Polycrystal $\delta$ -Pu 2.36 at.% Ga new	52.3 $\pm$ 0.15	30.60	16.30 $\pm$ 0.006
Polycrystal $\delta$ -Pu 3.30 at.% Ga new 297K	51.8 $\pm$ 0.44	29.60	16.68 $\pm$ 0.018
Polycrystal $\delta$ -Pu 3.30 at.% Ga new 2 years 292K Homog.	52.7 $\pm$ 0.62	30.50	16.67 $\pm$ 0.025
Polycrystal $\delta$ -Pu 3.30 at.% Ga new 1.5 year 298K	51.8 $\pm$ 0.55	29.40	16.79 $\pm$ 0.025
Polycrystal $\delta$ -Pu 4.64 at.% Ga new	53.30	30.70	16.98
Polycrystal $\delta$ -Pu 4.64 at.% Ga new	53.90	31.30	16.98
Polycrystal $\delta$ -Pu 4.64 at.% Ga new 9 months $\sim$ 298K	53.90	-	16.98
Polycrystal $\delta$ -Pu 4.64 at.% Ga new 11 months 295.87K	54.10	-	16.96
Polycrystal $\delta$ -Pu 4.64 at.% Ga new 11 months 275.41K	55.05	-	17.27
Polycrystal $\delta$ -Pu 1.73 at.% Ga 15 years	47.50	26.70	15.60
Polycrystal $\delta$ -Pu 3.90 at.% Ga 15 years	58.40	34.30	18.10
Polycrystal $\delta$ -Pu 5.53 at.% Ga 44 years	50.00	27.00	17.20
Polycrystal $\delta$ -Pu242 5.50 at.% Ga 1.5 years 298K	51.28	27.90	17.51
Cast $\alpha$ -Pu	104.60	46.60	43.50
Cast $\alpha$ -Pu (new) 297K	112.80	54.40	43.70
Polycrystal $\delta$ -Pu 238/239 1.8 at.% Ga 3 months 295K	51.30	29.70	16.20

Figure I.15 : Influence de la teneur en gallium sur les modules d'élasticité de la phase  $\delta$  des alliages PuGa [MIG 07]. Aucune variation significative n'est notée en fonction de la teneur en gallium puisqu'en moyenne un écart de 4 GPa est observable entre l'alliage PuGa 2,36at.% et l'alliage PuGa 4,64 at.%.

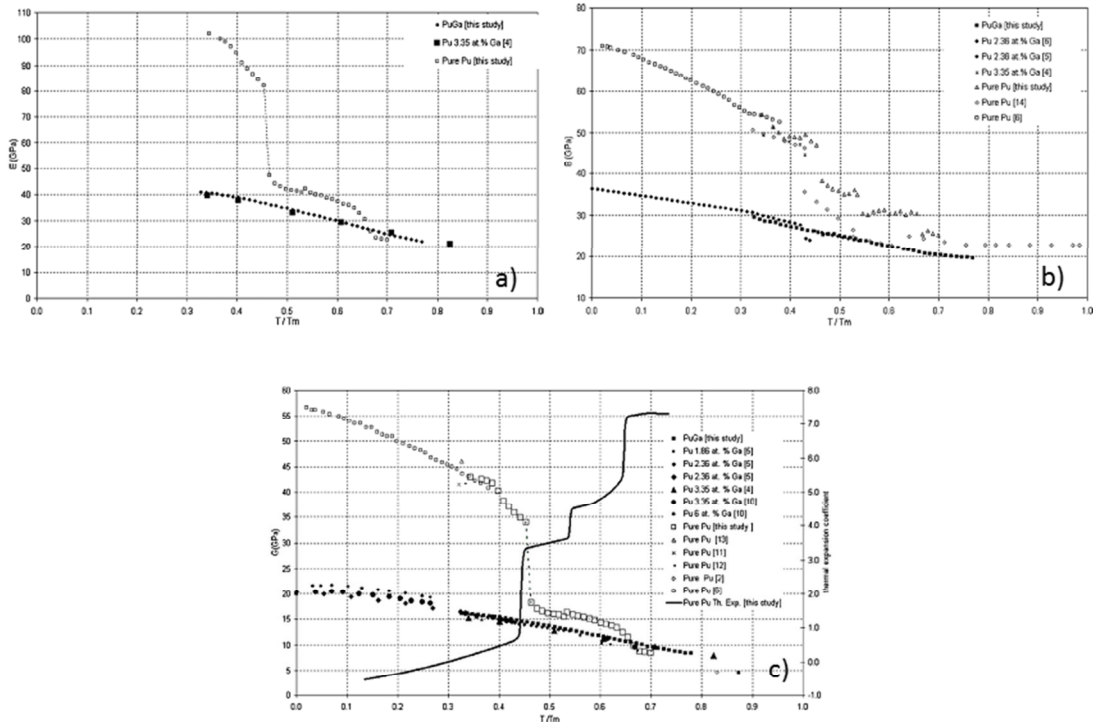


Figure I.16 : Influence de la teneur en gallium ainsi que de la température sur les modules d'élasticité tels que (a) le module d'Young E, (b) Le module de compressibilité B, (c) ainsi que le module de cisaillement G, de la phase  $\delta$  des alliages PuGa [NAD 10]. La température influe de manière plus significative que la teneur en gallium de l'alliage sur les modules d'élasticité de la phase  $\delta$  des alliages PuGa.



Concernant le comportement mécanique microscopique de la maille cubique faces centrées de la phase  $\delta$ , il est à noter que plusieurs études expérimentales et théoriques ont étonnamment montré l'importante anisotropie de celle-ci. En effet, un facteur d'anisotropie de Zener proche de 7 a été observé par Wong *et al.* [WON 05] à partir d'analyses de diffusion inélastique de photon. Ce niveau d'anisotropie est le plus important actuellement recensé pour les métaux cubiques faces centrées ; une comparaison avec d'autres matériaux est présentée sur la Figure I.17.

Metal	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	Cauchy inequality $C_{44}-C_{12}$	Anisotropy factor $2C_{44}/[C_{11}-C_{12}]$
Al	106.8	60.7	28.2	-32.5	1.223
Ir (ultrasonic)	600	260	270	+10	1.588
Pt (90 K) (ultrasonic)	346.7	250.7	76.5	-174.2	1.594
Rh (ultrasonic)	413	194	184	-10	1.680
Ni	250.8	150.0	123.5	-26.5	2.450
$\beta$ -La (300 K)	34.47	20.38	17.96	-2.42	2.549
$\gamma$ -Ce	24.1	10.2	19.4	+9.2	2.79
Pd	227.1	176.1	71.7	-104.4	2.811
Au	192.3	163.1	42.0	-121.1	2.876
Ag	124.0	93.7	46.1	-47.6	3.042
Cu	168.4	121.4	75.4	-46.0	3.208
Ca	27.8	18.2	16.3	-1.9	3.396
Th (ultrasonic)	75.3	48.9	47.8	-0.11	3.621
Sr	15.3	10.3	9.9	-0.4	3.960
Pb	49.5	42.3	14.9	-27.4	4.138
$\beta$ -La (660 K)	28.46	20.41	16.53	-3.88	4.106
Yb	18.6	10.3	17.7	+7.4	4.265
$\gamma$ -Fe (1428 K)	154	122	77	-45	4.813
$\delta$ Pu-Ga (IXS) [2 at. % Ga]	35.30	25.5	30.53	+5.03	6.059
$\delta$ Pu-Ga (ultra) [3.4 at. % Ga]	36.28	26.73	33.59	+6.86	7.03

Figure I.17 : Différents facteurs d'anisotropie recensés dans la littérature [WON 05]. Une comparaison de ces facteurs montre clairement le niveau surprenant d'anisotropie de la phase  $\delta$  des alliages de plutonium.

Une étude théorique basée sur la réalisation de calculs *ab initio* a révélée que ce facteur de Zener pouvait atteindre des valeurs supérieures à 9 en fonction de la teneur en gallium dans l'alliage. La Figure I.18 montre les résultats publiés par Söderlind *et al.* [SOD 10]. Alors qu'une augmentation d'anisotropie de la phase  $\delta$  est observée entre le plutonium pur et l'alliage PuGa 6 at.%, une diminution est ensuite notée pour des teneurs en gallium supérieures.

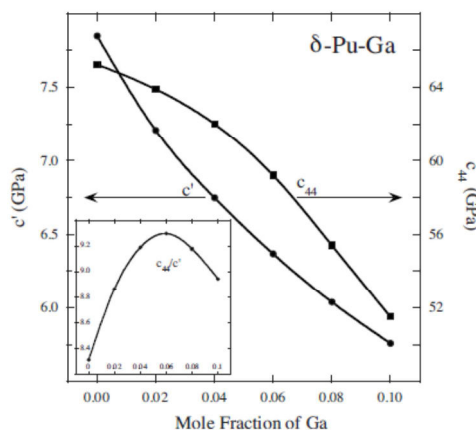


Figure I.18 : Variation de l'anisotropie de la phase  $\delta$  avec la teneur en gallium de l'alliage de plutonium [SOD 10]. Une augmentation du facteur de Zener de 8,5 à 9,2 est tout d'abord observée entre 0 et 6 pourcents atomiques de gallium suivie par une diminution jusqu'à 8,5 pour des teneurs en gallium supérieures.

Des mesures ultrasonores réalisées par Moment *et al.* [MOM 76] sur un alliage PuGa 3,4 at.% ont également mis en évidence cette surprenante anisotropie de la phase  $\delta$  en fonction de l'orientation du monocristal. Le cristal s'est avéré particulièrement rigide en traction/compression et mou en cisaillement dans les directions  $[111]_{\delta}$  et inversement dans les directions  $[100]_{\delta}$  comme le montre la Figure I.19, avec des variations de l'ordre d'un facteur 5 entre ces deux directions cristallographiques.

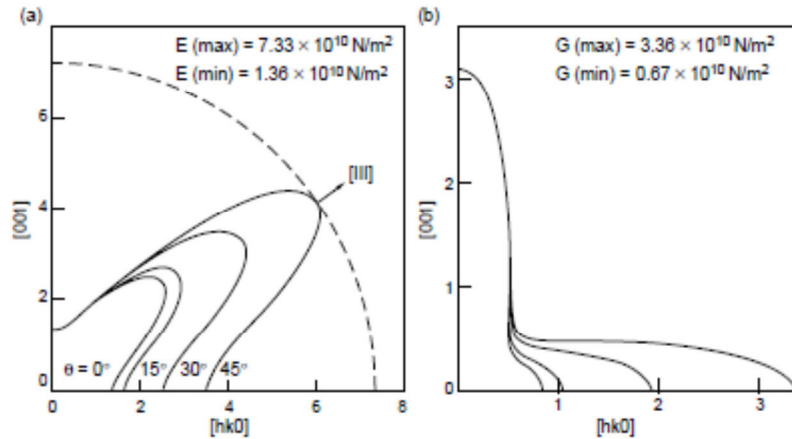


Figure I.19 : Anisotropie du module d'Young  $E$  (a) et du module de cisaillement  $G$  (b) en fonction de l'orientation cristallographique du monocristal  $\delta$  de l'alliage PuGa 3,4 at.% [MOM 76].

Cette importante anisotropie des modules d'élasticité nous renseigne sur les forces électrostatiques de cohésion du matériau, et plus particulièrement de la compétition entre les forces attractives agissant à longues distances, et les forces répulsives dominantes à courtes distances. Notons que cette anisotropie est en général moyennée dans le cas de polycristaux si les cristallites sont orientées aléatoirement, d'où la nécessité de réaliser des mesures sur monocristaux. Les multiples variétés cristallographiques du plutonium pur rendent l'étude de monocristaux extrêmement difficile ce qui implique que seulement quelques études aient été réalisées sur des monocristaux de structure  $\alpha$  et  $\delta$  d'alliages de plutonium.

## I.2. Généralités sur la transformation martensitique

### I.2.1. Définition

Les transformations de phases à l'état solide peuvent être divisées en deux catégories : les transformations de phases diffusives et celles qui ne le sont pas, souvent appelées displacives.

Les transformations diffusives sont caractérisées par le déplacement d'atomes (ou de lacunes) par des mécanismes de diffusion à plus ou moins longues distances. Leur cinétique est dans un premier temps gouvernée par la vitesse de germination d'une ou plusieurs nouvelles phases. C'est ensuite la vitesse de croissance qui domine. Ces deux étapes sont régies par la diffusion de divers éléments constituant l'alliage et par nature de l'interface. Il en résulte donc une dépendance du taux de transformation en fonction du temps et de la température.

Si la distance de diffusion des atomes est inférieure aux distances interatomiques, la transformation se propage par un flux limité à l'interface mère/fille. Les réarrangements d'atomes localisés à l'interface impliquent une invariance de composition entre les deux phases. Le changement de structure cristallographique s'effectue par la construction progressive d'un nouveau réseau répondant aux mécanismes classiques de germination – croissance thermiquement activés. Ce type de transformation concerne principalement les transformations allotropiques des métaux purs, certaines transformations massives et la plupart des transformations ordre-désordre.

Les transformations displacives ou paramorphiques sont caractérisées par des déplacements coopératifs d'atomes à des distances inférieures aux distances interatomiques conduisant à la nouvelle structure cristalline. Ces déplacements conservent des relations d'orientation entre les phases mère et fille ; ce qui mène ainsi à une hérédité d'orientation cristalline entre elles. Plusieurs catégories de transformations displacives peuvent être différenciées à partir d'approches cinématiques et d'observations macroscopiques permettant d'appréhender les différents mécanismes microscopiques. La première distinction concerne le type de déplacements atomiques menant à la transformation cristalline. En effet, peuvent être recensés, d'une part, les déplacements atomiques par shuffles qui ne produisent pas de déformation pure et, d'autre part, les déplacements atomiques qui produisent une déformation homogène de réseau (Figure I.20). En général, les deux types de déplacements coexistent lors d'une transformation non diffusive. Les transformations à déformation homogène de réseau peuvent présenter une dominante de dilatation ou de cisaillement (lorsqu'un plan invariant, ou plan d'accolement, résulte de la transformation). L'amplitude et le rôle de l'énergie de déformation sur les cinétiques de transformation par cisaillement ainsi que sur les morphologies mène à une dernière distinction :

- Les transformations sont dites quasi-martensitiques lorsque l'énergie de déformation est suffisamment faible pour permettre un mécanisme d'auto-accommodation plus communément observé dans les décompositions spinodales.
- Les transformations sont dites martensitiques lorsque la déformation engendrée est telle que la phase produite se forme par un processus de germination-croissance. Ce type de transformation est dominé par l'énergie de déformation.

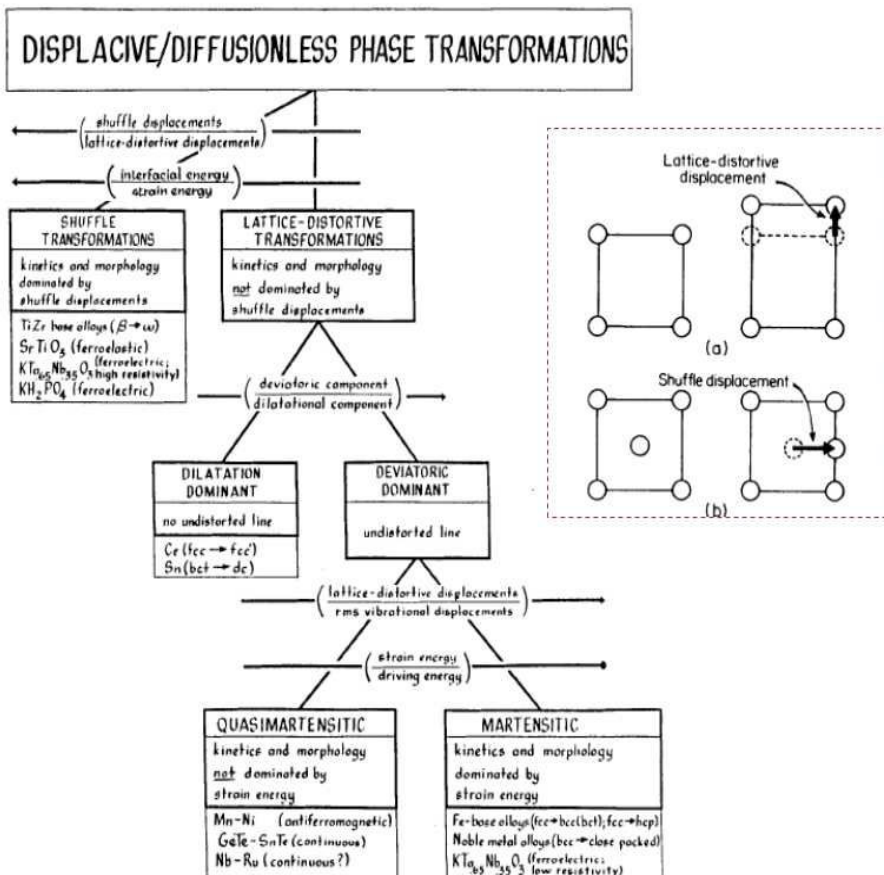


Figure I.20 : Classification des transformations dites displacives, proposée par Cohen *et al.* [COH 79] lors de la conférence ICOMAT 1979.

### 1.2.2. Aspects thermodynamiques

La transformation martensitique étant sans diffusion, il n’y a pas de variation de composition chimique de l’alliage lors de sa formation ; le système est donc constitué de deux phases solides de structures cristallographiques différentes. Le système thermodynamique de la transformation martensitique peut être représenté par l’énergie libre de Gibbs des phases mère  $G^m(T)$  et martensitique  $G^M(T)$  comme présenté Figure I.21 ; la phase stable est celle qui possède la plus basse énergie libre à une température  $T$  donnée. Une transformation de phase est donc accompagnée d’une diminution de l’énergie. Ainsi, la différence entre les énergies libres de chaque phase  $\Delta G^{m \rightarrow M}(T) = G^M(T) - G^m(T)$  constitue la force motrice (dite chimique) de la transformation. Cette quantité est négative lorsque la martensite est la phase thermodynamiquement la plus stable.

On définit la température  $T_0$  comme étant la température pour laquelle  $\Delta G^{m \rightarrow M}(T_0) = 0$ . Elle correspond à « l’équilibre thermodynamique » entre les deux phases de même composition. Pour que la transformation martensitique ait lieu, il est cependant nécessaire que la variation d’enthalpie libre (également appelée énergie de Gibbs)  $\Delta G^{m \rightarrow M}$  atteigne une valeur négative suffisante pour former et faire croître un embryon. Cette condition est atteinte à la température dite  $M_s$ , inférieure à  $T_0$ . La transformation martensitique s’achève à une température  $M_f$ , inférieure à  $M_s$ , généralement associée à la température atteinte lorsque le taux de phase formé est proche de 90%. Lorsque la transformation martensitique est réversible, il est possible de caractériser les températures  $A_s$  et  $A_f$  correspondant au début et à la fin de la formation de la phase mère (Figure I.22). Les différences de température ( $M_s - M_f$ ) ou ( $A_s - A_f$ ) qui caractérisent les intervalles de transformation sont dues à l’existence d’une énergie non chimique stockée ou dissipée pendant la transformation martensitique sous forme élastique, plastique ou interfaciale, laquelle sera partiellement restituée lors du réchauffement (effet thermoélastique). Au contraire, les différences entre les températures ( $M_s - M_f$ ) et ( $A_s - A_f$ ) sont liées à l’existence d’une certaine énergie dissipée visant à arrêter la transformation, laissant ainsi place à un hystérésis considérable (Figure I.22) (effet non thermoélastique).

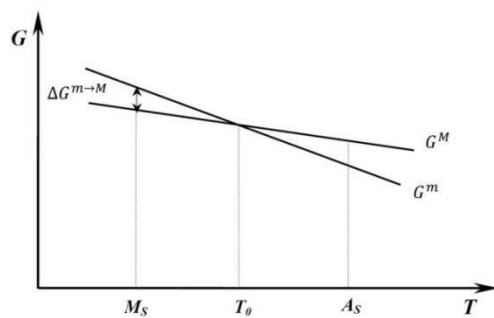


Figure I.21 : Energies libres de Gibbs de la phase mère (m) et de la phase martensitique (M) en fonction de la température.

Fraction volumique transformée [%]

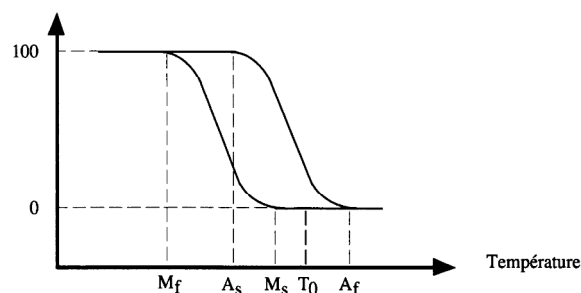


Figure I.22: Hystérésis de transformation au refroidissement et au chauffage

### 1.2.3. Aspects cinétiques

Deux catégories majeures de cinétiques de transformations martensitiques sont actuellement répertoriées dans la littérature : les cinétiques athermales et isothermes.

Durant de longues années, les transformations martensitiques ont été considérées purement athermales. Les matériaux étudiés présentaient des transformations martensitiques très rapides ne se produisant que lors de variations de températures (refroidissement continu ou chauffage). La transformation démarre à une température  $M_s$  inférieure à la température  $T_0$  et s'arrête à la température  $M_f$ . Une stabilisation de la température dans le domaine de température  $M_s$ - $M_f$  est suffisante pour arrêter la transformation. Des études récentes sur les alliages base Fe montrent cependant que la transformation peut se poursuivre en condition isotherme à une température d'arrêt inférieure à  $M_s$  et ce suivant la valeur absolue de la température d'arrêt.

Peu de transformations isothermes ont été observées jusqu'à présent, rendant ainsi la compréhension des mécanismes mis en jeu complexe. Cependant, les études réalisées ont démontré que l'observation du caractère isotherme ne nécessitait pas la formation préalable de martensite athermale. En effet, même si elle se produit à des températures généralement inférieures à la température  $M_s$ , où la nature autocatalytique de la transformation martensitique et sa sensibilité à toutes contraintes extérieures présuppose la composante athermale à favoriser la nucléation isotherme, quelques exceptions ont d'ores et déjà été observées à des températures supérieures à  $M_s$ , notamment par Kurdjumov et Maximova [KUR 48]. Quelle que soit la température de transformation, une courbe en C est systématiquement observée sur le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) comme le montre le Figure I.23.

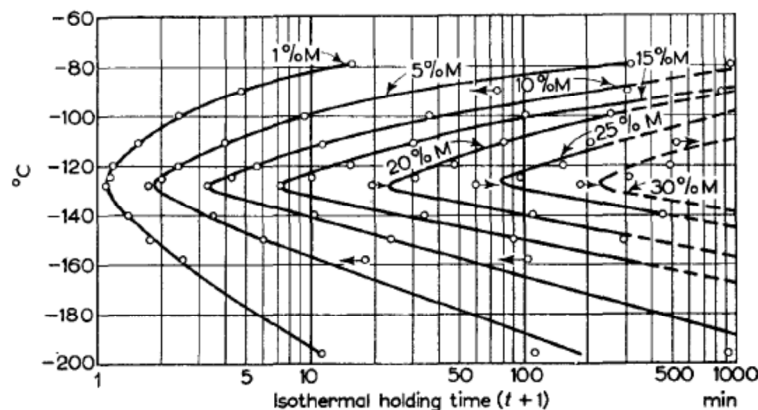


Figure I.23 : Diagramme TTT représentant les cinétiques isothermes de transformation martensitique d'un alliage FeNiMn étudié par Cech et Hollomon [CEC 53].

Dans la majorité des cas, l'avancement de la réaction se fait par germination et croissance instantanée de nouvelles plaquettes, plutôt que par épaissement des plaquettes déjà existantes. Ce processus est similaire à celui de la transformation athermale, à l'exception que l'avancement de la transformation et notamment l'étape de germination est dépendante du temps. La fraction de martensite formée  $f$  dépend ainsi de la température et du temps de maintien isotherme.

Notons qu'il existe cependant des transformations martensitiques activées thermiquement opérant lors de refroidissement continu appelées anisothermes par Gupta *et al.* [GUP 51]. Elles apparaissent

lors de refroidissements modérés ou rapides, et peuvent être confondues avec les transformations athermales.

La cinétique de la transformation martensitique étudiée, quelle que soit sa nature, est généralement très influencée par un effet autocatalytique. Ce phénomène est caractérisé par la création de nouveaux sites de germination dans la phase austénitique, au voisinage d'une plaquette de martensite existante.

#### 1.2.4. Germination - Croissance

L'avancement de la transformation martensitique isotherme peut généralement être divisé en deux étapes successives : la germination et la croissance-épaississement.

##### 1.2.4.1. Germination

La théorie classique de germination considère que la vibration perpétuelle des atomes constituant la matière, communément appelée agitation thermique, engendrent des fluctuations de l'arrangement atomique. Ces fluctuations peuvent être faibles et étendues mais aussi amples et localisées, menant ainsi à des modes de transformation très différents.

Au sein d'une phase à l'équilibre, alors que les fluctuations étendues modulent la densité et la composition chimique dans l'espace et le temps sans engendrer de réelles conséquences, les fluctuations localisées, dites fluctuations d'hétérophase, sont beaucoup plus importantes et créent localement de petits embryons éphémères métastables. Sous l'effet des fluctuations localisées ultérieures, ces embryons ne cessent de croître puis se résorber. La probabilité d'avoir formation d'un embryon composé de n atomes s'exprime :

$$N_n = N_m \exp\left(\frac{-\Delta G_n^{tot}}{k_B T}\right)$$

Avec  $N_m$  le nombre d'atomes dans la phase parente et  $\Delta G_n^{tot}$  l'enthalpie libre de formation d'un embryon de n atomes.

Si tous les sites de germination sont équivalents et donc que l'enthalpie libre de formation d'un embryon  $\Delta G_n^{tot}$  est constante en tout point de la phase austénitique, la germination est dite homogène. En réalité, ceci ne se produit qu'exceptionnellement. En effet, la germination démarre presque systématiquement sur des sites de germination préférentiels tels que des impuretés, des inclusions, des dislocations, des surfaces ou des joints de grain. Ces hétérogénéités sont favorables puisqu'elles abaissent l'enthalpie libre de formation des germes en réduisant les énergies d'interface et/ou de déformation. Dans ce cas, la germination est dite hétérogène.

Dans la plupart des transformations solide-solide, le passage de la phase mère à la phase fille s'accompagne d'un changement de structure cristalline voire d'une différence de densité entre les deux phases. Il s'ensuit donc une déformation plus ou moins importante du milieu et du nouveau grain formé. Lorsque la matrice est liquide ou gazeuse, la déformation engendrée par le changement de phase et aisément accommodée par l'écoulement visqueux ; l'énergie de déformation associée est ainsi négligeable. Au contraire, lorsque la matrice est solide, la rigidité du matériau s'oppose à la déformation. L'enthalpie libre accompagnant la formation d'un embryon de martensite de volume  $V_M$  et de surface  $A$  s'exprime donc  $\Delta G_n^{tot} = \Delta G^{m \rightarrow M} + \Delta G_\varepsilon + \Delta G_\gamma = V_M (\Delta g^{m \rightarrow M} + \Delta g_\varepsilon) + A \gamma$ .

Sachant que  $\Delta G_\varepsilon$  est l'énergie de déformation associée à la formation de l'embryon de volume  $V_m$  et que  $\Delta G_\gamma$  est l'énergie d'interface reliée à la surface  $A$  entre l'embryon et la matrice, d'énergie interfaciale  $\gamma$ .  $\Delta g_\varepsilon$  et  $\Delta g^{m \rightarrow M}$  sont respectivement l'énergie de déformation et l'énergie de Gibbs (d'origine chimique) par unité de volume.

L'amplitude des énergies de déformation et d'interface est directement liée aux différences de structure cristalline et ainsi à la cohérence entre l'embryon et la matrice. Une forte cohérence, généralement observée lorsque les embryons sont petits ou lorsque les écarts paramétriques sont faibles, induit une déformation continue ainsi qu'une énergie d'interface faible. A l'inverse, pour de plus gros embryons ou lorsque l'écart paramétrique est important, les interfaces sont le plus souvent incohérentes ; l'existence de discontinuités locales appelées dislocations d'accommodation est observée. Enfin, toute déformation associée à la formation du germe induit une énergie élastique stockée. Les contraintes générées peuvent être en partie relaxées par divers mécanismes (auto accommodation ou glissement plastique).

#### 1.2.4.2. Croissance

Au-delà de l'étape de germination, les embryons qui étaient jusqu'alors métastables deviennent stables ; il s'ensuit donc une croissance de l'embryon. La première approche visant à étudier le phénomène de croissance caractérisant une transformation martensitique a été réalisée par Kaufman et Cohen en 1958 [KAU 58]. Les auteurs ont formulé la croissance d'un embryon ellipsoïdal de martensite dont l'énergie libre est fonction de la taille et la forme. Plus tard, Raghavan et Cohen [RAG 73] ont étudié les différents mécanismes de croissance dans les directions radiales et d'épaississement d'une particule de martensite de forme quelconque. D'un point de vue microscopique, la croissance dans la direction d'épaississement est associée à un mouvement des dislocations d'interfaces perpendiculairement à l'interface embryon/matrice ; dans ce cas, les interfaces sont considérées glissiles. La croissance radiale est au contraire caractérisée par une expansion des boucles de dislocations existantes ainsi que par la création de nouvelles dislocations aux extrémités de la particule (Figure I.24).

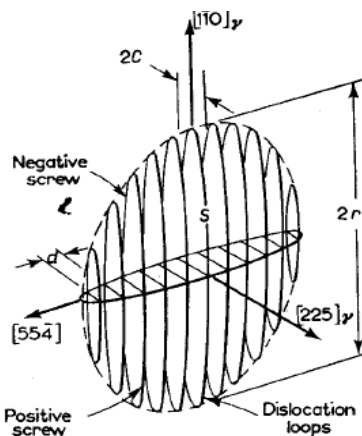


Figure I.24 : Représentation schématique des boucles de dislocations selon Knapp et Dehlinger [KNA 56].

Le taux de croissance est contrôlé par les énergies d'interface et de déformation ; c'est-à-dire par la mobilité des interfaces de plus en plus complexes, par les forces de friction devant l'interface ainsi que par les modes d'accommodation des déformations qui visent à une minimisation d'énergie à travers la forme du précipité ou l'arrangement des plaquettes.

Notons que dans le cas d'alliages non thermoélastiques, une compétition entre la mobilité des interfaces et l'accommodation plastique dans la phase austénitique est mise en jeu. En effet, la différence entre les transformations thermoélastiques et non thermoélastiques se situe au niveau des mécanismes de croissance de la martensite. Dans les transformations non thermoélastiques, lorsqu'une latte/plaquette de martensite s'est développée jusqu'à une certaine taille, sa croissance s'arrête même en cas de poursuite du refroidissement puisque l'interface est devenue immobile. La transformation inverse se produit par germination de l'austénite dans la martensite, l'austénite ne retrouvant pas nécessairement son orientation d'origine.

### 1.2.5. Aspects cristallographiques et théorie phénoménologique de la transformation martensitique (PTMC)

Plusieurs études analytiques de la transformation martensitique ont été réalisées par Bowles *et al.* [BOW 54], Wechsler *et al.* [WEC 53], puis quelques années plus tard par Bullough *et al.* [BUL 56]. Les théories proposées sont toutes basées sur l'existence d'une interface austénite-martensite invariante, appelée plan d'accolement, ne subissant ni distorsion ni rotation durant le changement de phase. De plus, les aspects cristallographiques associés aux mécanismes de transformation martensitique visent, d'une part, à respecter les relations d'orientations entre les phases mère et fille, et d'autre part, à décrire la déformation macroscopique engendrée à la surface de l'échantillon. La distorsion de réseau peut quant à elle être décrite par trois opérations géométriques :

- la première est une déformation homogène de réseau B ; elle a initialement été proposée par Bain [BAI 24], et traduit les déplacements atomiques permettant de passer d'une structure cristallographique à l'autre tout en conservant des relations d'orientations. La déformation est déterminée à partir de la structure cristallographique et des paramètres de maille de chaque phase comme le montre la Figure 1.25 caractérisant le passage de la structure cubique faces centrées à la structure quadratique centrée. Cette déformation de Bain engendre une énergie élastique élevée et des contraintes internes. On peut cependant noter, du fait des symétries cristallographiques, que trois variants de Bain peuvent ainsi être formés.

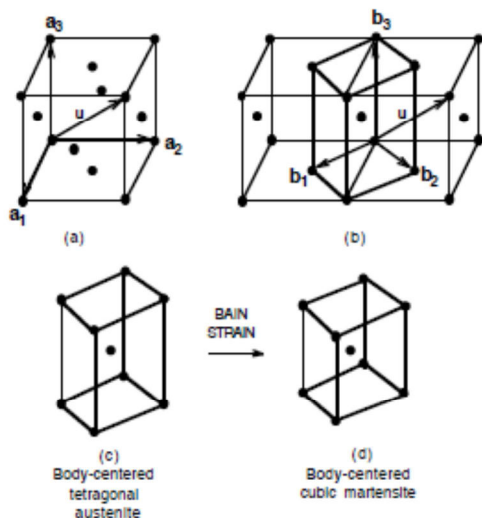


Figure 1.25 : Représentation schématique de la déformation homogène de Bain dans le cas d'une transformation martensitique cfc→quadratique centré.



- La seconde opération est une déformation complémentaire appelée déformation à réseau invariant S ; elle ne modifie aucunement le réseau et assure la compatibilité à l'interface austénite-martensite (Figure I.26). Cette déformation est réalisée par glissement de dislocations ou par micromaclage ; elle permet ainsi la relaxation des contraintes dans le matériau.

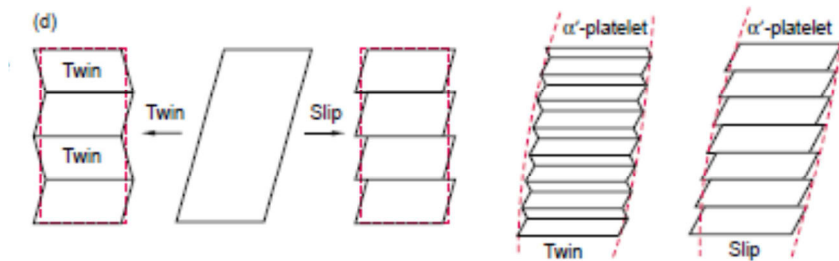


Figure I.26 : Systèmes de micromaclage ou de glissement pouvant être rencontré lors de la déformation à plan invariant [BHA 87].

Dans les travaux développés par Roytburd [ROY 93] ou Khachaturyan [KHA 83], voire dans les résultats de simulations numériques publiés plus récemment, les domaines maclés correspondent à des variants de Bain qui s'organisent de telle manière à minimiser les énergies élastique et d'interface. Notons également que ces variants de Bain sont en relation de macle au sein d'une plaquette de martensite de sorte à minimiser l'énergie d'interface entre les différents variants. Du fait des relations d'orientation et des symétries de la phase parente, un certain nombre de cristallites de martensite d'orientation équivalentes également appelées variants peut être créée. Chacun de ces variants présente une probabilité équivalente de se former (à l'exception des transformations sous sollicitation mécanique où une orientation préférentielle peut être induite). Par exemple, la phase austénitique CFC peut engendrer 24 variants équivalents de martensite.

A l'exception de la transformation martensitique étudiée pour des alliages thermoélastiques, ou pour les alliages analysés par Grange *et al.* [GRA 46] ou Bain *et al.* [BAI 24], cette simple description s'avère souvent insuffisante. En effet, certaines divergences entre les résultats expérimentaux et calculés ont été notées, notamment, l'estimation de l'orientation du plan d'accolement, les relations d'orientation, l'amplitude du cisaillement. Afin d'appréhender la complexité de la structure interne de la martensite, différents auteurs tels que Liebermann *et al.* [LIE 66], Bowles *et al.* [BOW 69], Acton *et al.* [ACT 69] ainsi que Ross *et al.* [ROS 70] s'accordent sur la possibilité d'avoir coexistence de plusieurs types de cisaillement (déformation à réseau invariant) (Tableau 2).

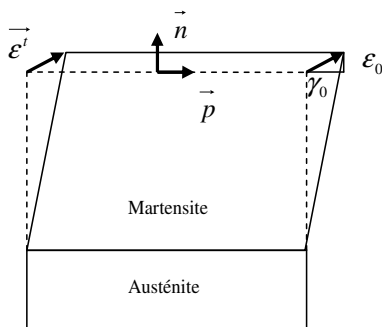
Approche	Cisaillement complémentaire	Déformation totale
Liebermann	$P = I + m d p'$	$P = RBP$
Bowles et Dunne	$C^{-1} P = (I + m_2 [-101](hkh) * (\{I + b_1 [0-1-1] n_1'\} \{I + b_2 [110] n_2'\}))$	$S_R = RBC^{-1}P$
Acton et Bevis	$TS = (I + t I m') (I + s a b')$	$F = RBTS$
Ross et Crocker	$S_2 S_1 = (I + g_2 I^2 m^{2'}) * (I + g_1 I^1 m^{1'})$	$F = RBS_2 S_1$

Tableau 2 : Présentation des cisaillements complémentaires choisis par les différents auteurs.

Notons que les hypothèses proposées par Ross *et al.* [ROS 70] ainsi que celles d'Acton *et al.* [ACT 69] se sont révélées être les plus proches des observations expérimentales. Rappelons cependant que ces approches sont purement géométriques ; elles rendent compte de l'épitaxie (plan d'accolement) et de l'endotaxie (relations d'orientations) mais n'en décrivent aucunement les mouvements atomiques réels.

- La déformation totale  $BS$  ne produit que le plan d'accolement non distordu. Une rotation de réseau  $R$  ramenant le plan d'accolement dans sa position initiale est ainsi nécessaire afin de respecter la condition d'invariance durant la transformation martensitique.

Finalement, la décomposition matricielle  $T$  de la transformation martensitique est donnée par la relation  $T = RBS$ . Notons que la déformation finale macroscopique associée à la formation d'une plaquette de martensite est très souvent décrite par une déformation ayant deux composantes ; une déformation uniforme  $\varepsilon_0$  normale au plan d'accolement, pouvant être de compression ou de dilatation, ainsi qu'une déformation de cisaillement  $\gamma_0$  parallèle au plan d'accolement comme le montre la Figure I.27.



**Figure I.27: Description simplifiée de la déformation à plan invariant.**  $\vec{\varepsilon}^t = \varepsilon_0 \cdot \vec{n} + \gamma_0 \cdot \vec{p}$  est la déformation associée à la formation de la plaquette de martensite.  $\varepsilon_0$  est la composante de déformation uniforme,  $\vec{n}$  la normale au plan d'accolement,  $\gamma_0$  la composante de cisaillement et  $\vec{p}$  la direction de cisaillement dans le plan d'accolement.

### I.2.6. Morphologies de la martensite

La morphologie de la martensite dans les aciers et les alliages ferreux est caractérisée par son importante variabilité. Généralement sous forme de lattes ou lenticulaires, une classification plus complexe peut cependant être réalisée en fonction de sa structure interne ou son arrangement au sein de la matrice austénitique. En 1983, Umamoto *et al.* [UME 83] ont mis en évidence l'importante sensibilité de la morphologie de la martensite dans les alliages ferreux en fonction de la composition chimique de l'alliage, de la température de transformation (Figure I.28) voire de sa limite d'élasticité ; ces différents facteurs étant liés.

La martensite peut ainsi apparaître sous forme de lattes, de plaquettes fines ou épaisses (lenticulaires), et s'arranger sous forme de « papillon » ou de « zigzag ». Chacune de ces morphologies présentent une cristallographie très différente.

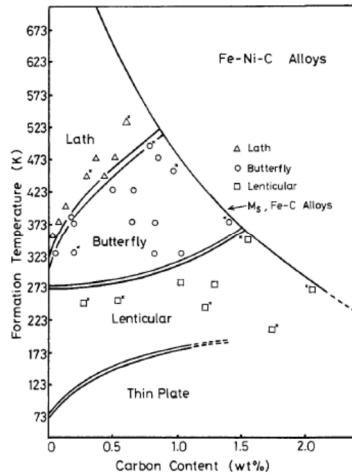


Figure I.28 : Evolution de la morphologie de la martensite dans un alliage Fe-Ni-C en fonction de la température de transformation et de la teneur en carbone [UME 83].

Les lattes présentent un plan d'accolement proche de  $(1\ 1\ 1)_m$  et contiennent une densité de dislocations très importante [KRA 71]. Les clichés MEB (Figure I.29) mettent très clairement en évidence l'absence d'un mécanisme d'auto-accommodation puisque toutes les lattes semblent avoir germé individuellement. En effet, aucune orientation préférentielle n'est observée. Cependant, des caractérisations EBSD très récentes [MIY 10] montrent une organisation de la microstructure visant à limiter l'énergie élastique stockée. Par ailleurs, le relief en surface suppose une accommodation de type élasto-plastique des déformations.

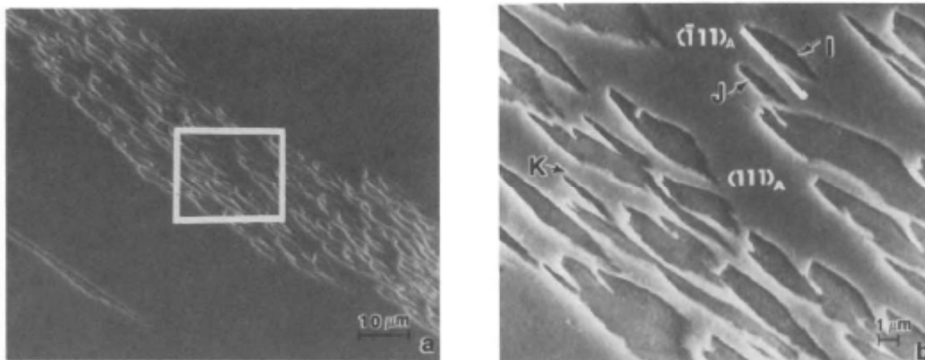


Figure I.29 : Clichés MEB montrant des lattes de martensite au sein d'une matrice austénitique résiduelle d'un alliage Fe-20Ni-5Mn [WAK 81]. (b) correspond à un grossissement de la zone encadrée en (a).

Dans la littérature, deux catégories de morphologies de plaquettes sont identifiées :

- les plaquettes fines (Figure I.30a), présentant un plan d'habitat proche de  $(3\ 10\ 15)_m$  et une microstructure interne complètement maclée.
- les plaquettes lenticulaires (Figure I.30b) présentant des plans d'accolement proches de  $(3\ 10\ 15)_m$  mais aussi de  $(2\ 5\ 9)_m$  et une microstructure interne généralement partiellement maclée contenant une nervure centrale plus connue sous le nom de « midrib ». En fonction de la limite d'élasticité de la phase parente austénitique, des mécanismes de glissement peuvent également être mis en jeu.

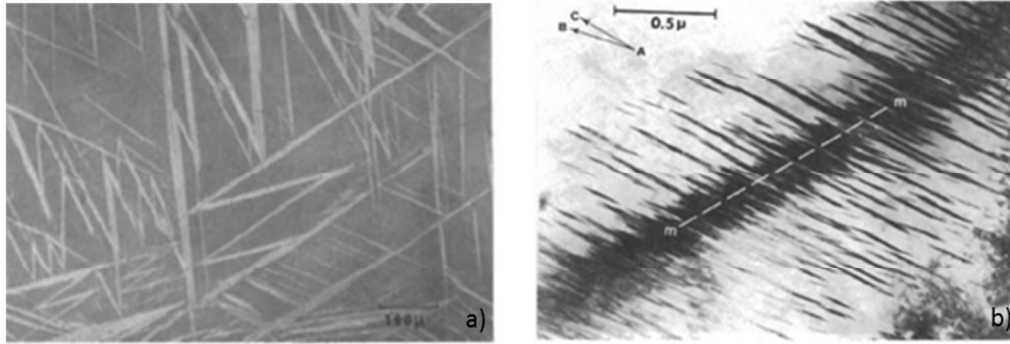


Figure 1.30 : Morphologies de la martensite en plaquettes. (a) Métallographie optique d'un alliage Fe-7Al-2C [WAT 71] (b) Cliché de microscopie électronique à transmission (MET) d'une plaquette de martensite formée dans un alliage Fe-29,8Ni [PAT 66].

La morphologie « papillon » ou « chevron », caractérisée par un plan d'habitat  $(2\ 2\ 5)_m$ , est principalement composée de plaquettes lenticulaires de deux types de variant distincts. Elle apparaît dans le cadre de cinétiques lentes sous forme d'un arrangement de plaquettes très particulier. De nombreux angles formés par la jonction de deux plans d'habitat sont observés sur le cliché MEB (Figure 1.31).

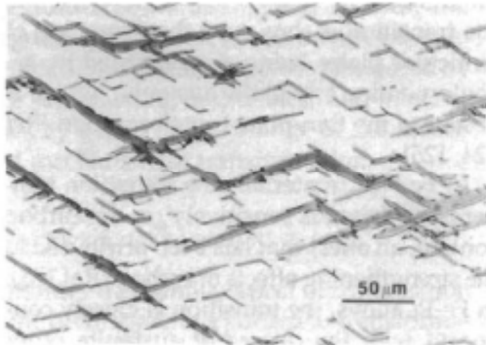


Figure 1.31 : Métallographie optique de la morphologie « papillon » ou « chevron » au sein d'une matrice austénitique résiduelle d'un alliage Fe-20Ni-0.73C [UME 83].

Une morphologie similaire correspondant à l'alternance de différents variants sous forme de zigzag est observée lors de transformation martensitique athermale par burst (Figure 1.32). Les plaquettes lenticulaires la constituant présentent un plan d'habitat proche de  $(2\ 5\ 9)_m$ . La sélection des variants menant à la morphologie zigzag est auto-accommodante et fortement dépendante des obstacles rencontrés lors de la croissance (joint de grains, joint de macles) et ainsi des champs de contraintes locaux.

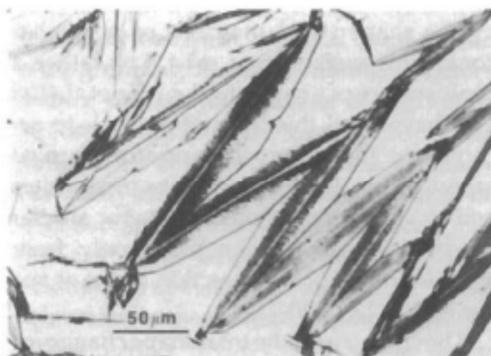


Figure 1.32 : Métallographie optique de la morphologie zigzag formée dans un alliage de Fe-31Ni-0,23C [UME 83].

Des travaux récents ont également été réalisés par EBSD afin de caractériser plus en avant ces morphologies. Miyamoto *et al.* [MIY 10] ont montré par le biais de la caractérisation des désorientations, qu'une accommodation par glissement plastique se produisait au sein de la phase mère lors de la formation d'une plaquette lenticulaire de martensite. Cependant, de telles désorientations ne sont pas observées dans le cas d'une morphologie en fines lattes. Shibata *et al.* [SHI 05] ont également montré qu'une accommodation par glissement plastique se produisait dans la martensite lorsque la morphologie était lenticulaire. Notons que la désorientation est principalement observée hors midrib (Figure I.33).

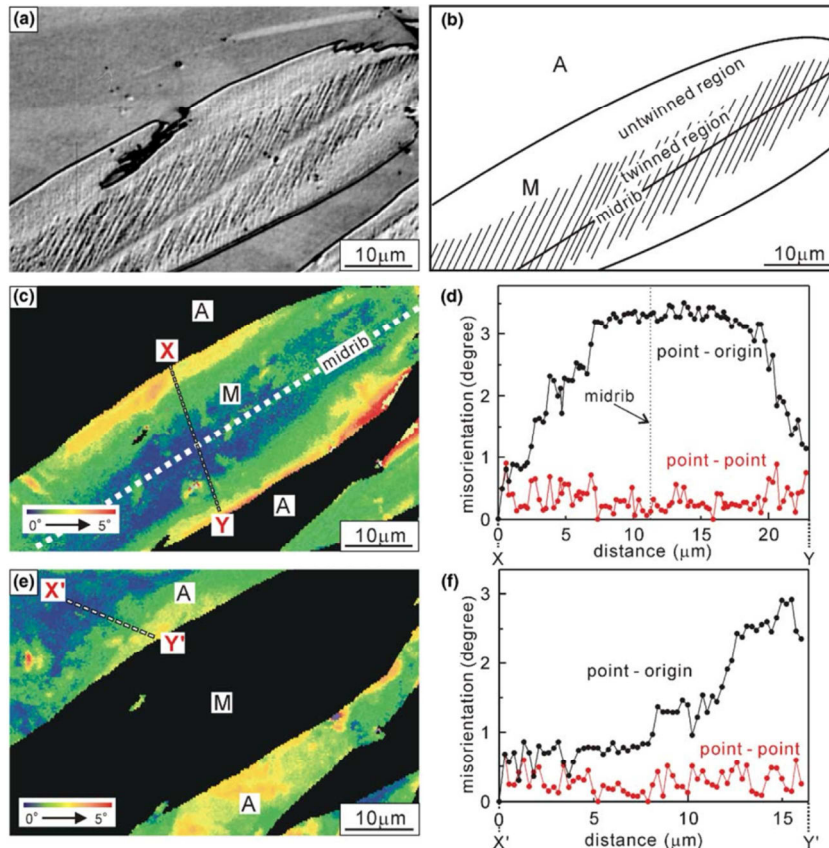


Figure I.33 : a) Métallographie optique d'une plaquette de martensite lenticulaire dans un alliage FeNi et b) sa représentation schématique. c) Cartographie de l'orientation cristallographique de la plaquette de martensite ainsi que d) son profil de désorientation le long de la ligne XY présenté sur la figure I.33c. e) Cartographie de l'orientation cristallographique de l'austénite avoisinant la plaquette de martensite et f) son profil de désorientation suivant l'axe X'Y' présenté sur la figure I.33e [SHI 05].

L'ensemble de ces observations révèle le lien étroit existant entre la morphologie de la martensite et les mécanismes d'accommodation mis en jeu, tant dans la phase martensitique (formation de domaines maclés, glissements) que dans la phase parente (glissement plastique).

### I.2.7. Influence d'une sollicitation mécanique

L'application d'une contrainte macroscopique conduit à l'ajout d'une force motrice supplémentaire à la transformation martensitique. En effet, les travaux de Patel *et al.* [PAT 53] portant sur l'étude de la

transformation martensitique dans les alliages Fe-Ni sous différents types de sollicitations mécaniques, ont conduit à la proposition d'une théorie selon laquelle l'énergie mécanique apportée au système  $W^\sigma$  s'ajoutait à l'enthalpie libre de transformation  $\Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'}$ .

La comparaison des bilans thermodynamiques avec  $K^{M_s', \sigma} = \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'} + W^\sigma$  et sans sollicitations mécaniques  $K^{M_s, \sigma=0} = \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s}$  mène à la conclusion qu'une variation de température  $\Delta M_s$  serait engendrée.

En effet, l'apport de force motrice chimique nécessaire à la transformation martensitique sous sollicitation mécanique est modifié, entraînant inévitablement une variation de la température  $M_s$  (Figure I.34).

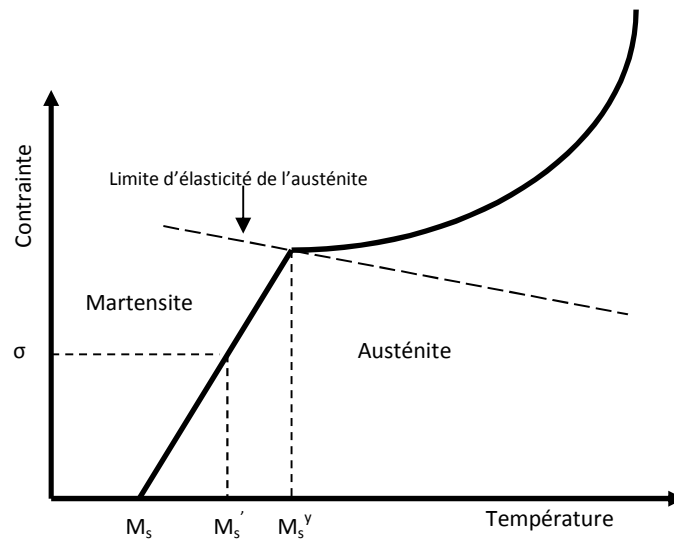


Figure I.34: Représentation schématique des variations de contrainte minimale nécessaire pour provoquer la transformation en fonction de la température de l'essai.

Le bilan thermodynamique prenant en compte la contrainte externe appliquée est le suivant :

$$K^{M_s, \sigma=0} = K^{M_s', \sigma}$$

$$K^{M_s', \sigma} = \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'} + W^\sigma$$

avec  $W^\sigma$  la force motrice induite par l'application de la contrainte  $\sigma$ .

Ceci implique que  $\Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s} = \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'} + W^\sigma$ , et ainsi que  $\Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s} - \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'} = W^\sigma$ .

La Figure I.34 montre très clairement que la variation de température  $M_s$  varie linéairement avec la contrainte mécanique lorsque celle-ci est appliquée en dessous de la limite d'élasticité de l'austénite. Dans le cas particulier où  $\Delta G_{m \rightarrow M}^{T, \sigma \neq 0}$  et  $\Delta G_{m \rightarrow M}^{T, \sigma=0}$  suivent une loi linéaire de type  $AT + B$ , la détermination de la variation de température  $M_s$  dans des conditions normales de pression est simple et s'exprime de la manière suivante:

$$\Delta G_{m \rightarrow M}^T = AT + B \quad \begin{cases} \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s} = AM_s + B \\ \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'} = AM_s' + B \end{cases}$$

$$\Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s'} - \Delta G_{m \rightarrow M}^{M_s} = A(M_s' - M_s) = -W^\sigma$$

$$M_s' - M_s = \Delta M_s = -\frac{W^\sigma}{A}$$

L'énergie mécanique  $W^\sigma$  associée s'exprime selon la relation suivante :

$$W^\sigma = (\tau\gamma_0 + \sigma_n \varepsilon_0) V_m$$

Elle est la somme de l'énergie mécanique issue du cisaillement et celle issue de la déformation volumique induits par la transformation martensitique. Elle dépend de la contrainte puisque  $\sigma_n$  et  $\tau$  sont respectivement les composantes du tenseur de contrainte dans la direction normale au plan d'accrolement et dans la direction de cisaillement dans le plan d'accrolement.  $V_m$  correspond quant à lui au volume de phase mère transformé en martensite. Par convention, cette énergie est négative puisque l'on apporte de l'énergie à la transformation. Dans le cas où seule une pression hydrostatique est appliquée durant la transformation,  $W$  n'aura que la seule contribution  $\sigma_n \varepsilon_0$ . La variation de  $M_s$  sera alors exprimée par une relation identique à la relation de Clausius Clapeyron.

Notons que pour des sollicitations mécaniques supérieures à la limite d'élasticité, la formation de martensite suit un processus différent où la germination est stimulée par la déformation plastique.  $\Delta G_{m \rightarrow M}^{T, \sigma \neq 0}$  ne suit donc plus une évolution linéaire et la détermination de la variation de température  $M_s$  devient alors plus compliquée.

### 1.3. Transformation de phase dans les alliages de plutonium

#### 1.3.1. Transformation martensitique

##### 1.3.1.1. Généralités

Les alliages binaires PuGa présentent une transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  lorsque l'alliage monophasé  $\delta$  faiblement allié est refroidi à basses températures et/ou sous l'action d'une pression. La phase formée est appelée  $\alpha'$  puisque sa structure cristallographique est analogue à la phase monoclinique  $\alpha$  du plutonium pur. En effet, la seule différence réside dans sa sursaturation en atomes de gallium positionnés en substitution dans la maille monoclinique. Lors de cette transformation une contraction volumique d'environ 20 %, associée à la variation de structure cristallographique et de densité, est observée.

##### 1.3.1.2. Aspects thermodynamiques

###### 1.3.1.2.1. Températures d'équilibre et de transformation martensitique $M_s$

La température d'équilibre  $T_0$  entre la phase  $\delta$  et la phase martensitique  $\alpha'$  est directement liée à la teneur en gallium de l'alliage puisque cet élément deltagène est à l'origine de l'extension du domaine de stabilité de cette phase  $\delta$  à basse température. En effet, comme le montre la Figure 1.35a, une diminution de la température  $T_0$  avec l'augmentation de la fraction atomique en gallium est observée. L'augmentation de la teneur en gallium conduit également à une diminution de la température  $M_s$  (Figure 1.35a). De plus, comme exemple complémentaire, la Figure 1.35b montre une variation de température  $M_s$  d'environ 10°C entre des alliages PuGa 1,7at.% (PuGa 0,5 wt.%) et PuGa 2at.% (PuGa 0,6 wt.%) via l'observation des contractions des courbes de dilatométrie (encadré rouge). Cette diminution de température  $M_s$  est caractéristique du rôle deltagène (stabilisation de la

phase  $\delta$ ) du gallium. Notons également que l'addition de gallium influence également sur les températures  $M_f$ ,  $A_s$  et  $A_f$ .

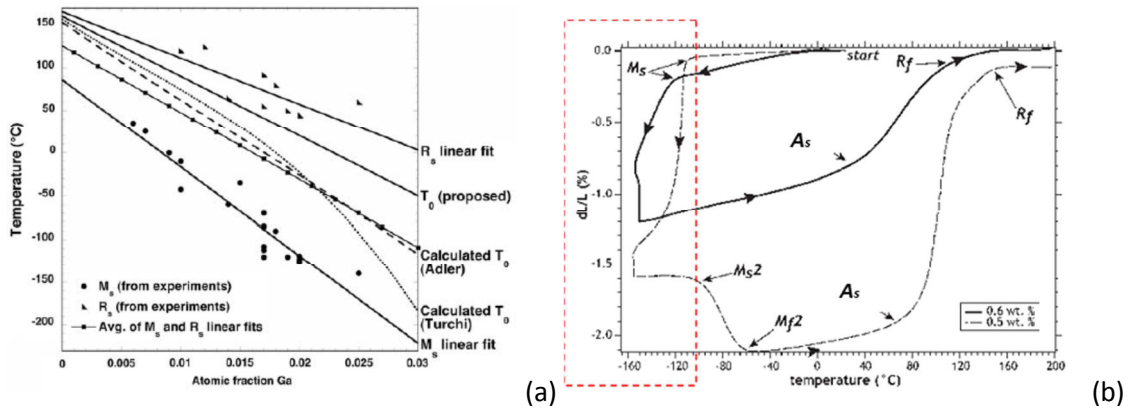


Figure I.35 : (a) Température  $T_0$  associée à la transition  $\delta \rightarrow \alpha'$  calculées par Adler *et al.* [ADL 91], Turchi *et al.* [TUR 04] et Massalski *et al.* [MAS 07]. Les températures  $M_s$  ( $\delta \rightarrow \alpha'$ ) et  $A_s$  ( $\alpha' \rightarrow \delta$ ) sont également présentées. (b) Courbe dilatométrique mettant en évidence la modification des températures  $M_s$  et  $A_s$  entre deux teneurs en gallium différentes [MIT 04].

### I.3.1.2.2. Force motrice de transformation

Alors que Adler *et al.* [ADL 91] ont déterminé les variations d'enthalpie et d'entropie à partir de mesures calorimétriques existantes, Turchi *et al.* [TUR 04][TUR 07] ont développé une base de données des alliages binaires Pu-Ga afin de réaliser des calculs thermodynamiques à partir de la méthode CALPHAD. De ces travaux résulte l'expression de la force motrice chimique  $\Delta G$  de la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  sous forme d'un polynôme  $\Delta G = a + bT^2 + cT^3$ .

L'évolution associée aux alliages PuGa 0,6 at.%, PuGa 0,7at.%, PuGa 1,4at% et PuGa 1,9at. % sont listées ci-dessous et présentée en Figure I.36:

$$\begin{aligned} \Delta G_{PuGa0,6at.\%} &= -2964,943 + 3213.10^{-2}T^2 - 3083.10^{-5}T^3 \\ \Delta G_{PuGa0,7at.\%} &= -2842,957 + 3176.10^{-2}T^2 - 3049.10^{-5}T^3 \\ \Delta G_{PuGa1,4at.\%} &= -1990,202 + 2921.10^{-2}T^2 - 2823.10^{-5}T^3 \\ \Delta G_{PuGa1,9at.\%} &= -1381,433 + 2742.10^{-2}T^2 - 2664.10^{-5}T^3 \end{aligned}$$

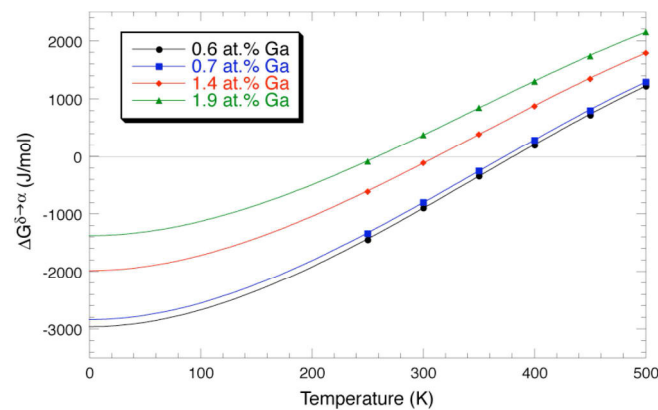


Figure I.36 : Force motrice chimique  $\Delta G$  de la transformation martensitique dans les alliages PuGa 0,6 at.%, PuGa 0,7at.%, PuGa 1,4at% et PuGa 1,9at. %.



A partir de ces données, une expression généralisée de la force motrice chimique a été évaluée dont voici l'expression des coefficients a, b et c quelle que soit la teneur  $X_a$  en gallium :

$$a \cdot 10^{-3} = -3,6983881 + 122,5070576 \cdot X_{Ga} - 51,1934067 \cdot X_{Ga}^2 + 1137,4542159 \cdot X_{Ga}^3$$

$$b \cdot 10^2 = 3,4385600 - 38,1419048 \cdot X_{Ga} + 97,1428572 \cdot X_{Ga}^2 - 952,3809530 \cdot X_{Ga}^3$$

$$c \cdot 10^5 = -3,3038615 + 39,7805861 \cdot X_{Ga} - 575,2747252 \cdot X_{Ga}^2 + 13369,9633693 \cdot X_{Ga}^3$$

### I.3.1.3. Aspects cinétiques

#### I.3.1.3.1. Etudes expérimentales

De nombreuses études réalisées sur les alliages binaires PuGa en solution solide  $\delta$  ont révélé le caractère essentiellement isotherme de la transformation martensitique comme l'illustre le diagramme TTT de l'alliage PuGa 0,8 at.% présenté sur la Figure I.37.

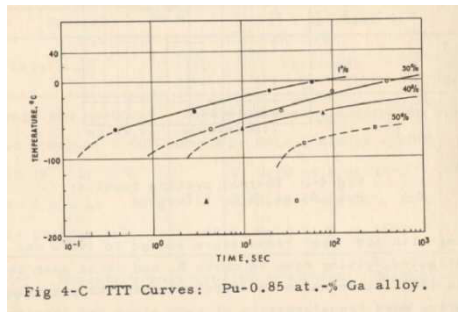


Figure I.37 : Diagramme TTT de l'alliage PuGa 0,85 at.% publié par Faiers et al. [FAI 65].

Notons que les diagrammes TTT des alliages PuGa 0,6at.% et PuGa 0,7 at.% obtenus par Orme *et al.* [ORM 75] présentent des cinétiques de transformation extrêmement rapides en dessous de -75°C, rendant ainsi difficile la distinction entre les composantes athermale et isotherme.

Un autre mystère de la métallurgie des alliages de plutonium réside dans l'existence de deux domaines distincts pour les diagrammes TTT des alliages binaires PuGa de teneur en gallium supérieure à 0,85at.% [FAI 65][OUD 07] comme l'illustre le diagramme TTT de l'alliage PuGa 1,4 at.% présenté sur la Figure I.38.

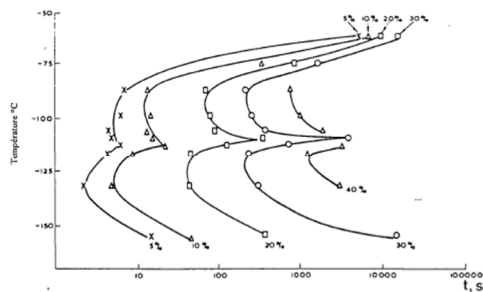


Figure I.38: Double nez de transformation observé sur le diagramme TTT de l'alliage PuGa 1,4 at.%.

L'existence de plusieurs nez ou courbes en C est observée dans diverses familles d'alliages métalliques et est caractéristique de plusieurs mécanismes de transformation : nature des sites de germination, mode de croissance avec diffusion (équilibre thermodynamique à l'interface avec ou sans partition d'élément d'alliage substitutionnel) ou sans diffusion. En ce qui concerne les alliages PuGa, les origines de ce double nez suscitent encore de nombreuses controverses. A ce jour, de nombreuses hypothèses ont été émises mais aucune n'a été vérifiée.

Orme *et al.* [ORM 75] attribuent le premier nez à une transformation massive et le second à une transformation martensitique. Deloffre *et al.* [DEL 97], qui ont également étudié la nature de cette transformation martensitique isotherme par diffraction des rayons X, microscopie optique et dilatométrie, ont attribué le double nez, pour des alliages de teneur en gallium inférieure à 1,5 at.%, à :

- une transformation martensitique indirecte passant par une phase intermédiaire  $\gamma$  de structure cristallographique orthorhombique faces centrées pour le premier nez ;
- une transformation martensitique directe  $\delta \rightarrow \alpha'$  pour le deuxième nez.

Mais récemment, des études par diffraction des rayons X in situ à basse température sur des alliages PuGa 2,1 at% (somme des éléments  $\delta$ -gènes) menées par Ravat *et al.* [RAV 09] ainsi que par Blobaum *et al.* [BLO 11] ont révélé l'absence de cette potentielle phase intermédiaire  $\gamma$  lors de la transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$ .

Sadigh *et al.* [SAD 05], proposent quant à eux un mécanisme selon lequel, dans le premier nez de transformation, les atomes de gallium auraient suffisamment d'énergie pour diffuser dans le réseau monoclinique et venir se piéger préférentiellement sur le site 8 énergétiquement plus stable. Dans le deuxième nez, la température serait beaucoup trop faible pour permettre aux atomes de gallium de diffuser, ainsi, ils resteraient localisés dans des positions aléatoires.

#### I.3.1.3.2. Analyses des précurseurs à l'origine de la germination de la martensite

La transformation martensitique isotherme est généralement caractérisée par une germination thermiquement activée sur des sites préférentiels suivie par une rapide croissance de la martensite par la création et l'expansion de boucles de dislocations. Au cours de la germination, le mouvement des interfaces  $\delta$ /défauts est indispensable et permet à l'embryon d'atteindre sa configuration critique. Selon Kaufman *et al.* [KAU 58], ce sont les fluctuations thermiques qui favoriseraient l'expansion de ces boucles de dislocations. Expérimentalement, des analyses MET réalisées par Moore *et al.* [MOO 07] dans plusieurs zones  $\delta$  d'un échantillon d'alliage PuGa 2at.% partiellement transformé ont mis en évidence une densité de dislocation de  $2,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  dans les zones isolées révélant la préexistence de dislocations dans la matrice  $\delta$  avant transformation (Figure I.39a). Ces analyses ont également montré une densité de dislocation de  $1,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  soit 7,7 fois plus importante près des zones transformées (Figure I.39b). Ces résultats démontrent d'une part l'existence préalable de ces dislocations pouvant être à l'origine de l'étape de germination et d'autre part que la contraction volumique de 20%, observée lors de la transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$ , génèrent des champs locaux de contrainte et l'apparition de plasticité localisée au voisinage de la phase martensitique en lattes ou plaquettes favorisant ainsi la formation de nouveaux sites de germination. Notons, qu'une fois la barrière de germination franchie, la martensite croît rapidement à basses températures avec des vitesses extrêmement rapides (proche de la vitesse de propagation du son). Les interfaces se doivent ainsi d'être particulièrement mobiles.

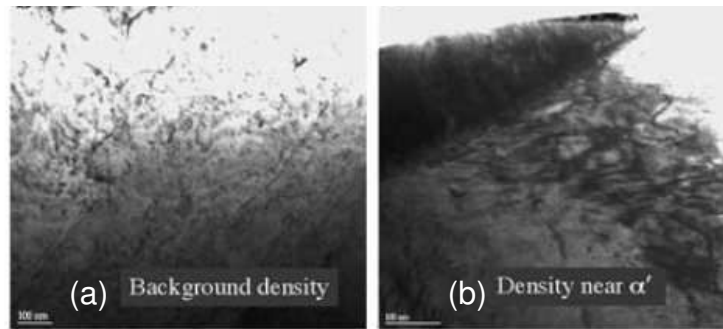


Figure I.39 : Image MET révélant la densité de dislocation dans un alliage PuGa 2at.% partiellement transformé : (a) dans une zone monophasée  $\delta$  et (b) près d'une plaquette  $\alpha'$ .

Quelques années plus tard, Platteau *et al.* [PLA 10] ont confirmé de manière indirecte les valeurs de densité de dislocations présentes dans un alliage PuGa 2at.% avant et après transformation, via une analyse des largeurs de raies (taille et microdéformations) de diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à 25°C (état initial), après transformation à -130°C puis après retour à la température ambiante. Les résultats sont présentés sur la Figure I.40 et s'avèrent être en accord avec les observations MET de Moore *et al.* [MOO 07] présentées sur la Figure I.39.

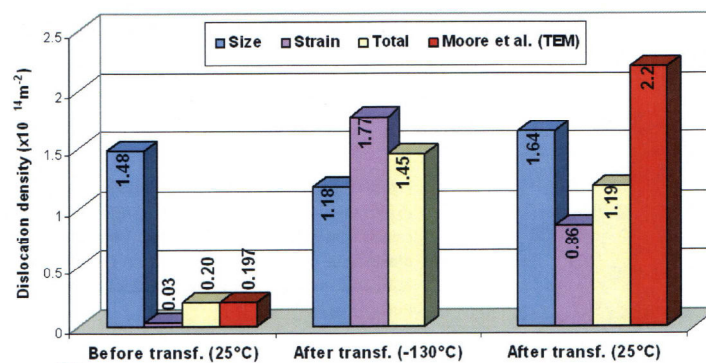


Figure I.40 : Densité de dislocation calculée avant et après transformation d'un alliage PuGa 2at.% à partir de la détermination de microdéformations et de taille de cristallites.

D'autres auteurs tels Blobaum *et al.* [BLO 06A] et Jeffries *et al.* [JEF 09B] associent plutôt la germination hétérogène à l'existence d'inclusions de type  $\alpha$  et/ou  $\beta$  dans la phase mère  $\delta$  des alliages PuGa. En effet, différentes études (DSC et métallographie optique) ont révélé que l'étape de préparation des échantillons modifiait la cinétique de transformation martensitique ainsi que le taux de phase formée. Ces comportements révéleraient ainsi la précipitation d'un autre type de sites de germination préférentiels au sein de la phase  $\delta$  directement lié à la nature du conditionnement appliqué aux échantillons (température et durée).

La Figure I.41 illustre ainsi la dépendance du taux de martensite formée en fonction de la température choisie pour le conditionnement. Ce taux apparaît maximal à température ambiante et décroît avec l'abaissement ou l'augmentation de la température de conditionnement. Etant donnée la plage de température considérée, les précipités seraient de type  $\alpha$  ( $T < 120$  °C) ou de type  $\beta$  ( $T > 120$  °C), les premiers apparaissant les plus favorables à la transformation martensitique.

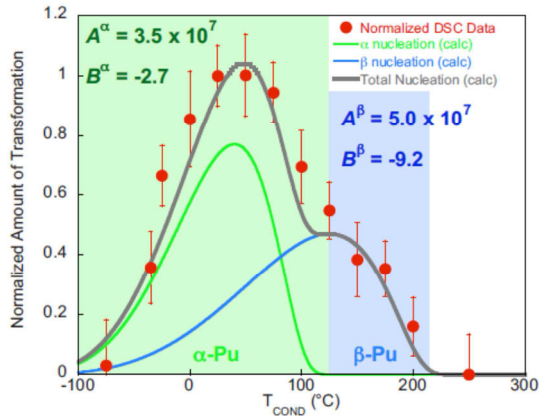


Figure 1.41 : Corrélation entre résultats expérimentaux (métallographie optique et DSC) et calculs mettant en évidence les domaines d'existence des inclusions  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la température de conditionnement de l'échantillon de PuGa 1,9at.%.

La Figure 1.42 illustre quant à elle l'influence de la durée d'un traitement thermique de conditionnement des échantillons à température ambiante sur l'énergie dégagée pendant la transformation martensitique (ou celle absorbée au cours de la transformation inverse), grandeur proportionnelle au taux de martensite formée. Les résultats montrent clairement que le taux de martensite augmente avec la durée du maintien à température ambiante avec l'apparition d'un effet de saturation à partir de 6 heures de conditionnement.

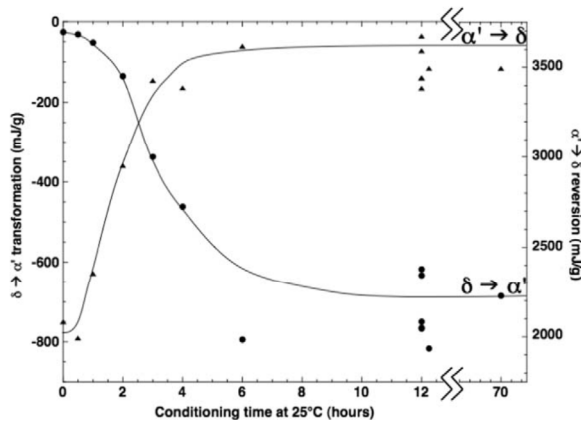


Figure 1.42 : Résultats DSC représentant l'influence de la durée d'un conditionnement d'un échantillon de PuGa 2at.% à température ambiante sur la transformation martensitique ainsi que sur le processus de réversion [BLO 06A].

Un autre type d'inclusion a également été suggéré par Conradson *et al.* [CON 14] par des études de la structure locale d'alliage de Pu(Ga<3,3at.%) via des expériences de type EXAFS (Extended X Ray Absorption Fine Structure) et PDF (Pair Distribution Fonction). En effet, les auteurs ont remarqué la présence de distances interatomiques (ne correspondant pas à la phase  $\delta$ ) qu'ils considèrent appartenir à des nano domaines  $\sigma$  de structure cubique centrée présentant une teneur en gallium réduite. Il y aurait ainsi coexistence de deux structures cristallographiques identiques à deux échelles différentes. Ces hétérogénéités nanométriques pourraient ainsi constituer des sites précurseurs à la transformation martensitique.

Notons que d'autres analyses PDF ont été réalisées par Platteau *et al.* [PLA 09] sur des échantillons de PuAl dont le comportement est très proche de celui des alliages de PuGa afin d'étudier la nature de ces « précurseurs ». Les fonctions de distribution de paires présentées sur la figure 1.43 révèlent la présence de pics n'appartenant pas à la phase  $\delta$ ; cependant, les auteurs ne sont pas parvenus à identifier la structure cristalline de ces inclusions potentielles.

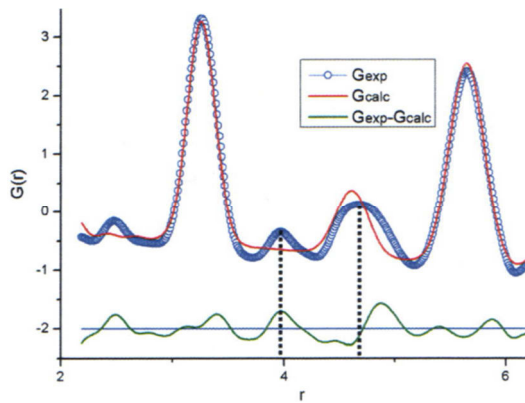


Figure I.43 : Affinement Rietveld dans l'espace direct d'une PDF avec une structure Pu- $\delta$  (cfc) montrant la présence de distances interatomiques se différenciant du modèle structural proposé.

En résumé, la question sur la nature des sites de germination hétérogènes, dislocations et ou inclusions de types  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\sigma$ , à l'origine de la transformation martensitique isotherme dans les alliages de plutonium reste largement ouverte.

### I.3.1.3.3. Modélisation des cinétiques

Une première tentative de restitution des diagrammes TTT publiés par Orme a été menée par Adler *et al.* [ADL 91]. Puis des calculs de cinétiques de transformation ont été réalisés en s'appuyant sur le modèle de cinétique de germination hétérogène proposé par Kaufman *et al.* [KAU 58]. Afin de décrire les deux courbes en C, Turchi *et al.* [TUR 04][TUR 07] ont considéré que la germination dans le premier domaine se produit au niveau de la phase  $\gamma$ . Les résultats obtenus (Figure I.44) montrent des similitudes entre les résultats expérimentaux et calculés. Cependant, les calculs ne permettent pas de reproduire la vitesse de transformation, ni la saturation de la fraction de phase formée en fonction du temps (Figure I.44).

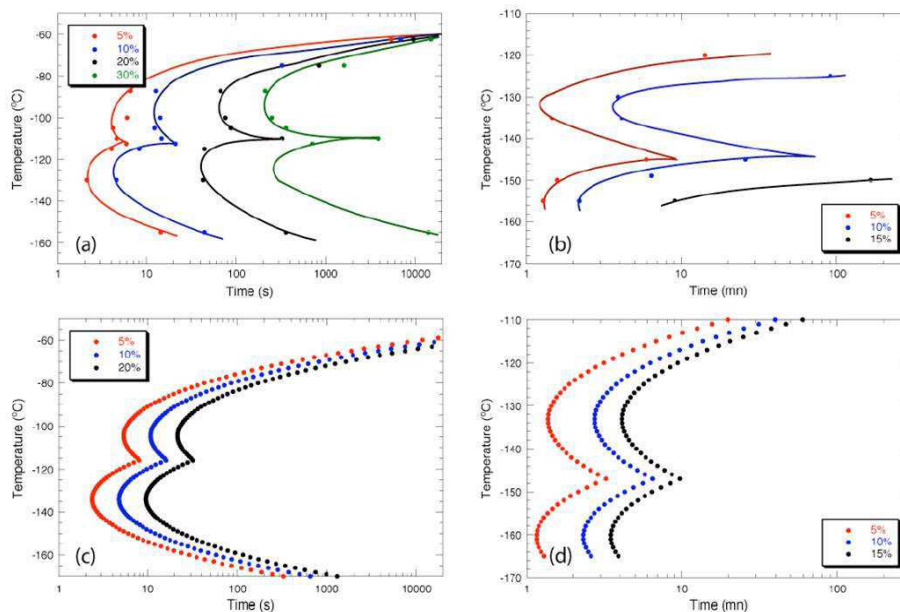


Figure I.44 : Diagrammes TTT (a,b) expérimentaux et (c,d) calculés par Turchi *et al.*. La teneur en gallium est de 1.4% at. pour les diagrammes (a,c) et 1.9% at. pour les diagrammes (b,d).

Enfin, Texier *et al.* [TEX 09], Ravat *et al.* [RAV 09] et Blobaum *et al.* [BLO 11] ont utilisé l'approche JMAK. Si cette analyse phénoménologique des cinétiques de transformation a bien permis la restitution des données expérimentales, l'analyse des valeurs de coefficients obtenus lors de l'affinement n'a cependant pas pu mener à l'identification des mécanismes mis en jeu au cours de l'avancée de la transformation.

#### 1.3.1.3.4. Influence de la taille de grain

L'influence de la taille de grain sur les cinétiques de transformation martensitique a également été étudiée par Adler *et al.* [ADL 88] afin de vérifier si, comme dans la plupart des alliages, la diminution de la taille de grain sous une valeur critique influe de manière conséquente sur les cinétiques de transformation martensitique. En effet, similairement à l'effet Hall-Petch, qui par le rapprochement des joints de grain faisant obstacle au mouvement des dislocations induit une augmentation de la limite d'élasticité et ainsi un ralentissement de la transformation, la diminution de la taille de grain dans l'alliage PuGa 1,7at.% révèle une importante inhibition de la transformation sous une taille de grain critique  $D_{crit}$  proche de 200  $\mu\text{m}$  à travers la diminution de la température  $M_s$  (Figure I.45a) ainsi qu'une réduction de la force motrice (Figure I.45b). Les résultats obtenus suggèrent une mobilité des interfaces  $\delta/\alpha'$  principalement contrôlée par un mécanisme de Peierls-Nabarro à l'origine de l'importante activation thermique de la transformation martensitique dans les alliages de plutonium, inhabituelle en comparaison avec les autres métaux.

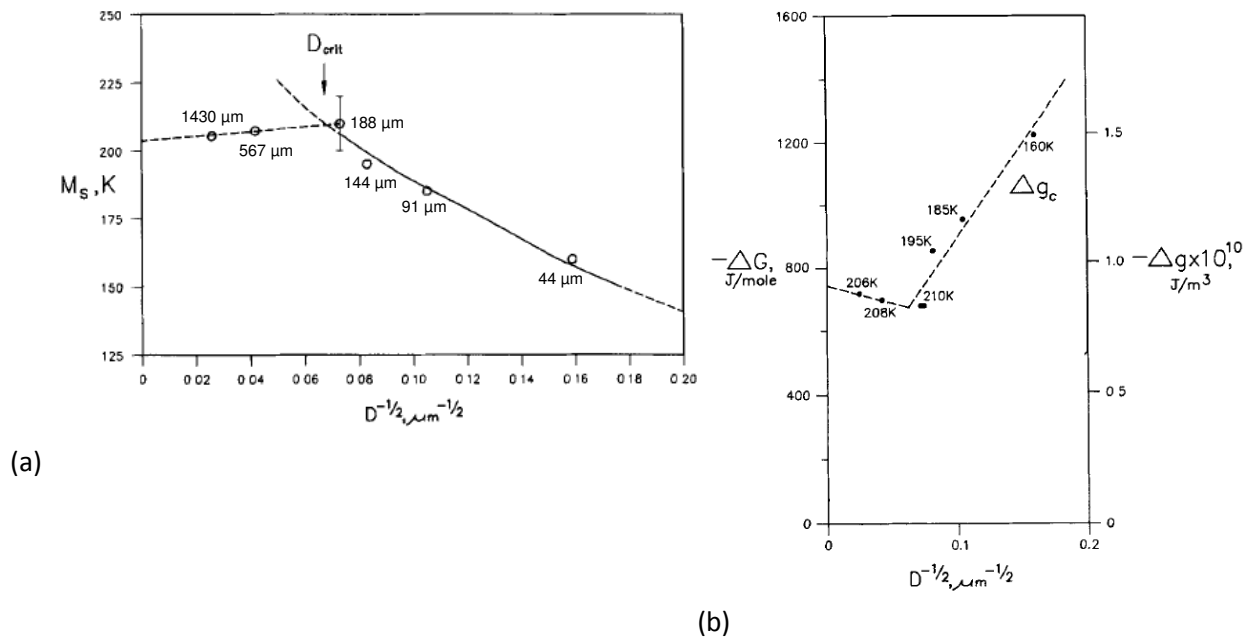


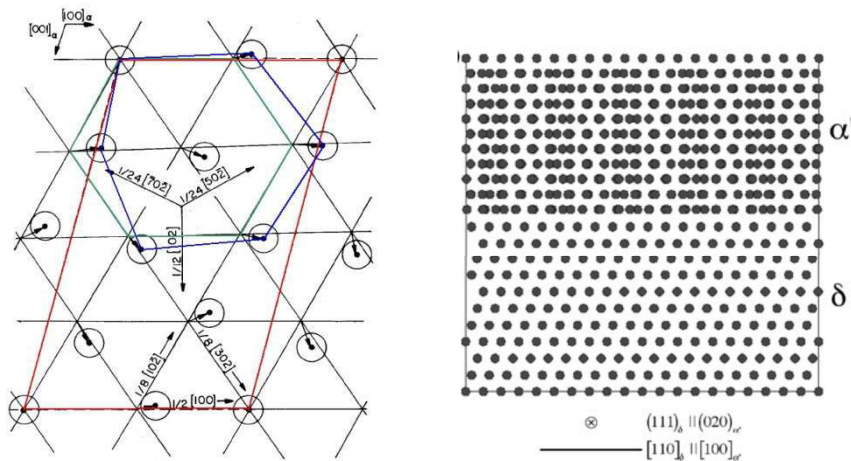
Figure I.45 : Influence de la taille de grain sur (a) la température  $M_s$  ainsi que sur (b) la force motrice totale de transformation martensitique  $\Delta g_c$  à la température  $M_s$ . Une légère augmentation de la température  $M_s$  avec la diminution de taille de grain est observée jusqu'à une valeur critique  $D_{crit}$ . Au-delà de cette valeur, un important abaissement de cette température est noté.

#### 1.3.1.4. Aspects cristallographiques

Le point de départ de toute étude cristallographique de transformation martensitique consiste à établir la matrice de déformation de Bain, c'est-à-dire, les réarrangements de réseau permettant une

transformation du réseau initial en un réseau de phase martensitique. Pour cela, les correspondances de réseau entre chaque phase est nécessaire.

Adler *et al.* [ADL 86] ont proposé que le tenseur de transformation martensitique associé aux alliages de plutonium soit une combinaison de shuffles et de déformations homogènes. En effet, alors que la phase parente  $\delta$  cubique faces centrées correspond à un empilement ...ABCABC... de 3 plans denses  $(111)_\delta$ , la phase martensitique  $\alpha'$  monoclinique est composée d'une série de plans quasi-denses  $(010)_{\alpha'}$  de type ...A'B'A'B'A'B'... ; La première étape de transformation consiste donc en une succession de shuffles (translation des plans denses  $(111)_\delta$  dans les directions  $1/6[-211]_\delta$   $1/6[1-21]_\delta$   $1/6[11-2]_\delta$  correspondant aux directions  $1/24[50-2]_{\alpha'}$   $1/24[-70-2]_{\alpha'}$  et  $1/12[102]_{\alpha'}$ ) menant au passage de la phase  $\delta$  (cubique faces centrées) à une structure cristallographique intermédiaire hexagonale compacte, très proche de la structure monoclinique de la phase martensitique  $\alpha'$  (Figure I.46). La transformation se poursuit ensuite avec une déformation homogène de la structure cristallographique intermédiaire hexagonale compacte et avec un réarrangement atomique finalisant la transformation.



**Figure I.46: Représentations schématiques des correspondances de réseaux entre les phases  $\delta$ , hcp et  $\alpha'$ .** Dans le plan  $(111)_\delta // (010)_{\alpha'}$ , sont représentés, la structure cristallographique intermédiaire hcp (vert), la structure monoclinique correspondant à un hexagonal déformé (bleu), ainsi qu'une maille monoclinique contenant 16 atomes par maille, soit 8 atomes par couche atomique (rouge) [ADL 86] [MOO 07].

Les correspondances cristallographiques obtenues à partir de cette approche sont caractérisées par le tenseur de déformation suivant :

$$\hat{C} = \begin{pmatrix} \frac{3\bar{h}_2 - \bar{h}_1}{8} - \frac{5}{12} & \frac{3\bar{h}_2 - \bar{h}_1}{8} + \frac{7}{12} & \frac{3\bar{h}_2 - \bar{h}_1}{8} - \frac{1}{6} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\bar{h}_2 + \bar{h}_1}{4} + \frac{1}{6} & \frac{\bar{h}_2 + \bar{h}_1}{4} + \frac{1}{6} & \frac{\bar{h}_2 + \bar{h}_1}{4} - \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

De la même manière que pour les aciers, les mécanismes d'accommodation par maillage ou glissement au sein des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  accompagnant la transformation martensitique ont été étudiés par de nombreux auteurs [CRO 71][CHO 85][ZOC 90][JIN 04][HIR 06][MOO 07].

Zocco *et al.* [ZOC 90] ont mis en évidence la présence de plans de macles suivant les plans  $(205)_{\alpha'}$  à partir d'observations MET couplées à des analyses de diffraction d'électrons localisées réalisées sur un alliage PuGa 3,35 at.%. Les auteurs ont également caractérisé un plan d'habitat proche de  $(123)_{\delta}$ . Ces résultats sont en accord avec l'étude théorique préalablement réalisée par Adler *et al.* [ADL 86] qui, en considérant trois correspondances de réseaux possibles ainsi que 53 systèmes de cisaillement différents, ont identifié qu'un maillage  $(001)[100]_{\alpha\beta}$  était favorisé, conduisant à un plan d'habitat proche de  $(0,817; 0,538; 0,208)_{\delta}$ .

Les résultats d'Adler *et al.* [ADL 86] sont confortés, d'une part, par les travaux de Jin *et al.* [JIN 04] qui considèrent une multitude de modes de shuffle ainsi que l'association de différentes paires de variants, et d'autre part, par ceux de Hirth *et al.* [HIR 06] qui prennent en compte la présence de dislocations-marches à l'interface  $\delta/\alpha'$ .

Plus récemment, Moore *et al.* [MOO 07] ont proposé un plan d'habitat proche de  $(111)_{\delta}$ . Selon eux, un plan d'habitat  $(123)_{\delta}$  serait corrélé à la présence des 24 variants cristallographiques comme vérifié par leur simulations champ de phase élastique. Or, leurs observations métallographiques ont plusieurs fois révélé l'apparition de seulement quatre variants différents menant en réalité à un plan d'habitat  $(111)_{\delta}$ .

En dépit des nombreuses études réalisées, des interrogations sur la cristallographie de transformation martensitique dans les alliages de plutonium subsistent.

#### I.3.1.5. Microstructure de la martensite à basses températures

Plusieurs études micrographiques ont également été réalisées et ont montré que la martensite  $\alpha'$  pouvait présenter différentes morphologies en fonction de la composition de l'alliage ainsi que de la température de transformation.

Goldberg *et al.* [GOL 75] ont étudié la morphologie de la martensite dans les alliages de PuGa 1at.% avec ou sans application d'une sollicitation mécanique sur l'échantillon. En ce qui concerne l'échantillon transformé à  $-25^{\circ}\text{C}$  (libre de toutes contraintes externes), la morphologie de la martensite est de type « plume » ; cette morphologie se caractérise par la formation de lattes primaires, entourées de lattes secondaires, et interconnectées par une série de très petites lattes comme le montre la Figure I.47.

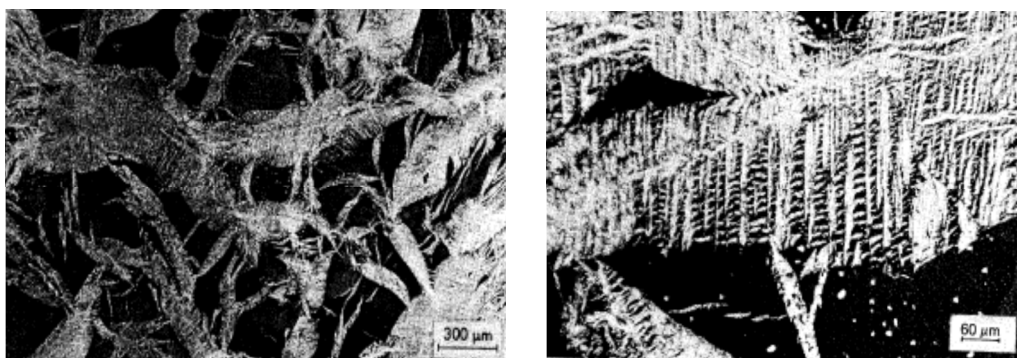


Figure I.47: Morphologie « plume » obtenue par refroidissement de l'échantillon de PuGa 1at.% de l'ambiante à  $-25^{\circ}\text{C}$ .



La morphologie de la martensite s'est révélée complètement différente pour des teneurs en gallium plus élevées qui stabilisent davantage la phase  $\delta$  et donc impliquent un refroidissement de l'échantillon à des températures inévitablement plus basses pour provoquer la transformation martensitique.

En effet, les observations par microscopie optique et microscopie électronique à transmission réalisées par Moore *et al.* [MOO 07] et Schwartz *et al.* [SCH 09] sur un alliage de PuGa 2at.% ont mis en évidence une morphologie en latte, avec la présence de fines micromacles (Figure I.48a) présentant des arrangements plus communs. Le modèle de structure  $\alpha'$  maclée proposé sur la Figure I.48b a ensuite permis de calculer des diagrammes théoriques de diffraction électronique (Figure I.48c). Ces derniers ont finalement été comparés à un diagramme expérimental révélant une réelle similitude (Figure I. 48d).

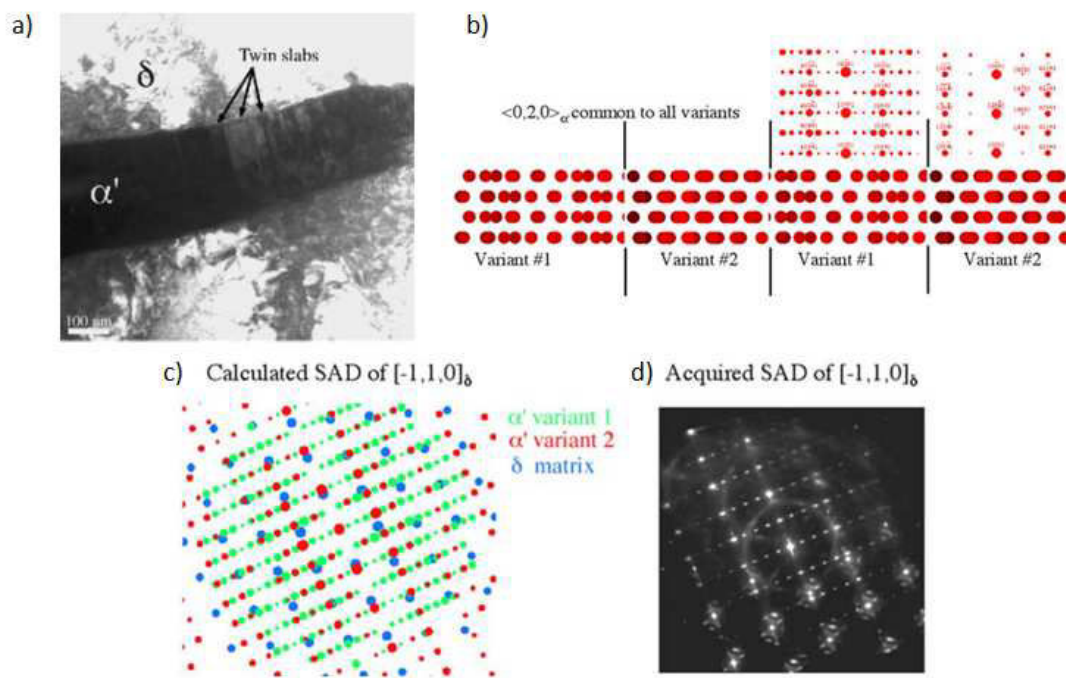


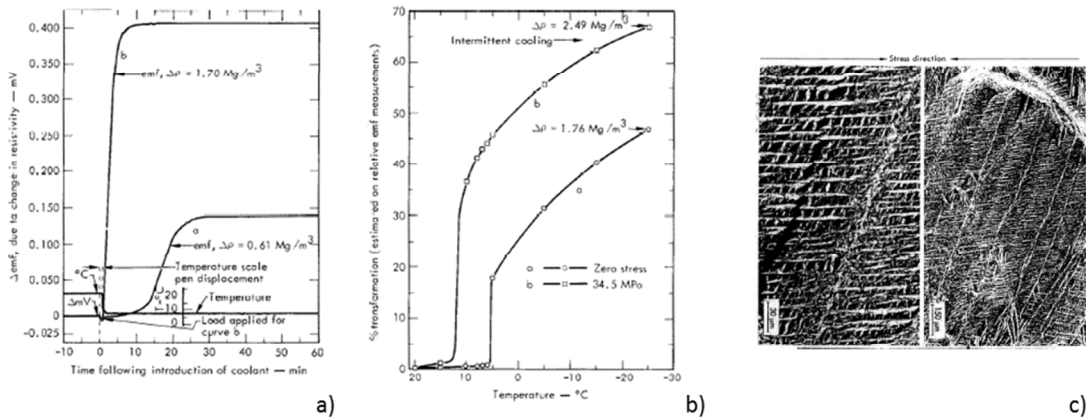
Figure I.48: (a) Morphologie fine présentant une microstructure interne micromaclée d'une plaquette  $\alpha'$  obtenue par refroidissement de l'échantillon de PuGa 2at.% de l'ambiante à  $-155^{\circ}\text{C}$  [MOO 07]. (b) Modèle de structure  $\alpha'$  maclée à partir duquel (c) des diagrammes théoriques de diffraction électronique ont été calculés puis comparés à un diagramme expérimental (d) montrant une réelle similitude.

### I.3.1.6. Influence d'une sollicitation mécanique

En plus de la sensibilité aux variations de température et de composition chimique, Goldberg *et al.* [GOL 76] puis Adler *et al.* [ADL 92] ont mis en évidence l'influence de l'application d'une sollicitation mécanique sur la transformation martensitique des alliages de plutonium au travers d'une succession d'études expérimentales et théoriques.

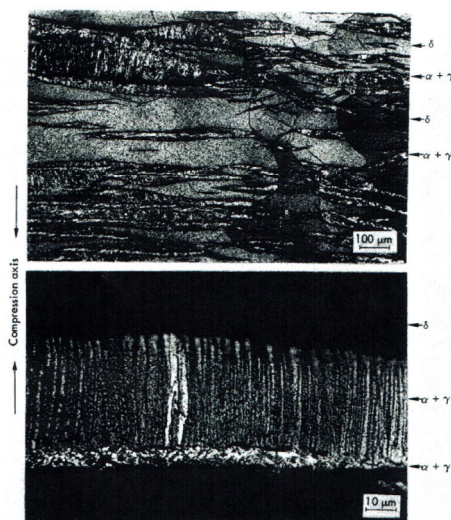
L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par Goldberg *et al.* [GOL 75] révèle que l'application d'une sollicitation mécanique sous la limite d'élasticité modifie les cinétiques de transformation martensitique ainsi que les morphologies. En effet, une accélération de la cinétique de

transformation martensitique isotherme (Figure I.49a) ainsi qu'une augmentation de taux de martensite formé sont observées lorsqu'une contrainte de 34,5 MPa est appliquée sur un échantillon de PuGa 1at.%, refroidi à  $-25^{\circ}\text{C}$  par exemple (Figure I.49b). Une variation de morphologie est également observée suite à l'application de cette contrainte externe puisqu'une orientation privilégiée des lattes primaires parallèlement à l'axe de compression est notée (Figure I.49c). Une augmentation du taux de phase formée ainsi qu'une distribution des plaquettes plus homogène d'un grain à l'autre est également observée. De plus, la croissance des « plumes » à travers les grains semble insensible à la microstructure de la phase parente  $\delta$  lors de l'application d'une contrainte externe puisqu'il y a alignement parfait des lattes primaires les unes par rapport aux autres.



**Figure I.49 : Influence de l'application d'une sollicitation mécanique dans le domaine élastique sur un échantillon de PuGa.** (a) Une accélération des cinétiques de transformation martensitique (b) ainsi qu'une augmentation du taux de martensite maximal en fonction de la température sont notées. (c) Une orientation préférentielle de la phase martensitique  $\alpha'$  formée est également observée.

Notons que Goldberg *et al.* [GOL 75] ont également remarqué que l'application d'une contrainte externe dans le domaine plastique engendrait la germination de phases  $\alpha'$  et  $\gamma'$  à température ambiante (Figure I.50) sous forme de plaquettes parallèles les unes aux autres et perpendiculaires à l'axe de compression.



**Figure I.50 : Formation d'un alliage PuGa 1at.% triphasé  $\delta+\gamma+\alpha'$  sous sollicitation mécanique dans le domaine plastique.**

L'influence de l'application d'une contrainte externe sur les températures de transformation  $M_s$  a également été évaluée par Adler *et al.* [ADL 92]. Ainsi, en prenant en compte les composantes de déformation normale  $\varepsilon = -0,192$  et de cisaillement  $\gamma = 0,261$  évaluées pour l'alliage PuGa 1,9 at.% sur la base de l'étude cristallographique du chemin de transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$  [ADL 86] et le modèle de Patel et Cohen [PAT 53] décrit dans la partie § 2.1.7, les auteurs ont pu déterminer les variations de la température  $M_s$  avec l'application d'une contrainte de compression. Les résultats reportés sur la Figure I.51 montrent l'augmentation de la température  $M_s$ , correspondant à la déstabilisation de l'alliage, avec le niveau de contrainte appliqué.

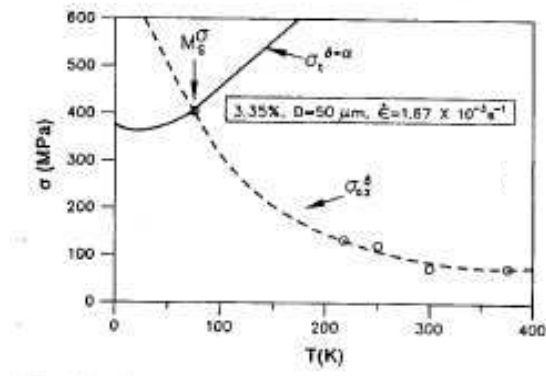


Figure I.51 : Modification de la température de transformation martensitique avec l'application d'une sollicitation mécanique. Comparaison entre données expérimentales (cercles) et modélisées (pointillés).

### I.3.2. Processus de réversion au chauffage

A la suite d'une transformation martensitique à basse température, les alliages PuGa peuvent se réverser en phase  $\delta$  au cours d'un recuit. La Figure I.52 présente le suivi du comportement dilatométrique de différents alliages binaires PuGa lors de leur transformation au refroidissement puis lors du processus de réversion au chauffage. Ces résultats révèlent une importante influence de la composition chimique de l'alliage sur les processus de réversion de la martensite formée à basses températures. En effet, alors qu'une transformation inverse directe  $\alpha' \rightarrow \delta$  est observée pour les alliages PuGa présentant des teneurs en gallium supérieures ou égales à 1,7 at.%, une réversion via les phases intermédiaires de type  $\beta$  et  $\gamma$  est notée pour l'alliage PuGa 1at.%.

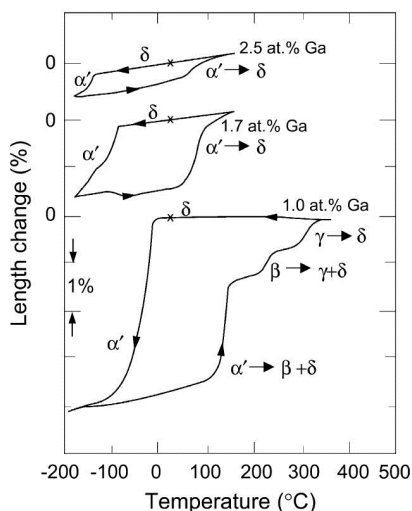


Figure I.52 Courbes dilatométriques des transformations martensitiques  $\delta \rightarrow \alpha'$  et de la réversion de la martensite au chauffage pour les alliages PuGa 1at.%, PuGa 1,7at.% et PuGa 2,5at.% [HEC 04A].

La nature de la réversion directe d'un alliage PuGa 1,7 at.% a été étudiée par Mitchell *et al.* [MIT 04] à partir d'analyses dilatométriques (Figure I.53a). Les auteurs ont observé une série de « burst » (transformation par avalanche) directement liée à la composition chimique de l'alliage, mais aussi à la taille des grains de phase  $\delta$  et la distribution du gallium dans l'échantillon. Dans le même esprit, Blobaum *et al.* [BLO 06B] ont mis en évidence par DSC ces phénomènes de « burst » dans l'alliage PuGa 2 at.% avec une influence notable de la vitesse de chauffage sur l'amplitude de ces derniers (Figure I.53b).

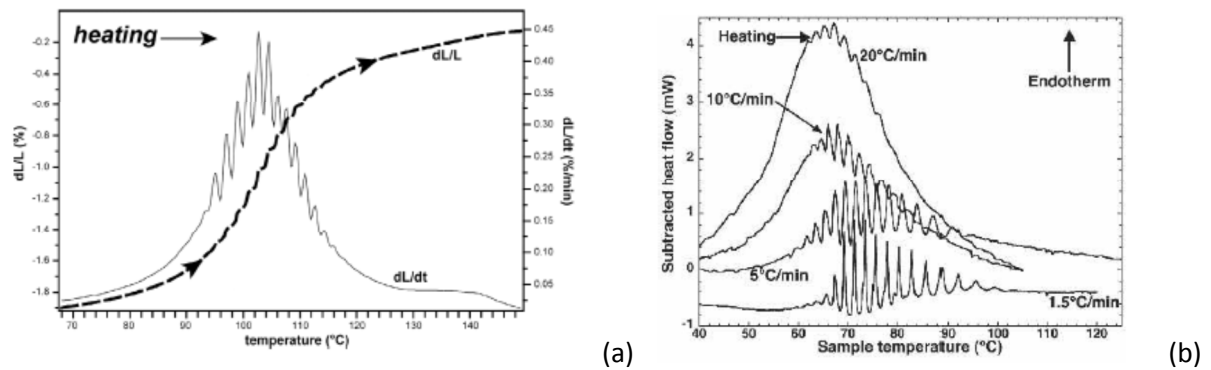


Figure I.53 : (a) Analyse du comportement macroscopique lors de la réversion par dilatométrie d'un alliage PuGa 1,7 at.% [MIT 04]. (b) Analyse DSC du mode de réversion directe  $\alpha' \rightarrow \delta$  dans un alliage PuGa 2at.% [BLO 06 MMT].

Afin d'essayer d'expliquer en partie l'origine de ces pics de burst, des calculs de champs de contrainte par éléments finis ont été réalisés par Blobaum *et al.* [BLO 06B]. Les résultats montrent que les contraintes résiduelles présentes dans les zones de phase  $\delta$  issues de la réversion des lattes de martensite  $\alpha'$  peuvent, selon l'orientation, favoriser ou ralentir la réversion des domaines de phase martensitique encore à réverser (Figure I.54).

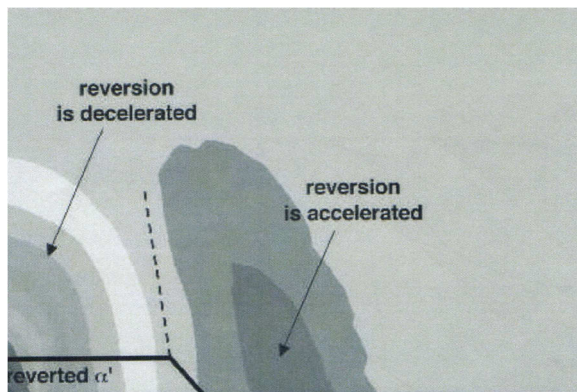


Figure I.54 : Représentation du champs de contrainte normal avoisinant un précipité  $\alpha'$  venant de se réverser en phase  $\delta$  [BLO 06B].

Malgré ces résultats expérimentaux et théoriques, les mécanismes impliqués lors des réversions directe et indirecte restent encore mal compris et suscitent toujours de nombreuses interrogations.

### 1.3.3. Influence du cyclage thermique

L'influence d'un cyclage thermique sur la transformation martensitique ainsi que sur les processus de réversion des phases formées dans les alliages de plutonium a également été étudiée. Hecker *et al.*

[HEC 04A] ont principalement remarqué des variations de température  $M_s$  et de taux de phase avec l'avancement du cyclage thermique. En effet, les résultats présentés sur la Figure I.55a révèlent, d'une part, un abaissement de la température  $M_s$  avec le cyclage thermique, et d'autre part, une importante diminution du taux de transformation caractérisée par la réduction de la variation de longueur de l'échantillon entre les transformations martensitiques du premier et du troisième cycle thermique.

En ce qui concerne la réversion de la martensite durant le cyclage thermique, Hecker *et al.* [HEC 04A] ont révélé d'une part une légère augmentation des températures  $A_s$  (Figure I.55a) et, d'autre part, Mitchell *et al.* [MIT 04] ont observé une disparition progressive du phénomène de « burst » comme le montre la Figure I.55b.

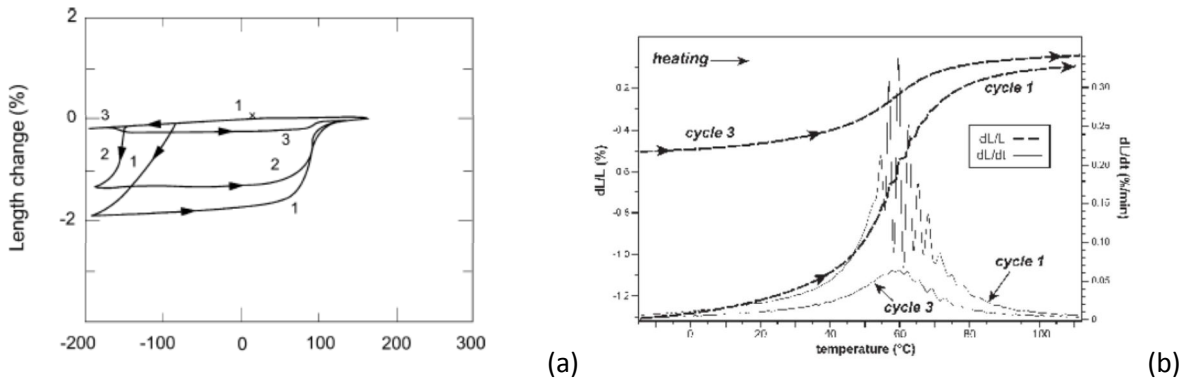


Figure I.55 : Etudes dilatométriques du comportement macroscopique d'alliages PuGa lors d'un cyclage thermique. (a) Une légère augmentation des températures  $A_s$  durant le cyclage est notée dans le cas de l'alliage PuGa 1,8 at.% [HEC 04A]. (b) Une disparition progressive du phénomène de burst est observé dans le cas de l'alliage PuGa 1,7 at.%.

Par ailleurs, aucune variation de taille de grain n'a été remarquée durant ces études de cyclage thermique [HEC 04A] [MIT 04].

#### I.4. Conclusion partielle

En dépit des nombreuses études réalisées sur la transformation martensitique observée dans les alliages de plutonium, plusieurs aspects restent à ce jour mal compris ; notamment les relations directes existantes entre les mécanismes de transformation, les cinétiques et les morphologies. Ces travaux de thèse effectués sur l'alliage PuGa 1at.% s'intègrent donc parfaitement dans les problématiques actuelles visant à appréhender l'ensemble des phénomènes à l'origine de la stabilité de la phase  $\delta$ . L'originalité de ce travail réside principalement dans le couplage d'analyses de caractérisation *In Situ* de la transformation martensitique à basses température et/ou sous contrainte de cet alliage métastable avec la réalisation de calculs thermodynamiques et microstructuraux.



***Chapitre II***  
***Techniques expérimentales***  
***et matériau d'étude***





## II. Techniques expérimentales et matériau d'étude

### II.1. Techniques expérimentales

L'étude du plutonium pur et de ses alliages nécessite la nucléarisation des dispositifs de caractérisation utilisés au sein du laboratoire consistant à leur intégration en Boîte à Gants (BàG). Cette étape de nucléarisation est essentielle puisqu'elle permet de réunir toutes les conditions de sûreté et de sécurité nécessaires à l'analyse de matières nucléaires, radioactives et toxiques. Une BàG est une enceinte confinée composée de panneaux en plexiglas plombés absorbant les radiations. De plus, cette enceinte est en dépression par rapport à la cellule afin d'éviter tout risque de contamination du milieu extérieur et est également généralement sous balayage de gaz neutre afin de limiter les réactions chimiques en surface d'échantillon. Notons que les délais de nucléarisation d'un appareil sont très importants. Ainsi, seuls les techniques d'ores et déjà mises en place ont été utilisées dans le cadre de la thèse. La diffraction des rayons X ainsi que la dilatométrie ont principalement permis l'étude de la nature et des cinétiques de changement de phase. Les microscopies optique et électronique ont quant à elles permis de mettre en évidence l'évolution de la microstructure de l'alliage de PuGa 1at.% en fonction de différentes conditions expérimentales (température, contraintes, ...). En parallèle, les variations de profil élémentaire ont été étudiées par microsonde de Castaing. Plusieurs caractérisations mécaniques (applications d'efforts de compression et traction, analyses ultra sonores, ...) ont également été réalisées afin d'évaluer les propriétés intrinsèques de l'alliage et ainsi l'influence des états de contraintes sur la transformation.

#### II.1.1. Caractérisations microscopiques et macroscopiques

##### II.1.1.1. Diffraction des rayons X *In Situ*

La diffraction des rayons X (ou des neutrons) par les échantillons polycristallins est aujourd'hui une des techniques les plus puissantes et répandues dans le domaine de la science des matériaux pour étudier les caractéristiques structurales d'un solide cristallin. Les méthodes de diffraction de poudre permettent de caractériser les matériaux polycristallins et d'apporter de nombreuses informations telles que la structure cristalline (nature et position des atomes, mode de réseau, paramètre de maille), le taux de phase en présence, la microstructure (taille des cristallites, micros déformations de la maille et orientation préférentielle), ...

Cette technique a été utilisée afin d'étudier les cinétiques de transformation martensitique dans l'alliage PuGa 1at.% en fonction de plusieurs paramètres tels que la température du maintien isotherme, les cyclages thermiques et l'application de contraintes externes. Elle a également été employée pour identifier les mécanismes mis en jeu lors de la réversion de la martensite au chauffage.

##### II.1.1.1.1. Principe et informations fournies par la diffraction

Lorsque l'on irradie de la matière par un faisceau de photons X, cette matière réémet un faisceau de nature et de longueur d'onde égale ou très proche du faisceau incident, c'est ce qu'on appelle la diffusion (Figure II.1a).

Notons que deux types de diffusion peuvent être observés :

- une diffusion cohérente élastique dite de Thomson n'impliquant aucune modification de longueur d'onde entre les faisceaux incident et diffusé ;
- une diffusion incohérente inélastique dite de Compton induisant une variation de longueur d'onde entre les faisceaux incidents et diffusés.

Il est important de noter que l'énergie diffusée reste très faible quel que soit le type de diffusion considéré. Cependant, comme le montre la Figure II.1b, lorsque les ondes diffusées de manière cohérente sont en phase, ces dernières interfèrent pour donner lieu à des ondes diffractées présentant une intensité plus importante.

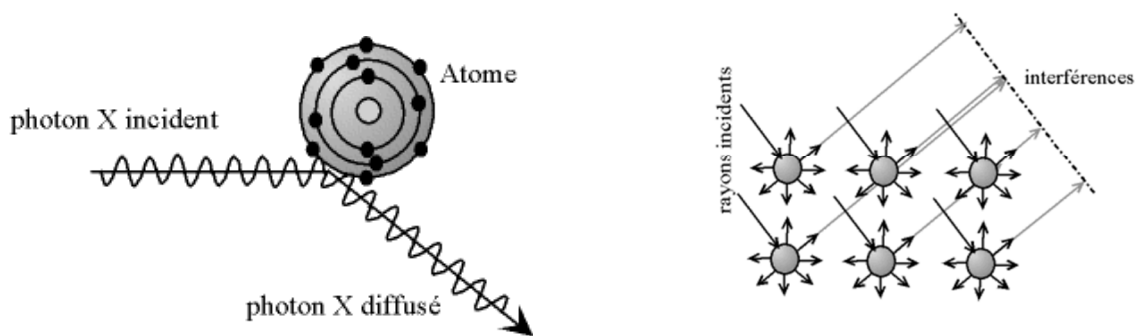


Figure II.1 : Représentation schématique (a) du mécanisme de diffusion du rayonnement X incident (b) ainsi que des interférences entre les ondes diffusées à l'origine du phénomène de diffraction.

Dans le cadre d'une interprétation purement géométrique, les conditions de diffraction peuvent être décrites par la loi de Bragg (II.1) présentée sur la

Figure II.2.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (II.1)$$

Le paramètre  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du rayonnement utilisé,  $d_{hkl}$  à la distance interréticulaire entre une même famille de plans (hkl) du cristal et  $\theta$  l'angle de Bragg.

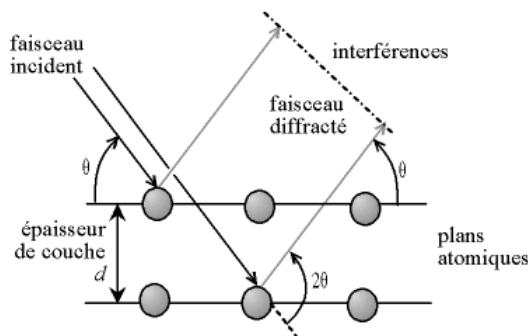


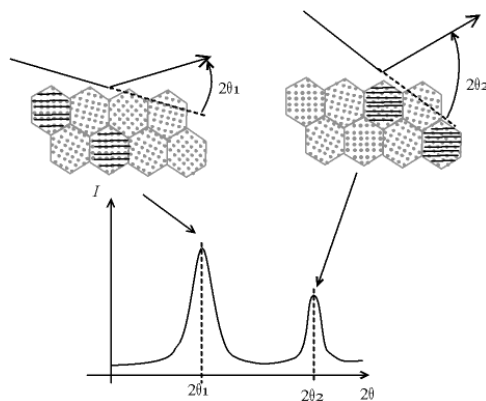
Figure II.2 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

En effet, W. L. Bragg expliqua la diffraction des rayons X en considérant un cristal comme composé de plans réticulaires parallèles semi-réfléchissants caractérisés par leurs indices de Miller ( $hkl$ ) et séparés d'une distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté sur le diagramme de diffraction étaient, d'une part, que les rayons X devaient être réfléchis comme par un miroir par les ions ou atomes de chaque plan, et d'autre part, que les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive. La différence de marche entre deux rayons est égale à  $2d_{hkl}\sin\theta$  où  $\theta$  est l'angle d'incidence mesuré de manière conventionnelle, à partir du plan de réflexion plutôt qu'à partir de la normale à ce plan comme c'est le cas en optique classique. Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de marche doit être un multiple de la longueur d'onde ( $n\lambda$ ).

### II.1.1.1.2. Diagramme de diffraction de poudre

Les principes généraux de la diffraction des rayons X ont été établis dans le cas de la diffraction par un monocristal. Cette situation a ainsi permis, en particulier, de décrire la structure des cristaux. Cependant, la majorité des études sont en réalité réalisées sur des échantillons polycristallins, plus communément appelé « poudre », composés d'un grand nombre de cristaux élémentaires de très petite taille (de l'ordre du micron) orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Ainsi, pour une incidence donnée, seules les cristallites dont les plans ( $hkl$ ) correspondant à l'angle de déviation  $2\theta$  seront en conditions de diffraction de Bragg (Figure II.3).

Pour qu'un diagramme de diffraction, enregistré en mode réflexion, soit caractéristique des phases en présence et d'aucun autre paramètre, il faut donc que toutes les orientations cristallines soient représentées, et que les grains sous le faisceau soient suffisamment nombreux pour avoir une statistique suffisante.



**Figure II.3 : Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence et d'une détection symétriques (diffractomètre en mode Bragg-Brentano).** Les plans ( $hkl$ ) en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs.

Dans le cas idéal de l'analyse d'un matériau polycristallin, les faisceaux diffractés par l'échantillon se présentent sous la forme de cônes de diffraction dont les rayons sont proportionnels à la  $d_{hkl}$  de la famille de plan considérée. Ainsi, chaque famille de plans en condition de Bragg mènera à la formation de son propre cône de diffraction formant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident (Figure II.4).

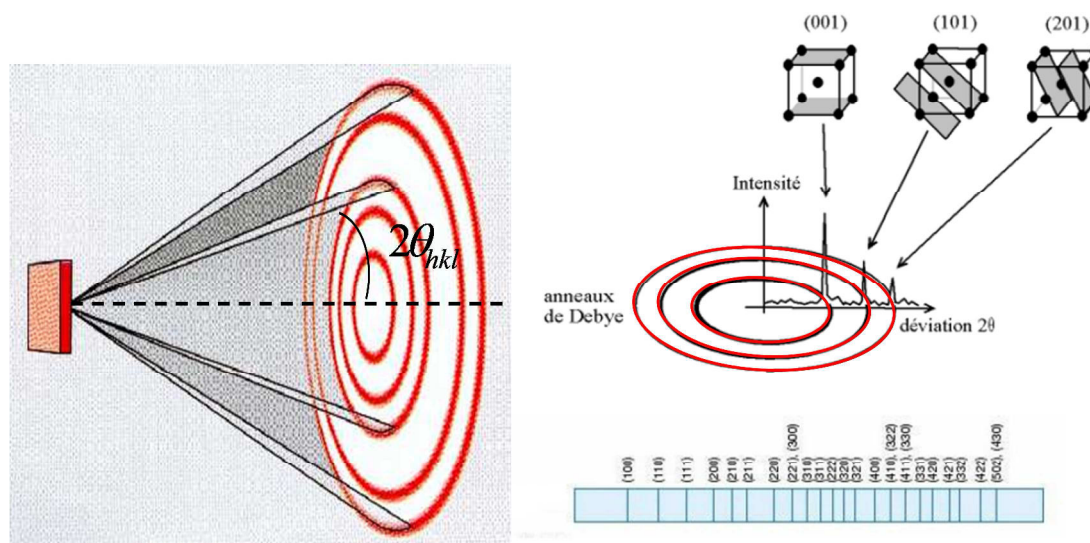


Figure II.4 : Représentation schématique (a) des cônes de diffraction formés par les faisceaux diffractés par l'échantillon et ainsi (b) de la relation directe entre les familles de plans (hkl) en position de diffraction et la position  $2\theta$  du pic de diffraction associé.

Lorsque l'orientation des cristallites constituant l'échantillon polycristallin n'est plus aléatoire on parle alors d'orientation préférentielle (texture). Comme le montre la Figure II.5, ces anisotropies de distribution de l'orientation des cristallites provoquent des variations d'intensité voire même des extinctions au sein des cônes de diffraction.

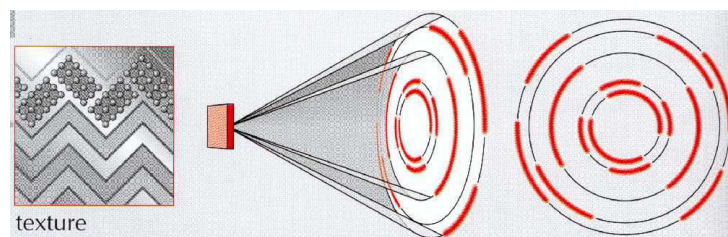


Figure II.5 : Visualisation d'une orientation préférentielle sur les cônes de diffraction.

L'analyse de l'intensité et de la distribution angulaire du faisceau diffracté permet de caractériser la nature et la structure du matériau étudié (identification des phases en présence, analyses structurale et microstructurale). Les caractéristiques principales d'un diagramme de diffraction de poudre sont constituées de :

- la position des raies de diffraction liée à la maille élémentaire du cristal ;
- l'intensité des raies de diffraction qui est significative de la structure interne de la maille ;
- le profil des raies de diffraction qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques microstructurales de la poudre à étudier ;
- le fond continu.

Notons que lorsque l'on étudie une phase inconnue, la détermination du système cristallin est la première étape indispensable. En effet, il est nécessaire de connaître la structure de la maille cristalline ainsi que ses dimensions, avant de pouvoir déterminer la position des atomes à l'intérieur de cette maille.

### II.1.1.1.2.1. Position des raies de diffraction

La position des raies de diffraction informe sur le système cristallin ainsi que sur les paramètres structuraux des structures cristallines existantes dans le matériau analysé. En effet, la relation de Bragg (1) présentée précédemment permet de relier l'angle de diffraction  $2\theta$  d'une famille de plan (hkl) à la distance interréticulaire entre deux plans successifs de cette même famille  $d_{hkl}$ . Or, comme le montre l'équation générale (II.2), l'expression mathématique de cette distance interréticulaire est directement liée aux paramètres de maille  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  associés à chacun des 7 systèmes cristallins existants : triclinique ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ), monoclinique ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ), orthorhombique ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), quadratique ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), hexagonale ( $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ ), rhomboédrique ( $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ), cubique ( $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

$$\left\| \vec{N}_{hkl}^* \right\|^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + 2kl \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* + 2lh \vec{c}^* \cdot \vec{a}^* = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (II.2)$$

Avec  $a^*, b^*$  et  $c^*$ , vecteurs du réseau réciproque.

### II.1.1.1.2.2. Intensité des raies de diffraction des rayons X

#### II.1.1.1.2.2.1. Cinématique : expression générale de l'intensité des raies de diffraction

L'intensité des raies de diffraction contient les informations permettant d'accéder à l'arrangement structural (position des atomes dans la maille). Dans le cadre d'une étude par réflexion (montage Bragg-Brentano), utilisé durant les travaux de thèse, l'expression de l'intensité diffractée est la suivante (II.3) :

$$I_{(h,k,l)} = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_{(h,k,l)}}{V_c^2} \text{Lp} \left| F_{(h,k,l)} \right|^2 \quad (II.3)$$

Où :

- $I_0$  intensité du faisceau incident ;
- $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement utilisé ;
- $l_s$  hauteur de la fente du détecteur ;
- $R$  distance échantillon-détecteur ;
- $\mu$  coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon. Le taux d'absorption est directement lié à la forme des cristallites, au contenu de la maille et au rayonnement ;
- $e$  charge de l'électron ;
- $m_e$  masse de l'électron ;
- $c$  célérité de la lumière ;

$J_{(h,k,l)}$  multiplicité de la réflexion h. Ce facteur correspond aux familles de plans présentant les mêmes distances inter réticulaires. Ainsi ce facteur tient compte des permutations liées aux symétries du cristal ;

$V_c$  volume de la maille unitaire ;

$L_p$  facteur de Lorentz-polarisation ;

$F_{(hkl)}$  facteur de structure.

#### II.1.1.1.2.2.2. Facteur de structure $F_{(hkl)}$ : description de la nature et de la position des atomes dans la maille

L'amplitude de l'onde diffusée par le cristal est décrite par le facteur de structure qui correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique. Comme le montre l'équation (II.4), ce facteur dépend de la position relative des atomes ( $\vec{h} \cdot \vec{x}_i$ ) dans la maille et de leur nature caractérisée par le facteur de diffusion atomique  $f_i$ . Notons que  $f_i$ , facteur de diffusion de l'atome i de coordonnées  $\vec{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$ , tient compte des interactions entre les rayons X incidents et le nuage électronique de l'atome diffusant. Le facteur  $T_i$ , correspondant au facteur de Debye-Waller (II.5).

$$F_{(h,k,l)} = \sum_i f_i T_i \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}_i) \quad (II.4)$$

#### II.1.1.1.2.2.3. Fonction de Debye-Waller

Le facteur de Debye-Waller  $T_i$  tient compte de l'influence de la température sur les déplacements atomiques à travers le paramètre  $B_i$ . Ce facteur permet, d'une part, une correction d'origine cinétique liée aux vibrations de l'atome dans son site cristallographique (mouvement Brownien du système), et d'autre part, la prise en compte du désordre statique engendrant un relâchement de périodicité dans le cristal.

$$T_i = \exp\left(-B_i \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right) \quad (II.5)$$

#### II.1.1.1.2.2.4. Facteur de Lorentz-Polarisation

Le facteur de Lorentz  $L$  permet de tenir compte de la différence de temps mis par les nœuds du réseau réciproque pour traverser la sphère d'Ewald en fonction de leur éloignement par rapport à l'origine. Le facteur de polarisation  $p$  permet quant à lui de prendre en compte une éventuelle polarisation du faisceau de rayons X lors de sa diffraction sur une famille de plans (hkl).

#### II.1.1.1.2.2.5. Orientation préférentielle

Nous avons vu précédemment que l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites dans le matériau menait à la formation de cônes de diffraction discontinus. Il en résulte ainsi une influence directe sur l'intensité des pics de diffraction présentés sur le diagramme de diffraction pouvant introduire de réelles difficultés dans la plupart des analyses quantitatives. En effet, les pics de diffraction peuvent être amplifiés voire totalement éteints si certaines orientations ne sont pas

représentées par au moins une cristallite. Lorsqu'il y a une orientation préférentielle, un terme multiplicateur  $O_h$ , correspondant à la densité de pôles au vecteur de diffusion considéré, est alors introduit dans l'expression de l'intensité diffractée (II.3). Ce facteur peut en quelque sorte être considéré comme un terme de multiplicité généralisé.

#### II.1.1.1.2.3. Fond continu

Le fond continu a des composantes provenant de l'échantillon mais également de l'instrumentation. Le fond continu instrumental peut provenir du rayonnement utilisé, du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon ou bien du détecteur lui-même. Les principaux effets responsables de la contribution de l'échantillon au fond continu sont dus à l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon tels la diffusion Compton, la fluorescence X ou encore aux particularités structurales du solide.

Le fond continu est souvent ignoré dans la plupart des analyses de diffraction X. L'analyse du fond continu dans un diagramme de diffraction X peut cependant donner des informations sur la qualité de la cristallisation de l'échantillon. La structure locale peut également être obtenue via l'extraction et l'étude de la contribution diffusée et cohérente (analyse PDF : Pair Distribution Function).

#### II.1.1.1.2.4. Profil des raies de diffraction

Les paramètres de forme des raies décrivent la fonction du profil de diffraction  $\Omega(2\theta)$ , c'est-à-dire la distribution d'intensité autour de la position de diffraction  $2\theta$ . Le profil des raies a différentes origines tant au niveau de l'échantillon, que du diffractomètre. La dépendance angulaire du profil (II.6) résulte de la convolution d'effets dus à l'instrumentation  $g(2\theta)$  et au matériau étudié  $f(2\theta)$  :

$$\Omega(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) \quad (II.6)$$

##### II.1.1.1.2.4.1. Modélisation des pics : identification et quantification des phases cristallines

Afin d'appréhender les difficultés liées aux contributions instrumentale et échantillon, le profil de raie utilisé pour l'affinement structural est une Pseudo-Voigt correspondant à la somme pondérée d'une lorentzienne et d'une gaussienne (7) (**Figure II.6**).

$$\Omega(2\theta) = \eta L_{(2\theta,H)} + (1 - \eta)G_{(2\theta,H)} \quad (II.7)$$

$\eta$  est le paramètre de « mélange » définissant la forme du pic entre les limites gaussienne ( $\eta=0$ ) et lorentzienne ( $\eta=1$ ).

Les fonctions  $G$ (II.8) et  $L$  (II.9) sont décrites par les expressions suivantes :

$$G(2\theta, H) = \frac{2}{H} \left[ \frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right) \quad (II.8)$$

$$L(2\theta, H) = \frac{2}{\pi H} \left[ 1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1} \quad (II.10)$$

H correspond à la fonction de Caglioti (II.10). C'est une représentation simple de l'élargissement des pics de diffraction avec les  $2\theta$  croissants. Son utilisation est limitée par l'ampleur des élargissements et le chevauchement de raies. Cependant, la fonction est suffisante dans le cadre d'une analyse essentiellement structurale où peu de phases coexistent.

$$H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (II.10)$$

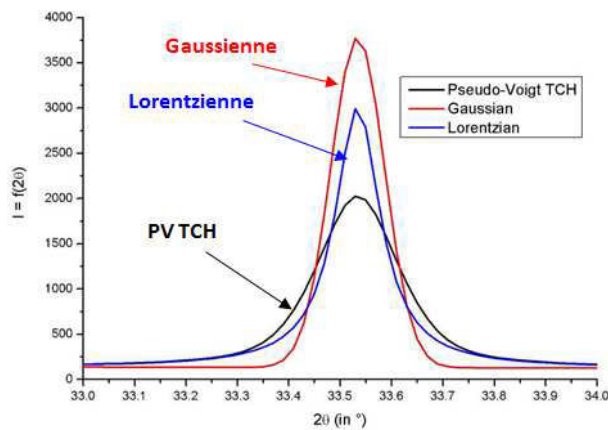


Figure II.6 : Représentation des composantes Gaussiennes et Lorentziennes permettant la description du profil de raie de diffraction. Un exemple de contribution de ces composantes dans la fonction de profil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, utilisée dans le logiciel FullProf lors d'analyses microstructurales est également présenté.

#### II.1.1.1.2.4.2. Analyses microstructurales : microdéformations et tailles de cristallites

Une étude du profil de raie peut apporter une information complémentaire à l'analyse structurale de l'échantillon. En effet, les caractéristiques physiques des échantillons, que sont la taille finie des domaines de diffraction et la déformation de la périodicité du cristal, entraînent un élargissement des raies de diffraction. La taille des cristallites représente les dimensions de la cristallite moyenne (moyenne de l'ensemble des cristallites diffractantes). Une cristallite est un volume diffractant de manière cohérente c'est-à-dire que le réseau cristallin est le même sur l'ensemble du volume de la cristallite (Figure II.7) et s'apparente donc à un domaine monocristallin. Quant à la microdéformation, il s'agit d'une mesure de variation relative de la dimension de la maille cristalline autour d'une valeur moyenne (Figure II.8).

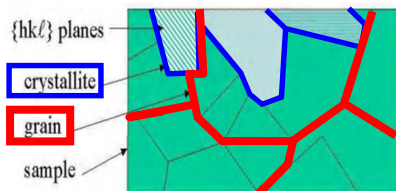


Figure II.7 : Schéma d'une cristallite.

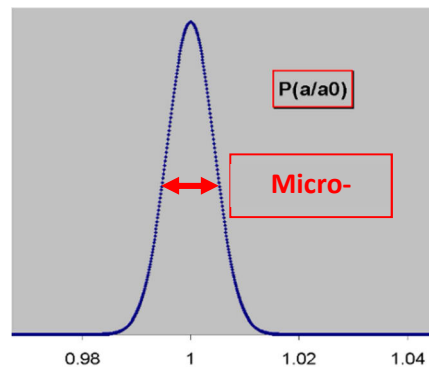


Figure II.8 : Illustration microdéformation.



L'élargissement des raies de diffraction dû à la "taille apparente" ( $D_{hkl}$ ) (II.11) et à la "déformation apparente" ( $\eta_{hkl}$ ) (II.12) est donné par les deux relations suivantes [STO 44] :

$$\text{Loi de Scherrer} \rightarrow \beta_{hkl}^{Size} = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.11})$$

$$\beta_{hkl}^{Strain} = \eta_{hkl} \cdot \tan \theta \quad (\text{II.12})$$

où  $\beta_{hkl}^{Size}$  et  $\beta_{hkl}^{Strain}$  sont les largeurs intégrales de la raie ( $hkl$ ) relatives à chaque effet,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle de diffraction. Du fait du comportement différent en  $(1/\cos\theta)$  pour la taille et en  $(\tan\theta)$  pour la déformation, les contributions induites par les effets de taille et de déformation peuvent être distingués.

Afin d'étudier les effets de taille et de déformation, il est nécessaire d'isoler l'élargissement des raies de diffraction dû à l'instrumentation (diffractomètre). L'enregistrement d'un diagramme de poudre d'un matériau étalon (parfaitement cristallisé ou dont la contribution échantillon est connue) tel que le LaB<sub>6</sub> doit ainsi être réalisé au préalable afin d'extraire la contribution instrumentale.

Une fois cet élargissement instrumental isolé, il convient d'ajuster l'élargissement « échantillon » des raies de diffraction en utilisant des modèles tridimensionnels de taille et de microdéformation. Deux logiciels d'affinements microstructuraux Rietveld ont été utilisés dans le cadre de la thèse : FullProf et Maud. Ces deux logiciels utilisent un modèle de développement en harmoniques sphériques pour la détermination de la taille des cristallites [JAR 93] et un modèle quadratique de Stephens [STE 99] pour l'étude des microdéformations. Cependant, ils considèrent deux approches de simulation du profil de raie différentes. En effet, FullProf utilise la fonction Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [THO 87]. Cette fonction est composée d'une partie Gaussienne et d'une partie Lorentzienne dont les élargissements propres pondérés à la largeur totale du pic (Figure II.6) par la relation suivante (II.13) :

$$H^5 = H_G^5 + 2,69269 H_G^4 H_L + 2,42843 H_G^3 H_L^2 + 4,47163 H_G^2 H_L^3 + 0,07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \quad (\text{II.13})$$

où  $H$  est la largeur totale du pic de la TCH ;  $H_G$  la largeur Gaussienne ; et  $H_L$  la largeur Lorentzienne.

Les effets de taille et de microdéformation [SNY 99] sont estimés par des termes jouant sur les largeurs des fonctions Gaussiennes ( $H_G$ ) et Lorentziennes ( $H_L$ ). Les largeurs des contributions Gaussiennes (II.14) et Lorentziennes (II.15) sont données par les expressions suivantes :

$$H_G^2 = \left[ U_{inst} + U_{St} + (1 - \xi)^2 D_{St}^2 \right] \cdot \tan^2 \theta + V_{inst} \cdot \tan \theta + W_{inst} + \frac{I_{S_z}}{\cos^2 \theta} \quad (\text{II.14})$$

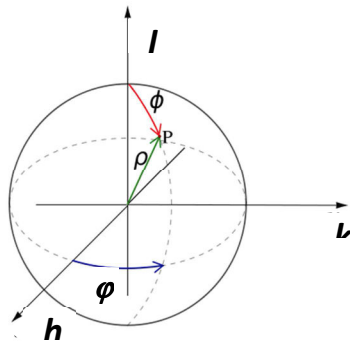
$$H_L = \left( X_{inst} + X_{St} + \xi \cdot D_{St}^2 \right) \cdot \tan \theta + \frac{Y_{inst} + Y_{S_z} + F_{S_z}}{\cos \theta} \quad (\text{II.15})$$

Les paramètres  $U_{inst}$ ,  $V_{inst}$ ,  $W_{inst}$ ,  $X_{inst}$  et  $Y_{inst}$  définissent la résolution due à l'instrumentation. Ces paramètres sont déterminés à partir d'un diagramme d'un composé étalon.  $\xi$  est un paramètre qui permet d'ajuster la distribution des déformations entre le profil Gaussien ( $\xi=0$ ) et un profil Lorentzien ( $\xi=1$ ). Dans le cadre des affinements réalisés durant la thèse,  $\xi=0$  implique que les microdéformations contribuent à l'élargissement gaussien.

Enfin, les paramètres avec comme indice "Sz" concernent les effets de taille et ceux avec l'indice "St", les effets de déformation.  $l_{Sz}$  et  $Y_{Sz}$  prennent en compte les effets de taille isotropes,  $F_{Sz}$  (II.16) est utilisé pour des effets de taille anisotropes et il consiste en un développement en harmoniques sphériques [KAR 81][JAR 93] :

$$F_{Sz} = \frac{180\lambda}{\pi} \sum_{l,m} C_{l,m} Y_{l,m}(\phi_Q, \varphi_Q) \quad (II.16)$$

où  $\phi$  et  $\varphi$  sont les coordonnées sphériques d'un point dans l'espace de la maille (Figure II.9),  $Y_{l,m}$  sont les fonctions harmoniques sphériques permettant la représentation tridimensionnelle.  $C_{l,m}$  sont des coefficients ajustables attribués aux  $Y_{l,m}$ .



Avec :

$$\cos \phi = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\tan \varphi = \frac{k}{h}$$

Figure II.9 : Coordonnées sphériques dans la base du réseau réciproque (h,k,l).

$U_{St}$  et  $X_{St}$  correspondent aux effets de déformation isotrope de la maille cristalline.  $D_{St}$  (II.17) prend en compte les effets de déformation anisotropes. Il a pour expression :

$$D_{St}^2 = \langle d(h,k,l) \rangle^4 \sum_{H+K+L=4} \overline{S_{HKL}} h^H k^K l^L \quad (II.17)$$

$\overline{S_{HKL}}$  sont les paramètres d'anisotropie ajustables (définis pour avoir des valeurs proches de l'unité),  $\langle d(h,k,l) \rangle$  étant la distance réticulaire moyenne de la réflexion (h,k,l).

Les fonctions anisotropes  $F_{Sz}$  et  $D_{St}$  doivent respecter la symétrie du groupe d'espace du cristal étudié, c'est-à-dire que pour une maille cubique, ces fonctions doivent respecter les opérations de symétrie cubiques (axe d'ordre 3, opération d'ordre 2,...).

Au contraire, le logiciel Maud utilise le modèle de Popa [POP 98] qui considère que les microdéformations sont uniquement représentées dans l'élargissement Gaussien et que la taille des cristallites se situe dans la contribution Lorentzienne.

### II.1.1.1.3. Analyse Rietveld

#### II.1.1.1.3.1. Principe

L'affinement Rietveld est actuellement considéré comme la procédure d'analyse de diagrammes de diffraction des rayons X par les poudres la plus efficace lorsque l'on connaît approximativement la structure cristalline de l'échantillon. Cette méthode est principalement appliquée à l'affinement des paramètres structuraux et la quantification des phases cristallines en présence.

La méthode d'affinement Rietveld, basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction, utilise une technique de minimisation de type moindre carré permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental.

L'intensité est ensuite calculée, en tout point  $i$ , à partir de l'équation (II.18) :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} * L_{p\Phi k} * O_{\Phi k} * M * |F_{\Phi k}|^2 * \Omega_{i\Phi k} \quad (II.18)$$

Où  $Y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$ ;

$S_{\Phi}$  est le facteur d'échelle pour la phase  $\Phi$  ;

$j_k$  est le facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion ;

$L_{p\Phi k}$  est le facteur de Lorentz-Polarisation ;

$O_{\Phi k}$  est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle ;

$M$  est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro absorption ;

$|F_{\Phi k}|$  est le facteur de structure ;

$\Omega_{i\Phi k}$  décrit la fonction de profil des pics appelée Pseudo-Voigt ; l'expression dépend de l'étude réalisée.

Afin de rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement entre l'intensité observée expérimentalement  $Y_i$  et l'intensité calculée  $Y_{ci}$ , différents facteurs de fiabilité sont calculés :

- Les facteurs de profil  $R_p$  (II.19) et de profil pondéré  $R_{wp}$  (II.20) concernent l'affinement de l'intensité en chaque point du diagramme de diffraction.

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \quad (II.19)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.20)$$

- Le facteur  $R_{\text{Bragg}}$  (II.21) permet quant à lui d'estimer la qualité du modèle structural en isolant, un à un, les  $k$  pics de diffraction.

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_k |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_k Y_i} \quad (\text{II.21})$$

- Le résidu  $\chi^2$  « goodness of fit » qui devrait en principe tendre vers 1 pour un affinement « parfait ».
- La déviance.
- Le contrôle à l'œil humain.

Dans le cadre de la thèse, l'ensemble de ces facteurs a été considéré. Cependant, une attention particulière a été portée sur le résidu ainsi que sur le facteur  $R_{\text{Bragg}}$ .

### II.1.1.1.3.2. Application de la méthode à l'étude du plutonium pur et de ses alliages

#### II.1.1.1.3.2.1. Données d'entrée

L'ensemble des informations relatives aux structures cristallographiques observées dans chacune de nos études sur plutonium [ZAC 55][ZAC 57][ZAC 63] est listé ci-dessous (Tableau II.3). Ces valeurs ont été utilisées dans le cadre des affinements Rietveld.

<i>Structures cristallographiques</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>Positions atomiques de l'unité asymétrique</i>	<i>Paramètres de maille</i>
<b>Phase <math>\alpha</math></b> Monoclinique	P2 <sub>1</sub> /m	Pu <sub>1</sub> (0,345 ; 0,25 ; 0,162)	a = 6,1834 Å b = 4,824 Å c = 10,973 Å $\beta = 101,80^\circ$ <b>à 18°C</b>
		Pu <sub>2</sub> (0,767 ; 0,25 ; 0,168)	
		Pu <sub>3</sub> (0,128 ; 0,25 ; 0,340)	
		Pu <sub>4</sub> (0,657 ; 0,25 ; 0,457)	
		Pu <sub>5</sub> (0,025 ; 0,25 ; 0,618)	
		Pu <sub>6</sub> (0,473 ; 0,25 ; 0,653)	
		Pu <sub>7</sub> (0,328 ; 0,25 ; 0,926)	
		Pu <sub>8</sub> (0,869 ; 0,25 ; 0,894)	
<b>Phase <math>\beta</math></b> Monoclinique centrée	I2 <sub>1</sub> /m	Pu <sub>1</sub> (0 ; 0 ; 0)	a = 9,284 Å b = 10,463 Å c = 7,859 Å $\beta = 92,13^\circ$ <b>à 190°C</b>
		Pu <sub>2</sub> (0,146 ; 0 ; 0,387)	
		Pu <sub>3</sub> (0,337 ; 0 ; 0,082)	
		Pu <sub>4</sub> (0,434 ; 0 ; 0,672)	
		Pu <sub>5</sub> (0,500 ; 0,220 ; 0)	
		Pu <sub>6</sub> (0,145 ; 0,268 ; 0,108)	
		Pu <sub>7</sub> (0,167 ; 0,150 ; 0,753)	

			a = 3,159 Å
<b>Phase <math>\gamma</math></b>			b = 5,768 Å
Orthorhombique faces centrées	Fddd	Pu (0,125 ; 0,125 ; 0,125)	c = 10,162 Å
			à 235°C
<b>Phase <math>\delta</math></b>			a = 4,636 Å
Cubique faces centrées	Fm3m	Pu (0 ; 0 ; 0)	à 420°C

Tableau II.3 : Structures cristallographiques des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  du plutonium pur.

### II.1.1.1.3.2.2. Différentes étapes de l'affinement

Les paramètres affinés dans le cadre des analyses structurales et microstructurales visant à étudier les changements de phases dans l'alliage PuGa 1at.% sont respectivement les suivants :

- le facteur d'échelle  $S_{\Phi}$  ;
- le décentrage ;
- le bruit de fond ;
- les paramètres de maille des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  ;
- l'élargissement instrumental et échantillon :  $U, V, W$  de la fonction de Caglioti ;
- la sensibilité à la température :  $B$  (facteur de Debye-Waller).

**Remarque :** l'élargissement instrumental déterminé à partir du matériau étalon  $LaB_6$  (considéré parfaitement cristallisé) ainsi que les positions atomiques ont été fixés.

La Figure II.10 présente un exemple d'affinement obtenu à partir de la méthode Rietveld où apparaissent :

- le diagramme de diffraction expérimental (rouge) ;
- le diagramme de diffraction affiné (noir) avec les contributions de la phase  $\delta$  en vert et de la phase  $\alpha'$  en marron ;
- le résidu correspondant à l'écart entre les deux précédents diagrammes (bleu).

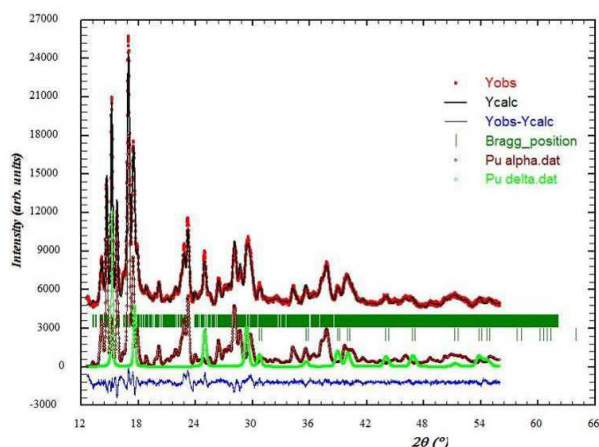


Figure II.10 : Exemple d'affinement Rietveld d'un alliage de PuGa 1at.% suite à une transformation martensitique isotherme  $\delta \rightarrow \alpha'$  à  $-100^\circ\text{C}$ .

### II.1.1.1.3.3. Détermination des taux de phases

Cette application est basée sur le fait que l'intensité diffractée par une phase cristalline est proportionnelle à la quantité de matière irradiée. Comme cette mesure est non destructive, la diffraction de poudre apparaît comme un outil analytique idéal et, de fait, est largement utilisée.

Le facteur d'échelle (II.22) de chaque phase est donné par le produit :

$$S_{\phi} = C' \cdot \left( \frac{V}{\mu \cdot V_c^2} \right)_{\phi} \quad (II.22)$$

Où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon multiphasé,  $V$  et  $V_c$  sont respectivement la fraction volumique et le volume de maille de la phase  $\phi$ . Le terme multiplicateur  $C$  ne contient que des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases cristallines contribuant au diagramme de diffraction. L'expression (II.22) ci-dessus peut être facilement transformée de façon à faire apparaître la fraction massique de la phase  $\phi$  (II.23).

$$S_{\phi} = C' \cdot \frac{1}{(\mu / \rho)} \cdot \left( \frac{W}{\rho \cdot V_c^2} \right)_{\phi} \quad (II.23)$$

Où  $W$  est la fraction massique de la phase  $\phi$  et  $\mu / \rho$  est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon défini par (II.24) :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{\phi=1}^N \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_{\phi} \cdot W_{\phi} \quad (II.24)$$

La fraction massique  $W_{\phi}$  (II.25) est donc proportionnelle à  $S_{\phi} \cdot (\rho \cdot V_c^2)_{\phi}$ . En contraignant la somme des fractions massiques  $W_{\phi}$  des phases présentes dans l'échantillon à l'unité et en faisant apparaître  $(ZM)_{\phi} = (\rho \cdot V_c)_{\phi}$ , avec  $Z_{\phi}$  le nombre d'unités de formule par maille et  $M$  la masse d'unité de formule, on obtient :

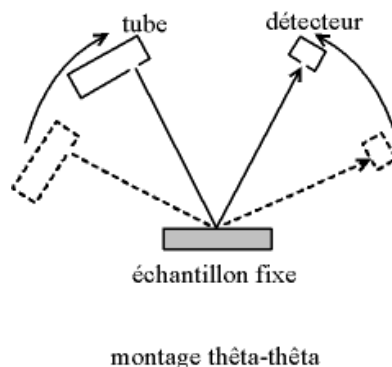
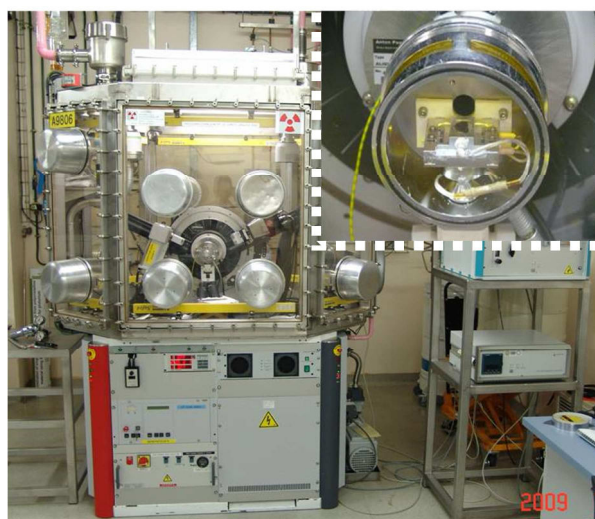
$$W_{\phi} = \frac{S_{\phi} \cdot (ZMV_c)_{\phi}}{\sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \cdot (ZMV_c)_{\phi}} \quad (II.25)$$

Remarque : Une incertitude d'environ 5% sur la détermination du taux de phase peut être introduite.

### II.1.1.1.4. Dispositifs expérimentaux

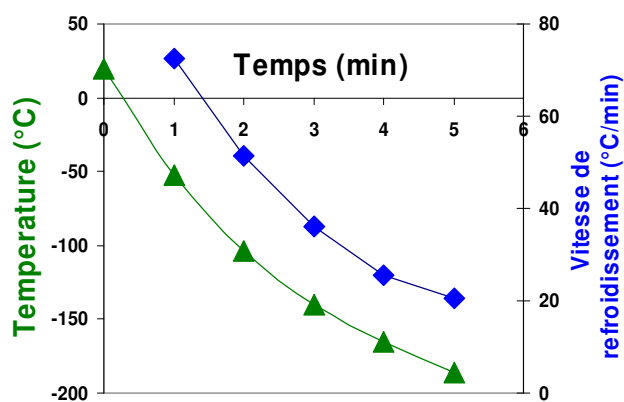
#### II.1.1.1.4.1. Analyse DRX In Situ en température

Afin de réaliser l'ensemble des analyses structurales et microstructurales *In Situ* sur matière nucléaire, un dispositif de diffraction des rayons X en réflexion de type Bragg-Brentano  $\theta/\theta$  BRUKER AXS D8 Advance, couplé à une chambre en température TTK 450 Anton Paar, a été placé en Boîte à Gants (Figure II.11).



**Figure II.11 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X en réflexion de type Bragg-Brentano  $\theta/\theta$  développé au CEA Valduc.** Ce diffractomètre placé en boîte à gants permet l'étude en température de matière nucléaire telle que les alliages de plutonium.

Ce dispositif a été développé de sorte à réunir l'ensemble des conditions de sûreté et de sécurité requises pour l'analyse d'alliages de plutonium en température. Ce diffractomètre utilise une source en molybdène de 17,48 keV d'énergie. Afin d'améliorer le comptage, un détecteur PSD Vantec de haute sensibilité intégrant un filtre en zirconium de 12  $\mu\text{m}$  a été utilisé (filtre du rayonnement  $K_{\beta}$  du Mo). Un bloc chauffant/refroidissant placé à l'intérieur de la chambre permet de travailler sur une plage de température de  $-193^{\circ}\text{C}$  à  $450^{\circ}\text{C}$ . Ce bloc est refroidi par un circuit d'azote liquide et est chauffé par une résistance. Le porte échantillon en cuivre chromé, positionné sur le bloc chauffant/refroidissant, permet une grande conductivité thermique et une haute résistance à la corrosion. La conductivité thermique est assurée en appliquant une pâte spécifique sur le porte échantillon. La température est régulée par un thermocouple, qui est inséré à la surface du porte-échantillon, pour une grande précision de mesure et un contrôle de la température de travail. Les vitesses de refroidissement permettant d'atteindre le plus rapidement possible les différentes températures de maintiens isothermes souhaitées sont présentées sur la Figure II.12.



**Figure II.12 : Vitesse et temps de refroidissement du diffractomètre pour atteindre les différentes températures de maintiens isothermes.**

#### II.1.1.1.4.2. Analyse DRX In Situ en température et sous contraintes

L'influence d'une contrainte externe sur la transformation martensitique ( $\Delta M_s$ , cinétiques morphologies) dans l'alliage PuGa 1at.% a également été étudiée. Pour cela, deux porte-échantillons répondant aux contraintes géométriques d'analyse et de positionnement de l'échantillon au sein de la chambre en température du diffractomètre ont été développés dans le cadre de la thèse. L'ensemble des essais réalisés nécessite un environnement contrôlé. Ces porte-échantillons permettent l'application de sollicitations mécaniques de flexion et de compression uniaxiale. Le design de ces porte-échantillons a été élaboré afin d'assurer, d'une part, une répartition des forces favorables à leur résistance mécanique et d'autre part, une maximisation de l'ouverture angulaire accessible par diffraction des rayons X.

##### II.1.1.1.4.2.1. Flexion de l'échantillon

Le porte-échantillon DRX permettant la flexion d'un échantillon est composé de 4 parties métalliques dont les fonctions sont décrites ci après (Figure II.13) ;

- ② pièce filetée se vissant sur le support ③ ;
- ③ support dans lequel vient se placer l'échantillon ⑥ ;
- ④ gabarit avec rayon de courbure spécifique à la contrainte en flexion que l'on veut appliquer ;
- ⑤ outil nécessaire au serrage de la pièce ② ;
- ⑥ échantillon.

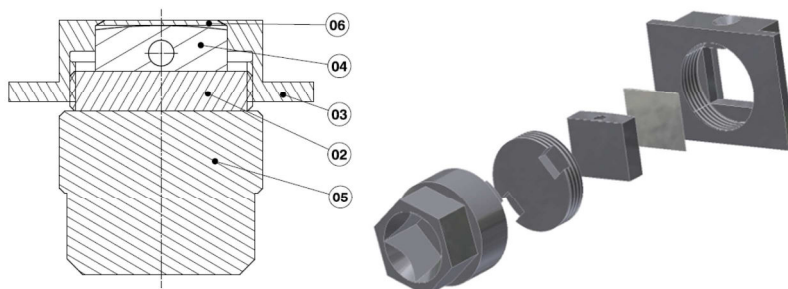


Figure II.13 : Porte échantillon DRX permettant la mise en flexion d'un échantillon.

L'échantillon 6 à caractériser (préalablement chanfreiné à partir de la rampe de ponçage) est placé avec un stylo ventouse dans la fenêtre du porte-échantillon 3. Il vient ensuite se loger sur le gabarit courbé 4 qui permettra d'appliquer l'effort de flexion souhaité. Une clé dynamométrique a été connectée à l'outil 5 afin d'appliquer le couple de serrage permettant de plaquer parfaitement l'échantillon sur son gabarit.

Un matériau fléchi par plaquage contre un galbe sur toute sa surface inférieure présente la particularité de subir une contrainte à sa surface supérieure assimilable à une traction (Annexe IB). Les correspondances entre les rayons de courbures des gabarits utilisés dans le cadre de ces travaux et les contraintes de traction induites en surface de l'échantillon sont listées dans le Tableau II.4. Leur détermination a été réalisée à partir de la formule de Kellerman et Klein présentée en Annexe IA.



	Rayon de courbure (RC) du gabarit (mm)	Epaisseur moyenne de l'échantillon (mm)	Contrainte de traction associée au RC (MPa)
Etudes ΔMs	325	0,41	36 ± 10
	325	0,47	41 ± 10
	250	0,48	55 ± 10
	217	0,49	65 ± 10
Etudes cinétiques	650	0,48	21 ± 10
	325	0,49	43 ± 10

Tableau II.4 : Correspondances entre les rayons de courbure utilisés et les contraintes de traction engendrées en fonction de l'épaisseur moyenne de l'échantillon. L'étalonnage de ce porte échantillon a révélé une incertitude d'environ 10 MPa sur la contrainte réellement appliquée (Annexe IC-1).

#### II.1.1.1.4.2.2. Compression uniaxiale de l'échantillon

Le porte-échantillon de compression uniaxiale est composé de plusieurs parties métalliques listées ci-dessous (Figure II.14) :

- ① vis de serrage permettant de rapprocher la partie B ④ et d'appliquer l'effort de compression uniaxiale ;
- ② échantillon ;
- ③+⑤ partie A, support dans lequel vient se placer l'échantillon ② ;
- ④ partie B appliquant l'effort de compression ;
- ⑩ vis permettant de solidariser ③ et ⑤.

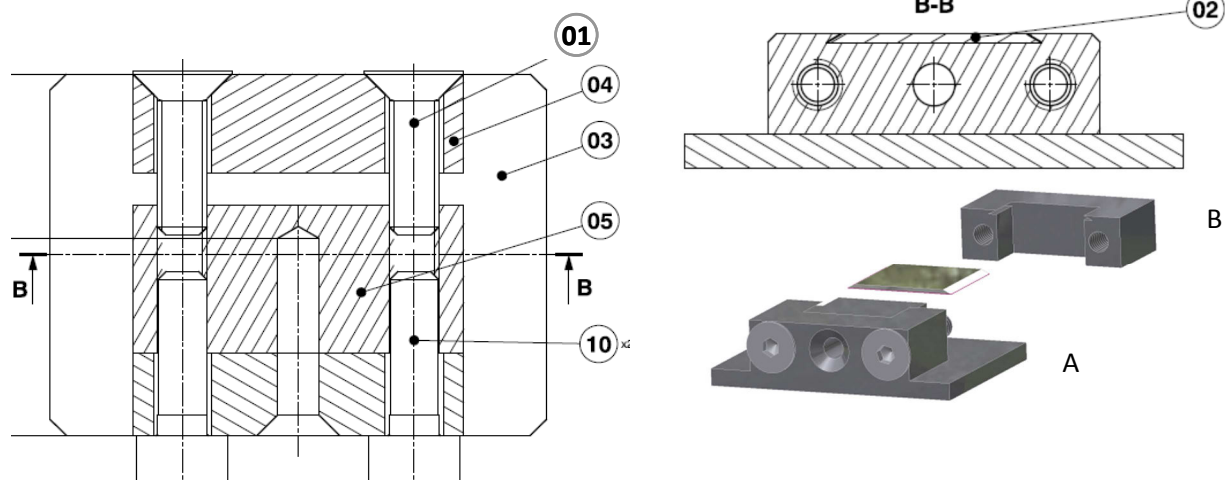


Figure II.14 : Porte échantillon DRX permettant l'application de l'effort de compression uniaxiale sur l'échantillon.

L'échantillon à caractériser est disposé avec un stylo ventouse dans le « rail » (cavité trapézoïdale) du porte-échantillon (partie A). La partie B du porte-échantillon est placée au contact de la tranche de l'échantillon. En vissant à la clé dynamométrique les vis 1, la partie B se rapproche de la partie A engendrant ainsi une compression uniaxiale de l'échantillon.

Les correspondances contrainte-couple de serrage (Tableau II.5) ont été déterminées à partir de la formule de Kellerman et Klein présentée en Annexe IA.

	Epaisseur moyenne de l'échantillon (mm)	Couple de serrage appliqué (N.m)	Contrainte de compression (MPa)
Etudes $\Delta$ Ms	0,49	0,08	18 $\pm$ 10
	0,50	0,09	20 $\pm$ 10
	0,69	0,15	24 $\pm$ 10
Etudes cinétiques	0,55	0,13	26 $\pm$ 10

**Tableau II.5 : Correspondances contrainte de compression appliquée-couple de serrage.** L'étalonnage de ce porte-échantillon a révélé une incertitude de 10 MPa sur la contrainte réellement appliquée (Annexe IC-2).

Les analyses de diffraction X de l'échantillon sous contrainte ont été réalisées de la même façon que celles effectuées sur les échantillons classiques. Aucune modification particulière du diffractomètre vis-à-vis de cette étude n'est nécessaire puisque l'effort de compression est appliqué avant la mise en place de l'ensemble sur le support de la chambre en température.

### II.1.1.2. Dilatométrie

Lorsqu'ils sont chauffés, la plupart des matériaux solides manifestent des variations dimensionnelles réversibles associées au phénomène de dilatation thermique engendré par le mouvement des atomes constituant la matière. Le comportement macroscopique des alliages PuGa 1at.% en température a ainsi été étudié à partir de cette technique. En effet, les différents changements de phases dans le plutonium pur et ses alliages sont associés à des variations de volume conséquentes (Chapitre I), notamment la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  à basse température présentant une contraction volumique de 20%. Le processus de réversion de la martensite au chauffage a également été étudié à partir de cette technique.

#### II.1.1.2.1. Principe

La dilatométrie est une technique expérimentale permettant l'étude des variations de longueur d'un échantillon. La première notion à considérer est la dilatation thermique spécifique  $\Delta_L$  (II.26) : c'est la variation relative de longueur  $\Delta_L$  du matériau considéré entre une température de référence  $T_0$  et une température T donnée.

$$\Delta L \int_{T_0}^T = \frac{\Delta L}{L} = \frac{L_T - L_{T_0}}{L_{T_0}} \quad (II.26)$$

### II.1.1.2.2. Méthodes de détermination des taux de phase

L'identification et la quantification des phases formées lors des différentes transformations peuvent également être déterminées à partir des courbes dilatométriques. Deux méthodes de détermination des taux de phases peuvent être utilisées.

#### II.1.1.2.2.1. Suivi continu de la transformation

La première méthode consiste à calculer le taux de phase formé en continu durant la transformation. Pour cela, dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer précisément la variation de volume (II.27) induite par le changement de phase à la température de référence  $T_0$ .

$$\frac{\Delta L}{L_0} \cong \frac{1}{3} \frac{\Delta V_{\varphi_i \rightarrow \varphi_f}}{V_{\varphi_i}} = \frac{1}{3} \frac{V_{at \varphi_i} - V_{at \varphi_f}}{V_{at \varphi_i}} \quad (II.27)$$

$V_{\varphi_i}$ ,  $V_{\varphi_f}$  et  $V_{at \varphi_i}$ ,  $V_{at \varphi_f}$  sont les volumes de référence et atomiques des phases initiale et finale à  $T_0$ .

Ensuite, sachant que :

$$L = L_0 + L_0 \cdot (1 - X) \cdot \int_{T_0}^T \alpha_{\varphi_i}(T) dT + L_0 \cdot X \cdot \int_{T_0}^T \alpha_{\varphi_f}(T) dT - L_0 \cdot X \cdot \frac{1}{3} \frac{\Delta V_{\varphi_i \rightarrow \varphi_f}}{V_{\varphi_i}} \quad (II.28)$$

Où :

- $L$  est la longueur de l'échantillon à la température  $T$  ;
- $L_0$  est la longueur initiale à  $T_0$  ;
- $X$  est la fraction de phase  $\alpha'$  formée ;
- $\alpha_{\varphi_i}$  et  $\alpha_{\varphi_f}$  sont les coefficients de dilatation des phases initiale et finale ;
- $\frac{\Delta V_{\varphi_i \rightarrow \varphi_f}}{V_{\varphi_i}}$  est la variation de volume calculée au changement de phase.

Il est ainsi possible de déduire l'évolution de la fraction de phase  $\varphi_f$  en fonction de la température (II.29) :

$$X(T) = \frac{\frac{\Delta L}{L_0} - \int_{T_0}^T \alpha_{\varphi_i}(T) dT}{\int_{T_0}^T \alpha_{\varphi_f}(T) dT - \frac{1}{3} \frac{\Delta V_{\varphi_i \rightarrow \varphi_f}}{V_{\varphi_i}} - \int_{T_0}^T \alpha_{\varphi_i}(T) dT} \quad (II.29)$$

Où :

- $\Delta L/L_0$  sont les données obtenues par les expériences de dilatométrie ;
- $\alpha_{\varphi_i}$  et  $\alpha_{\varphi_f}$  sont les coefficients de dilatation des phases initiale et finale ;
- $\frac{\Delta V_{\varphi_i \rightarrow \varphi_f}}{V_{\varphi_i}}$  est la variation de volume calculée au changement de phase.

Notons que l'équation (II.29) nécessite de connaître les coefficients de dilatation de chacune des phases à quantifier par dilatométrie. La dilatométrie permet de mesurer le coefficient de dilatation  $\alpha$  d'un matériau qui correspond à la pente de la courbe dilatation en fonction de la température. En général le coefficient de dilatation d'une substance peut être mis sous la forme d'une expression polynomiale de la température telle que  $\alpha = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots$  avec A, B, C, D constantes positives ou négatives qui peuvent être déterminées expérimentalement. Notons que si les coefficients de dilatation de chaque phase ne peuvent être mesurés séparément, ils peuvent néanmoins être déduits des paramètres de maille de chaque phase grâce à la diffraction des rayons X.

#### II.1.1.2.2.2. Analyse en fin de transformation des hauteurs de sauts

Contrairement à la précédente, cette méthode consiste à déterminer le taux de phase formé à la fin de la transformation à partir des hauteurs de sauts observés sur la courbe dilatométrique. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de s'appuyer sur les résultats d'analyses structurales réalisées par diffraction des rayons X puisqu'elles permettent d'évaluer les variations de longueur caractéristique de chacun des changements de phase considérés. En effet, il est aisément possible de connaître la hauteur de saut correspondant à une quelconque transformation, à conditions de la considérer complète et de connaître les paramètres structuraux des phases concernées comme répertoriés dans le Tableau II.6.

Phase	Température (°C)	Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )	Volume atomique ( $\text{\AA}^3/\text{at.}$ )	Transformation (théorique)	$ \Delta L /L_{0(\delta)}$ (%) (théorique)
$\alpha'_{1\text{at.}\%}$	20	*320.4	20.02	–	–
	120	*328.03	20.50	$\alpha'_{1\text{at.}\%} \rightarrow \delta_{1\text{at.}\%}$	5.84
	120	–	–	$\alpha'_{1\text{at.}\%} \rightarrow \beta_{\alpha'}$	2.33
$\beta_{\alpha'}$	120	756.22	22.24	–	–
	215	765.64	22.52	$\beta_{\alpha'} \rightarrow \gamma_{\alpha'}$	0.76
$\gamma_{\alpha'}$	215	184.66	23.08	–	–
$\delta_{1\text{at.}\%}$	20	99.35	24.84	$\delta_{1\text{at.}\%} \rightarrow \alpha'_{1\text{at.}\%}$	6.46
	120	99.41	24.85	–	–

**Tableau II.6 : Structures et volumes atomiques des phases  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$  de l'alliage PuGa 1at.% à différentes températures.** Ces résultats sont déduits des analyses de diffraction des rayons X ainsi que des variations théoriques de longueurs associées à chaque changement de phase.

Il est ensuite nécessaire de mesurer la variation de longueur obtenue expérimentalement par dilatométrie.

Finalement, le taux de phase formé peut être déterminé à partir de l'équation (II.30) suivante :

$$X = \frac{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{expérimental}}}{\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\text{théorique pour 100\% de transformation}}} \quad (\text{II.30})$$

**Remarque :** Une incertitude d'environ 1% sur la détermination du taux de phase peut être introduite.

### II.1.1.2.3. Dispositifs expérimentaux

#### II.1.1.2.3.1. Dilatométrie en température

Chacune des études a été réalisée à dans un dilatomètre horizontal Netzsch 402C placé dans une Boîte à Gants sous balayage d'azote (Figure II.15). Le porte-échantillon et les cannes constituant le dilatomètre sont en silice. Après le positionnement du capteur de déplacement au contact des échantillons, un vide  $< 10^{-3}$  mbar suivi d'un triple rinçage par un gaz inerte de haute pureté (He) sont réalisés.

Les vitesses de descente et de montée en température appliquées aux échantillons lors des différentes études ont été respectivement de 0,50 °C/min et 1 °C/min.

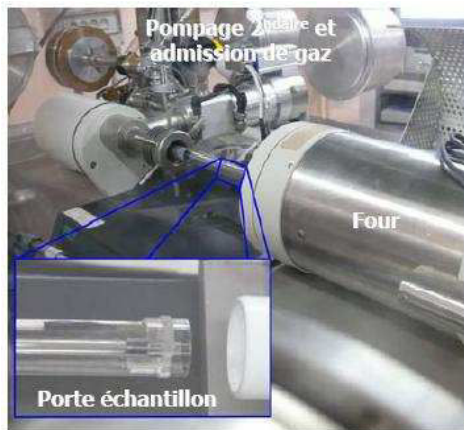


Figure II.15 : Dispositif expérimental de dilatométrie développé au CEA Valduc. [TEX 09].

#### II.1.1.2.3.2. Dilatométrie en température et sous contrainte

Un porte-échantillon spécifique au dilatomètre a également été développé dans le cadre de cette thèse afin d'étudier l'influence d'une compression uniaxiale appliquée à un échantillon de PuGa 1at.% sur la  $\Delta M_s$ , les cinétiques de transformation ainsi que les morphologies. Ce dispositif utilise le principe du mandrin, il possède quatre éléments dont une vis creuse, un écrou creux et deux mors (Figure II.16).

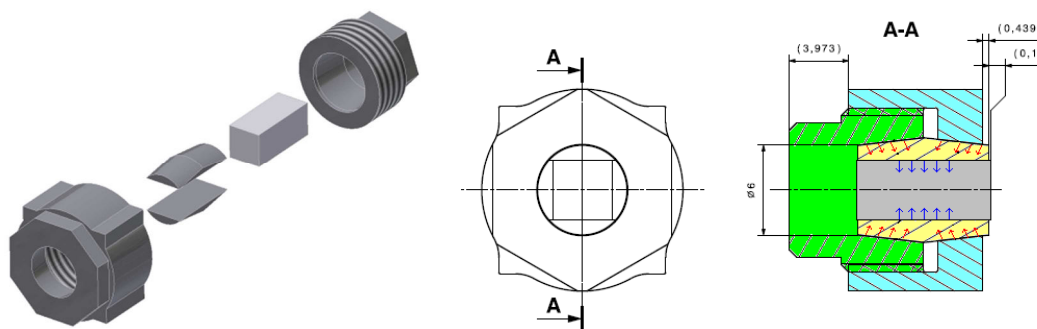


Figure II.16 : Porte-échantillon dilatométrie permettant la mise en compression uniaxiale d'un échantillon.

Le serrage du dispositif se fait à l'aide d'une clé dynamométrique, afin de maîtriser l'effort de compression appliqué. L'échantillon à caractériser est placé entre les 2 parties des mors qui viendront compresser de façon homogène les surfaces en contact. La forme de celui-ci doit être parallélépipédique dans la mesure où les parties des mors à son contact doivent être rigoureusement parallèles pour appliquer une compression uniaxiale homogène. L'effort de compression est induit par le serrage de la pièce verte au sein de la pièce bleue (Figure II.16, flèches rouges). L'effort de compression appliqué sur l'échantillon est donc directement lié au couple de serrage appliqué comme listé dans le Tableau II.7. Les correspondances contrainte-couple de serrage ont été déterminées à partir de la formule de Kellerman et Klein présentée en Annexe IA.

	Dimensions de l'échantillon (mm <sup>3</sup> )	Contrainte de compression (MPa)	Couple de serrage appliqué (N.m)
Etudes ΔMs	4x4x9	59 ± 15	1,8
	4x4x9	45 ± 15	2,4

Tableau II.7 : Correspondances contrainte de compression appliquée-couple de serrage. L'étalonnage de ce porte-échantillon a révélé une incertitude de 15 MPa sur la contrainte réellement appliquée (Annexe IC-3).

Les analyses dilatométriques de l'échantillon sous contrainte ont été réalisées de la même façon qu'avec des échantillons classiques. La seule modification nécessaire consiste à remplacer le support permettant de maintenir l'échantillon lors des analyses dilatométriques classiques par celui développé dans le cadre de cette étude. L'orifice de 6 mm de diamètre présent dans la partie fileté permet le passage du capteur de déplacement. Aucune modification particulière du dilatomètre vis-à-vis de cette étude n'est nécessaire puisque l'effort de compression est appliqué avant la mise en place de l'ensemble dans le dilatomètre.

Néanmoins, il est important de souligner que lors de la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  (suite à l'application d'une sollicitation mécanique ou à basse température), l'échantillon préalablement contraint se contracte, ne permettant plus l'évaluation du niveau de contrainte réellement maintenu.

### II.1.1.3. Complémentarité DRX / Dilatométrie

D'une part, les analyses de diffraction des rayons X permettent de déterminer les coefficients de dilatation des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.% biphasé nécessaires à la détermination des taux de phases en continu par dilatométrie. D'autre part, les analyses structurales de diffraction des rayons X permettent également d'évaluer les hauteurs de saut caractéristiques de l'ensemble des changements de phases observés dans l'alliage PuGa 1at.% nécessaire à la deuxième méthode de détermination des taux de phase par dilatométrie.

Une comparaison directe entre les taux de phase obtenus par dilatométrie et par diffraction des rayons X n'est pas possible. En effet, alors que l'analyse dilatométrique donne une information volumique, la diffraction des rayons X par réflexion (montage Bragg-Brentano) réalise une analyse purement surfacique. La diffraction des rayons X mesurera ainsi des taux de phase  $\alpha'$  systématiquement supérieurs dus à une surface libre de toutes contraintes où la transformation est plus aisée que dans le volume.

### II.1.2. Caractérisations microstructurales et élémentaires

#### II.1.2.1. Métallographie optique

Les matériaux solides opaques sont essentiellement analysés par réflexion. La métallographie est une technique consistant à déterminer la structure d'un métal en l'observant avec un microscope optique. Les observations métallographiques ont été réalisées durant ces travaux de thèse avec un microscope Olympus GX51 (Figure II.17) puis analysées à partir du logiciel Olympus Analysis.



Figure II.17 : Microscope optique (a) placé en boîte à gants sous vide secondaire (b).

Ces études ont permis l'analyse des morphologies de la martensite formée suite à plusieurs maintiens à basses températures ou suite à l'application d'une contrainte externe sur l'alliage PuGa 1at.%.

Il est à noter que l'observation simple d'un objet métallique ne donne pas de renseignement particulier hormis l'état de surface (aspérités, fissures). Cette technique est généralement utilisée pour observer des détails de l'ordre du micromètre ; un polissage fin est ainsi nécessaire afin de

rendre la surface de l'échantillon la plus propre possible (diminuer les rayures). Pour cela, une succession d'étapes de polissage avec des papiers abrasifs de plus en plus fins est réalisée. L'étape finale consiste à réaliser un poli miroir avec une pâte ou une solution contenant du diamant, de l'alumine ou de la silice. Une attaque électrochimique dans un bain à -5°C contenant 90% d'éthylène glycol et 10% d'acide nitrique avec un couple 12V-30mA a ensuite été réalisée afin de révéler la microstructure, notamment les joints de grains et la martensite.

### II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le pouvoir de résolution de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Si l'on veut observer des détails encore plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles ; on n'utilise alors plus des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons qui renvoie au détecteur de manière synchrone un signal. Une cartographie de l'intensité de ce signal est ensuite déterminée. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires provenant des couches externes des atomes de l'échantillon, émission de rayons X en concurrence avec les électrons Auger, émission de photons UV-visible et écoulement d'un courant vers la masse.

Deux modes de fonctionnement principaux d'imagerie MEB schématisés sur la Figure II.18 sont utilisés : analyse de l'émission d'électrons secondaires (faiblement liés à la matière) ou rétrodiffusés.

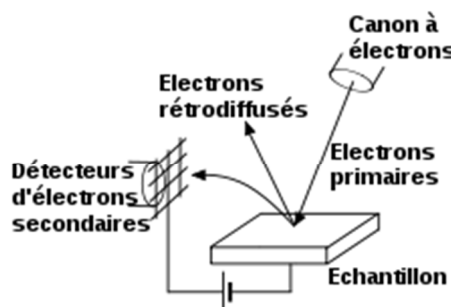


Figure II.18 : Schéma représentant l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

L'intensité des électrons secondaires dépend essentiellement de l'angle d'incidence local ce qui mène à une image de très bonne définition donnant essentiellement une information topographique. Ce mode de fonctionnement a été utilisé à partir du MEB LEO 440 ZEISS (Figure II.19) placé en B&G sous vide secondaire, avec une énergie de 20 kV, lors de l'étude de l'influence d'un cyclage thermique sur la microstructure afin de mettre en évidence d'éventuelles fractures résultantes.

L'intensité des électrons rétrodiffusés dépend, quant à elle, de la composition chimique de la zone analysée. Ainsi, l'analyse des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste sur l'image directement corrélé au numéro atomique des éléments présents. Ce mode de fonctionnement n'a pas été utilisé dans le cadre de ces travaux puisqu'aucun contraste de phase n'est observable.





Figure II.19 : Microscope Electronique à Balayage MEB LEO 440 ZEISS (MEB) placé en BâG.

### II.1.2.3. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (microsonde électronique) est un microscope électronique à balayage équipé de spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Le spectromètre est composé d'un cristal monochromateur courbe, d'un détecteur à remplissage gazeux et d'une chaîne d'analyse monocanal. Ce dispositif permet une microanalyse non destructive visant à déterminer les concentrations de chacun des éléments présents dans un volume de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ .

La microsonde utilisée dans le cadre de la vérification du traitement d'homogénéisation en gallium de l'alliage ainsi que lors de l'étude des changements de phases en température est un modèle Cameca SX100 disposant d'une tension d'accélération de 0,2 à 50 kV, d'une gamme de courant de 1 à 300 nA, d'une stabilité de courant de 0,3% sur 12 heures ainsi que d'une zone maximale analysable de  $50 \times 85 \text{ mm}^2$ . La microsonde de Castaing Cameca SX100 (

**Figure II.20** II.20) utilisée n'étant pas placée en Boîte à Gants, les échantillons sont enrobés, polis, décontaminés puis recouvert d'une laque d'argent et d'un dépôt d'or (12 nm) faisant office de confinement de la matière nucléaire.



Figure II.20 : Microsonde de Castaing Cameca SX100 utilisée dans le cadre de ces travaux.

### II.1.3. Caractérisations mécaniques

#### II.1.3.1. Ultrasons

Les analyses ultrasonores peuvent être utilisées dans le cadre de contrôles non destructifs permettant la localisation et le dimensionnement de défauts mais peut également permettre la détermination de propriétés mécaniques (macroscopiques et moyennes) d'un matériau. Les mesures ultrasonores sont basées sur la transmission, la réflexion et l'absorption d'une onde se propageant dans l'échantillon. Le train d'onde émis se réfléchit sur les obstacles (défauts, interfaces ...) puis revient vers le transducteur qui joue souvent le rôle d'émetteur et de récepteur. Comme le montre la Figure II.21, un transducteur émet une vibration dans une direction connue  $\vec{e}$  sur toute sa surface plane de normale  $\vec{n}$ . Celle-ci est en général soit longitudinale si  $\vec{e} = \vec{n}$ , soit transversale si  $\vec{e} \cdot \vec{n} = 0$ . Le plan, mis en vibration uniforme est donc un plan d'onde et sa normale  $\vec{n}$  devient la direction de propagation de l'onde.

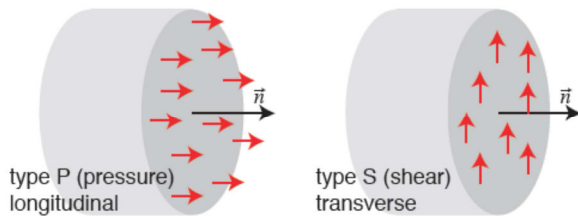


Figure II.21 : Schématisation des transducteurs permettant l'envoi d'ondes longitudinales et transversales.

La mesure consiste à déterminer le temps nécessaire à l'onde pour parcourir l'échantillon de dimensions connues. Les vitesses longitudinales  $V_L$  et transversales  $V_T$  obtenues lors des mesures US sur un échantillon permettent l'estimation de différents modules mécaniques de l'alliage à partir des formules présentées dans le Tableau II.8. Notons que les mesures ultrasonores ont été réalisées en BàG comme le montre la Figure II.22.

Modules mécaniques	Expression
Constante élastique $C_{11}$	$\rho V_L^2$
Constante élastique $C_{12}$	$\rho (V_L^2 - 2V_T^2)$
Constante élastique $C_{44}$ Module de cisaillement G	$\rho V_T^2$
Module d'Young E	$\rho V_T^2 \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2}$
Coefficient de Poisson $\nu$	$\frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2(V_L^2 - V_T^2)}$

Tableau II.8: Modules mécaniques d'élasticité d'un alliage isotrope à partir de mesures ultrasonores ( $V_L$  et  $V_T$ ).



Figure II.22 : Boîte à Gants utilisée pour réaliser les mesures ultrasonores.

### II.1.3.2. Essai de compression sous presse

Les essais mécaniques permettent de déterminer les lois de comportement des matériaux (mécanique des milieux continus) établissant une relation entre les contraintes et les déformations. Cependant, la déformation d'une pièce dépend de sa géométrie ainsi que de la manière dont sont exercés les efforts extérieurs sur cette pièce.

Lors des essais de compression uniaxiale sous presse, l'échantillon est placé entre deux plateaux et comprimé à une vitesse préalablement définie. L'essai consiste ensuite à enregistrer la déformation induite par diverses charges pour pouvoir par la suite déterminer différentes caractéristiques mécaniques du matériau telles que la résistance à la compression uniaxiale  $R_c$ , la limite d'élasticité  $R_e$ , le module d'Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ ...

Dans le cadre de ces travaux, l'appareil de compression Zwick 1474 présenté sur la Figure II.23 a permis d'appliquer plusieurs niveaux de contrainte compris entre 40 MPa et 250 MPa afin d'étudier l'influence d'une sollicitation mécanique sur la transformation martensitique de l'alliage PuGa 1at.%. Pour chacune de ces expériences, la vitesse de déformation de l'échantillon a été choisie à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



Figure II.23 : Dispositif de compression sous presse Zwick 1474 placé en BâG.

## II.2. Matériau d'étude

### II.2.1. Nature des échantillons et élaboration

Le matériau étudié dans le cadre de ces travaux est un alliage de plutonium contenant 0,967 at.% de gallium, plus communément appelé PuGa 1at.%. Les principales impuretés recensées sont l'aluminium (0,136 at.%), l'américium (0,104 at.%), le tantale (0,077 at.%), l'uranium (0,059 at.%), le magnésium (0,024 at.%), le fer (0,023 at.%), le nickel (0,010 at.%) et le cuivre (0,009 at.%).

Cet alliage a été coulé dans des moules cylindriques de 15 mm de diamètre et 100 mm de hauteur.

### II.2.2. Traitement d'homogénéisation

Le traitement d'homogénéisation faisant suite au procédé d'élaboration est nécessaire puisqu'il permet d'homogénéiser la concentration en gallium dans l'échantillon et ainsi d'obtenir un matériau monophasé  $\delta$  en évitant la formation de précipités  $\alpha'$  au niveau des joints de grain  $\delta$  plus faiblement allié. En effet, le refroidissement de l'alliage après coulée, et plus particulièrement la traversée du fuseau  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \delta$  conduit à une microségrégation en gallium à l'échelle du grain due à l'importante différence des coefficients de diffusion entre ces deux phases ( $J_\delta < J_\varepsilon$ ).

D'un point de vue expérimental, les échantillons sont préalablement enveloppés dans des feuilles d'aluminium (12 $\mu$ m) visant à réduire leur oxydation. Ils sont ensuite disposés dans une nacelle en tantale située dans la zone du four tri-zones présentant le plus faible gradient thermique. Les échantillons sont finalement maintenus à 470°C pendant 1000h sous un vide secondaire de 2.10<sup>-7</sup> mbar. La vitesse de montée en température est de 2°C.min<sup>-1</sup>. La redescente à l'ambiante est cependant contrôlée par l'inertie du four. Des analyses X (Figure II.24), réalisées à partir de la microsonde de Castaing, ont permis de vérifier l'efficacité du traitement d'homogénéisation du gallium au sein d'une phase  $\delta$  parfaitement monophasée. En effet, le profil de la répartition en gallium dans l'alliage obtenu oscille entre 0,9 at.% et 1,1 at.% ; ce qui est largement convenable et permet d'affirmer que les études ont été réalisées sur un alliage homogène de PuGa 1at.%.

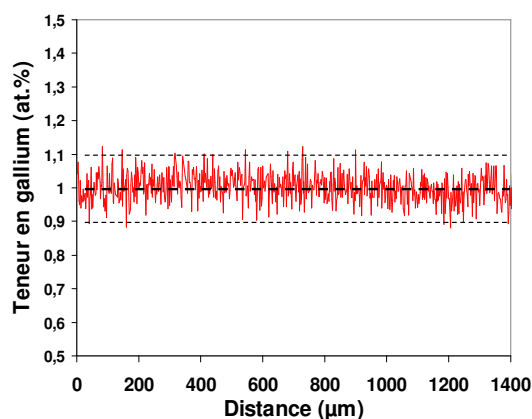


Figure II.24 : Analyses réalisées à partir de la microsonde de Castaing. Profil de la répartition en gallium dans un alliage PuGa 1at.% après traitement d'homogénéisation.

### II.2.3. Préparation des échantillons

#### II.2.3.1. Mise en forme

Pour les analyses classiques de diffraction des rayons X, des pastilles de 15 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur ont été obtenues par un microtronçonnage à la scie à fil.

Les analyses dilatométriques classiques nécessitent des échantillons parallélépipèdes de dimensions 4x4x9 mm. Notons que chaque échantillon, une fois découpé, subit un traitement thermique à 360°C visant à réinitialiser sa microstructure.

Une légère modification de la géométrie des échantillons DRX a cependant été nécessaire pour des analyses sous contraintes puisque des porte-échantillons spécifiques ont été développés.

Des échantillons DRX, parallélépipédiques de dimensions 11x13x0,5 mm<sup>3</sup>, ont été chanfreinés avec angle de 30° sur les deux largeurs de leur surface supérieure afin d'être insérés dans les porte-échantillons DRX (flexion et compression). Un outillage spécifique a ainsi été développé afin de permettre la réalisation des chanfreins (Figure II.25).

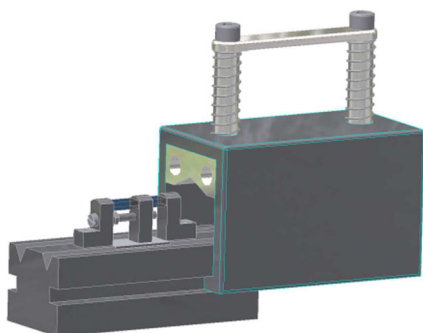


Figure II.25 : rampe de ponçage développée dans le cadre de la thèse afin de chanfreiner les échantillons DRX.

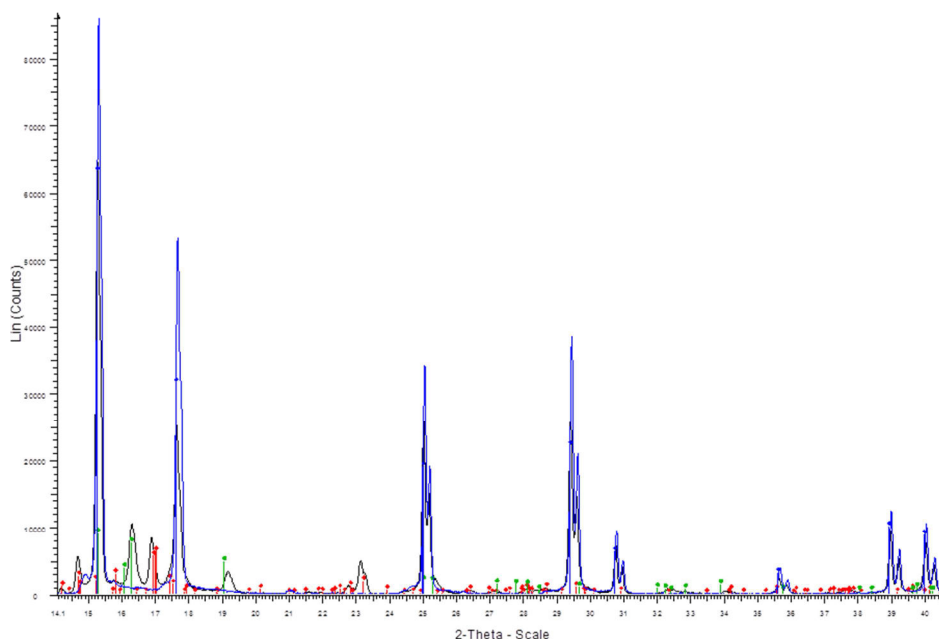
Ce dispositif s'apparente à une rampe de ponçage. Sa partie inférieure est constituée d'un étau sur lequel on vient centrer la pièce à usiner, fixé sur un socle ayant également la fonction de rail de guidage. Sa partie supérieure est constituée d'une cale de ponçage, dont la surface inférieure est profilée de manière à réaliser les plans chanfreinés et sur lesquelles sont placées des limes métalliques abrasives. Les éléments de la poignée ainsi que la cale ont été réalisés en aluminium, afin de minimiser le poids appliqué sur l'échantillon. Les éléments coulissants ainsi que les mors de l'étau sont en acier. L'ensemble de ce dispositif a une masse trop importante (environ 5 Kg) pour que son utilisation se fasse en le portant à deux mains. Ainsi il doit être disposé sur le plan de travail et seule la partie supérieure doit translater pour réaliser l'abrasion.

L'ensemble des étapes de mise en forme a bien entendu été effectué en BâG.

#### II.2.3.2. Traitements thermiques et électrolytiques

Le microtronçonnage de mise en forme conduit à la formation de défauts ou de nouvelles phases cristallographiques ( $\alpha'$  indexation rouge,  $\gamma'$  indexation verte) pouvant être observées par diffraction des rayons X comme le montre la Figure II.26 (diagramme de diffraction noir). La présence de ces phases additionnelles perturbe l'étude de la stabilité de la phase  $\delta$  dans l'alliage PuGa 1at.%. Un recuit des échantillons à 360°C pendant 3-4 heures est donc réalisé afin de restaurer la structure  $\delta$

après usinage (Figure II.26, diagramme de diffraction bleu). De plus, un temps de conditionnement des échantillons de 12 heures minimum à température ambiante a été appliqué. Selon les études réalisées par Blobaum *et al.* [BLO 06A] et Jeffries *et al.* [JEF 09A], ce temps de conditionnement vise à maximiser les taux de transformation. Un décapage électrolytique est finalement effectué dans un bain à -5°C contenant 90% d'éthylène glycol et 10% d'acide nitrique afin de supprimer les dernières impuretés ou traces d'oxydes. Un couple 40V-300mA durant 1 minute a été soigneusement choisi afin d'éviter la formation d'une couche de passivation sur l'échantillon.



**Figure II.26: Diagramme de diffraction de l'alliage PuGa 1at.% obtenu à température ambiante après l'étape de micro-tronçonnage (diagramme de diffraction noir) et après le recuit à 360°C pendant 3-4h (diagramme de diffraction bleu).** L'identification des pics de diffraction (bleu) montre que l'alliage est bien monophasé δ après l'étape de recuit puisque les phases α' (rouge) et γ (vert) ont disparu. Notons que les pics de diffraction observés vers  $2\theta=13^\circ$  correspondent à de l'oxyde.

#### II.2.4. Caractérisation du matériau homogène monophasé δ avant études ( $t_0$ )

Une première caractérisation microstructurale de l'alliage initial PuGa 1at.% homogène et monophasé δ a tout d'abord été réalisée à température ambiante par métallographie optique et diffraction des rayons X. D'un point de vue macroscopique une taille moyenne de grain δ proche de 60 μm a été mise en évidence (Figure II.27). L'analyse par diffraction des rayons X a conduit à un paramètre de maille de la phase δ de 4,632 Å à température ambiante.



**Figure II.27 : Métallographie optique d'un alliage PuGa 1at.% homogène et monophasé δ réalisée à température ambiante.** L'analyse de taille de grains réalisée à partir du logiciel Olympus Analysis a révélé une taille de grain moyenne de 60μm.

Le comportement microscopique et macroscopique de la phase  $\delta$  en fonction la température a ensuite été étudiée par diffraction des rayons X et dilatométrie.

Une première étude de la dépendance en température du paramètre de maille a été réalisée (

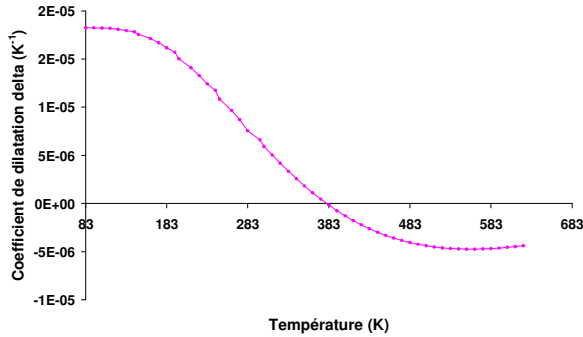


Figure II.28a) afin d'évaluer le coefficient de

dilatation de la phase  $\delta$  de l'alliage PuGa 1at.% (

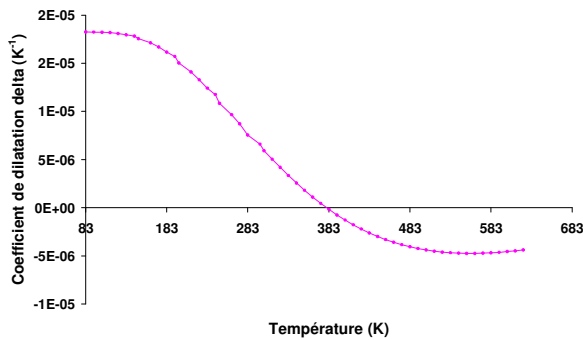


Figure II.28b) à partir de l'équation (31).

$$\alpha_{\delta}^L(T) = \frac{1}{a_T} \frac{\partial a_T}{\partial T} \quad (31)$$

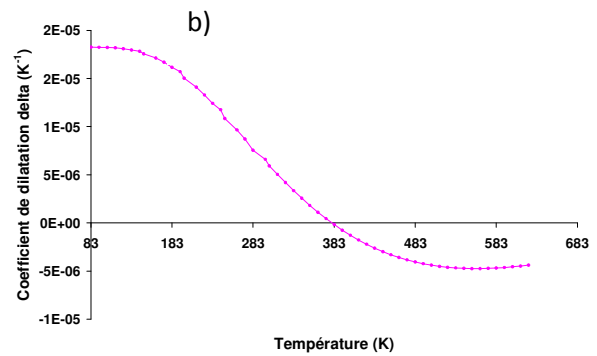
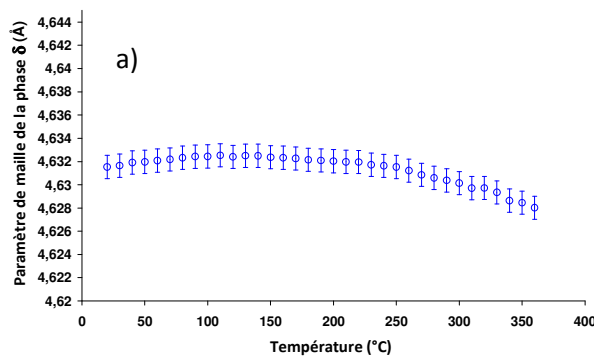


Figure II.28 : Analyse microstructurale en température de la phase  $\delta$  par diffraction des rayons X. (a) Dépendance en température du paramètre de maille (b) et coefficient de dilatation de la phase  $\delta$ .

Les résultats présentés sur la Figure II.29 montrent, tout d'abord, une faible augmentation du paramètre de maille jusqu'à 130°C. Au-delà, une décroissance menant à des coefficients de dilatation négatifs est observée. Notons que cette pente négative est constante à partir de 260°C. Ces observations sont directement liées à l'effet Invar résultant de la sensibilité en température des électrons 5f de la phase  $\delta$  [LAW 02][LEE 12].

Une étude similaire a été réalisée en parallèle par dilatométrie afin de vérifier la cohérence des taux de dilatation microscopique et macroscopique. Une cohérence parfaite du taux de dilatation est observée pour les deux techniques validant la transposition directe des échelles microscopiques et macroscopiques quant au comportement dimensionnel avec la température. Ceci a également été observé par d'autres auteurs, notamment Migliori *et al.* [MIG 07].

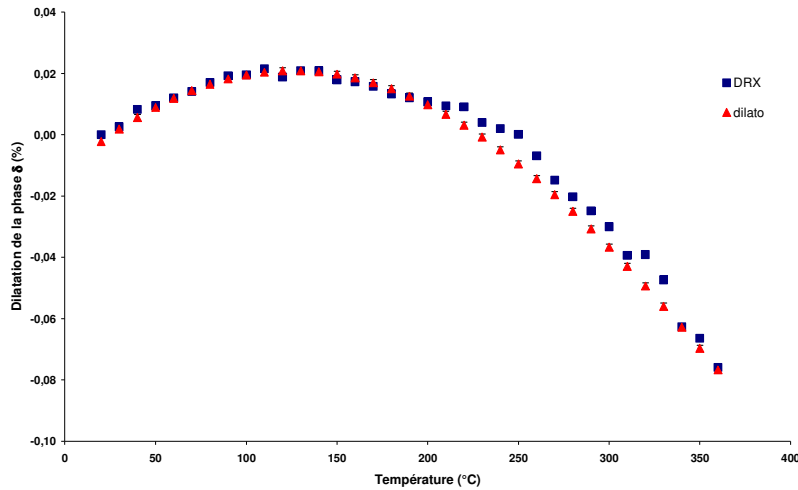


Figure II.29 : Comparaison des allongements relatifs ( $\Delta L/L_0$ ) de la phase  $\delta$  obtenus par diffraction des rayons X et dilatométrie.

Le comportement mécanique de la phase  $\delta$  a également été étudié à partir d'analyses ultrasonores à température ambiante. Les vitesses longitudinales  $V_L = 1779,5 \text{ m.s}^{-1}$  et transversales  $V_T = 984,6 \text{ m.s}^{-1}$  d'un échantillon de PuGa 1at.% ont ainsi été mesurées et ont permis la détermination de différents modules mécaniques de l'alliage. Les grandeurs obtenues sont des constantes caractéristiques du comportement macroscopique isotrope du matériau. Ces données sont utilisées dans le cadre de l'étude de la transformation sous contraintes ainsi que pour la réalisation de calculs microstructuraux (Tableau II.9).

Modules mécaniques	Valeur (GPa sauf $\nu$ )
Constante élastique $C_{11}$	50,2
Constante élastique $C_{12}$	19,5
Constante élastique $C_{44}$	15,3
Module de cisaillement G	
Module d'Young E	52,8
Coefficient de Poisson $\nu$	0.28

Tableau II.9 : Modules d'élasticité macroscopique d'un alliage PuGa 1at.% monophasé  $\delta$  à partir de mesures ultrasonores ( $V_L$  et  $V_T$ ). Notons que la densité à température ambiante de la phase  $\delta$  cubique faces centrées (4 atomes par maille) a été évaluée à  $15,86 \text{ g.cm}^{-3}$  sachant que  $M_{\text{Pu}} = 239,1 \text{ g.mol}^{-1}$  et que  $M_{\text{Ga}} = 69,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .



## ***Chapitre III***

***Influence de la température et des sollicitations mécaniques sur la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$***



### III. Influence de la température et des sollicitations mécaniques sur la transformation martensitique $\delta \rightarrow \alpha'$

Après avoir présenté une synthèse bibliographique des connaissances actuelles (cf. Chapitre I) ainsi qu'un descriptif des techniques expérimentales et des modes d'analyses associées (cf. Chapitre II), il va être abordé dans cette partie l'ensemble des résultats expérimentaux et analyses relatif à la transformation martensitique.

Dans un premier temps, nous rapportons les résultats relatifs à l'étude expérimentale des cinétiques isothermes de transformation martensitique menée par diffraction des rayons X pour une détermination précise du diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) de l'alliage sur un vaste domaine de température allant de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $-196^{\circ}\text{C}$ . Ceci est complété par une analyse phénoménologique visant à comprendre les mécanismes mis en jeu.

Dans un second temps, les résultats relatifs à l'influence de cycles thermiques sur la transformation martensitique ainsi qu'à l'application d'une sollicitation mécanique sont présentés.

En parallèle, différentes métallographies ont été réalisées à différentes températures et temps de maintien isotherme afin d'étudier les microstructures correspondantes.

L'ensemble des résultats obtenus est finalement discuté en tenant compte de l'évolution de la morphologie de la martensite et des états de contrainte de la phase  $\delta$  durant la transformation.

#### III.1. Transformation martensitique $\delta \rightarrow \alpha'$ à basses températures et sans contrainte externe appliquée

##### III.1.1. Etudes expérimentales

###### III.1.1.1. Cinétiques de transformation martensitique isotherme

Les cinétiques de transformation martensitique de l'alliage PuGa 1at% (homogène et monophasé  $\delta$ ) ont été étudiées par DRX lors de différents maintiens isothermes compris entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$  ainsi que pour des trempes à  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Trois types d'expérience ont été réalisés en fonction de plusieurs températures de maintien :

- Pour le domaine de température  $[-20^{\circ}\text{C}; -100^{\circ}\text{C}]$ , les échantillons ont été refroidis directement dans le diffractomètre. Une vitesse de refroidissement moyenne de  $-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a été appliquée.
- Pour les températures de  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$ , les deux échantillons ont été mis en place une fois la température du maintien isotherme atteinte sur le porte-échantillon. En effet, ce protocole permet d'éviter un début de transformation lors de la descente en température puisque la vitesse de refroidissement est en moyenne plus faible lorsqu'une température inférieure à  $-100^{\circ}\text{C}$  est visée (environ  $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Notons cependant qu'une incertitude sur le  $t_0$  réel du début de maintien isotherme peut être introduite.

Dans le cadre de ces deux types d'expérience, une succession d'analyses de diffraction des rayons X *In Situ* a été réalisée durant les maintiens isothermes. Différents temps de comptage ont été utilisés afin de suivre précisément les cinétiques de transformation martensitique isotherme. Des temps

d'acquisition de 4 minutes ont été choisis en début de maintien isotherme puisque la cinétique de transformation est rapide. Les temps d'acquisition suivants, de 16 minutes, 47 minutes et 60 minutes, ont été adaptés au ralentissement progressif de la cinétique de transformation et ont permis une meilleure statistique de comptage.

- Pour la température de  $-196^{\circ}\text{C}$ , les cinétiques ont été caractérisées *Ex Situ*. Trois échantillons ont été trempés à l'azote liquide dans une Boîte à Gants spécifique avec des temps de maintien de 10 secondes, 100 secondes et 10000 secondes puis remontés rapidement à température ambiante par une trempe à l'huile. Les échantillons ont ensuite été transférés dans le diffractomètre afin de caractériser les taux de martensite  $\alpha'$  formée. Pour cela, une seule analyse de diffraction des rayons X d'environ 30 minutes de comptage a été réalisée.

Chaque diagramme de diffraction a finalement été affiné à partir de la méthode Rietveld. Un exemple de diagramme de diffraction expérimental et de son affinement est présenté sur la Figure III.1.

L'affinement des diagrammes de diffraction a permis de caractériser la nature des différentes phases présentes durant le maintien et de suivre l'avancement de la transformation martensitique isotherme. Pour l'ensemble des diagrammes analysés, seules les structures cubiques à faces centrées et monoclinique ont été identifiées (Figure III.1).

La première information révélée par ces résultats concerne la mise en évidence d'une transformation systématiquement directe d'une structure initialement CFC ( $\delta$ ) en une structure monoclinique (de type  $\alpha$ ) quelle que soit la température de maintien isotherme.

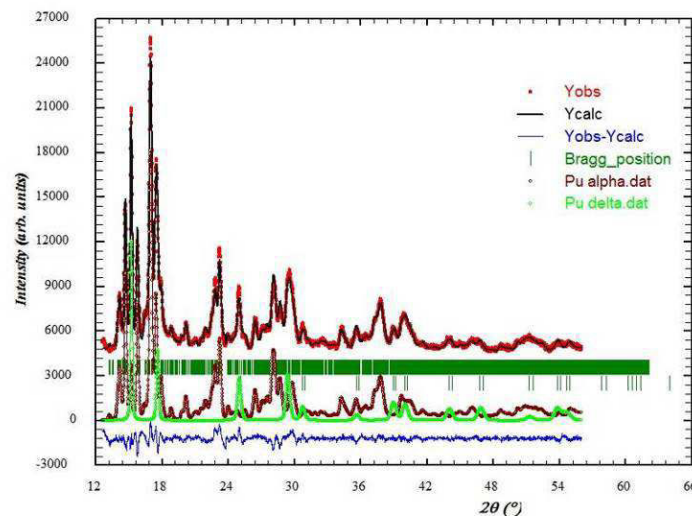


Figure III.1: Exemple d'affinement Rietveld d'un diagramme de diffraction enregistré pendant la transformation martensitique isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  de l'alliage PuGa 1at.%. Seules les phases  $\delta$  et  $\alpha'$  sont présentes.

Les valeurs de paramètre de maille obtenues pour chacune de ces deux phases au début de la transformation sont portées dans le Tableau III.1. Ces valeurs diffèrent des valeurs obtenues pour la phase d'équilibre  $\alpha$ . Aussi, nous pouvons considérer que cette phase est la phase hors équilibre  $\alpha'$  issue de la transformation martensitique.

	Paramètres structuraux à -20°C		
	Phase $\delta$	phase $\alpha'$	phase $\alpha$
a (Å)	4,632	6,173	6,169
b (Å)		4,838	4,813
c (Å)		10,921	10,957
$\beta$ (°)		101,87	101,82
V(Å <sup>3</sup> )	99,38	319,18	318,48

Tableau III.1 : Paramètres structuraux à -20°C des phases CFC ( $\delta$ ) et monoclinique ( $\alpha'$ ) associés à la transformation martensitique de l'alliage PuGa 1at.% au début du maintien isotherme et de la phase  $\alpha$  du plutonium pur. Notons qu'une incertitude d'environ  $1,5 \times 10^{-3}$  Å est estimée pour les paramètres de maille de la phase  $\delta$ . En ce qui concerne ceux des phases  $\alpha/\alpha'$ , la faible symétrie cristallographique de ces phases peut introduire une incertitude légèrement plus importante.

L'évolution de la fraction de phase  $\alpha'$  formée au cours du temps pour chaque maintien isotherme est présentée sur la Figure III.2 laissant apparaître les caractéristiques suivantes :

- le taux de phase  $\alpha'$  formée en fin de transformation est d'autant plus grand que la température du maintien isotherme est basse ;
- les cinétiques de transformation sont globalement plus rapides lorsque la température de maintien diminue ; en effet, la « saturation » de la transformation arrive de plus en plus tôt ;
- le caractère isotherme de la transformation est clairement mis en évidence, et ce notamment pour les températures de maintien comprises entre -20°C à -50°C (Figure III.3) ; en effet, un temps d'incubation suivi d'une importante accélération et d'un ralentissement du taux de transformation menant progressivement à l'arrêt de la transformation (saturation) sont observés.

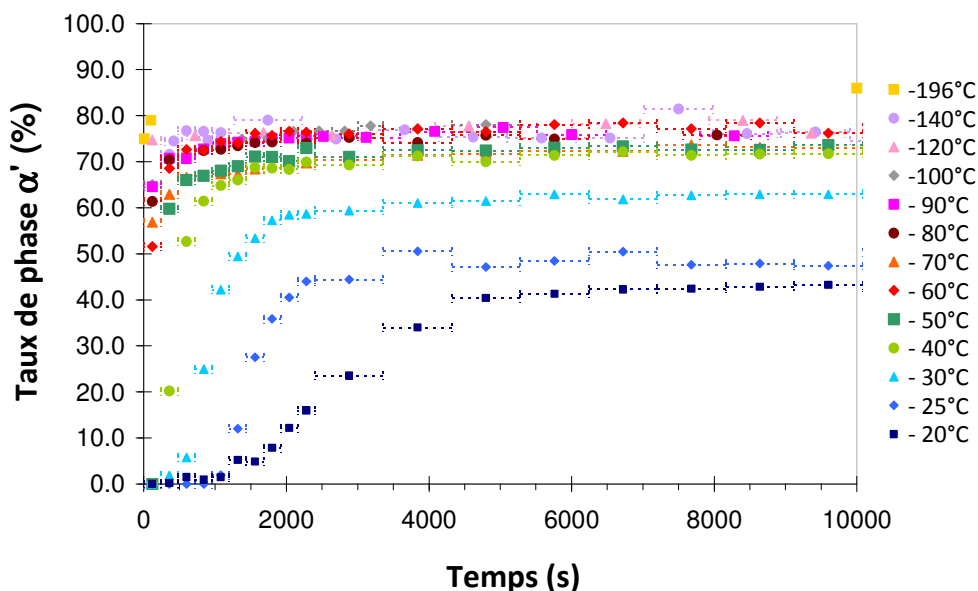


Figure III.2 : Cinétiques expérimentales de la transformation martensitique isotherme pour les températures de maintien variant de -20°C à -196°C.

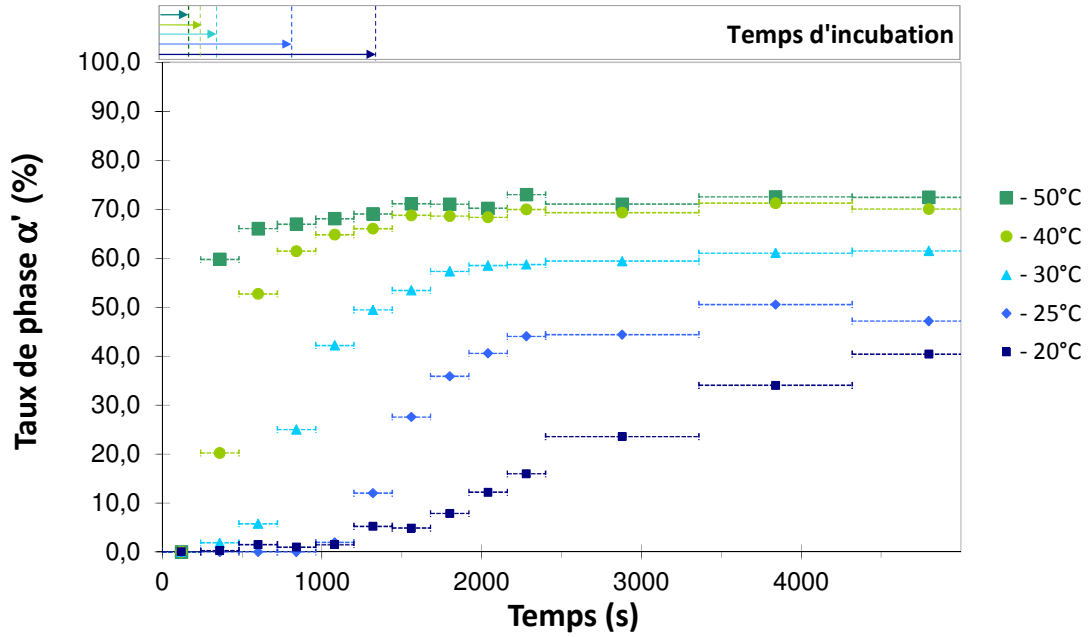


Figure III.3 : Cinétiques expérimentales et temps d'incubation relatifs aux températures de maintien variant de -20°C et -50°C.

Pour les températures de maintien inférieures à -50°C (Figure III.4), la cinétique de transformation débute très rapidement et le caractère isotherme des cinétiques de transformation est peu mis en évidence. En effet, aucun temps d'incubation n'est observé, mais une légère augmentation du taux de phase  $\alpha'$  est toujours caractérisée durant la poursuite du maintien isotherme.

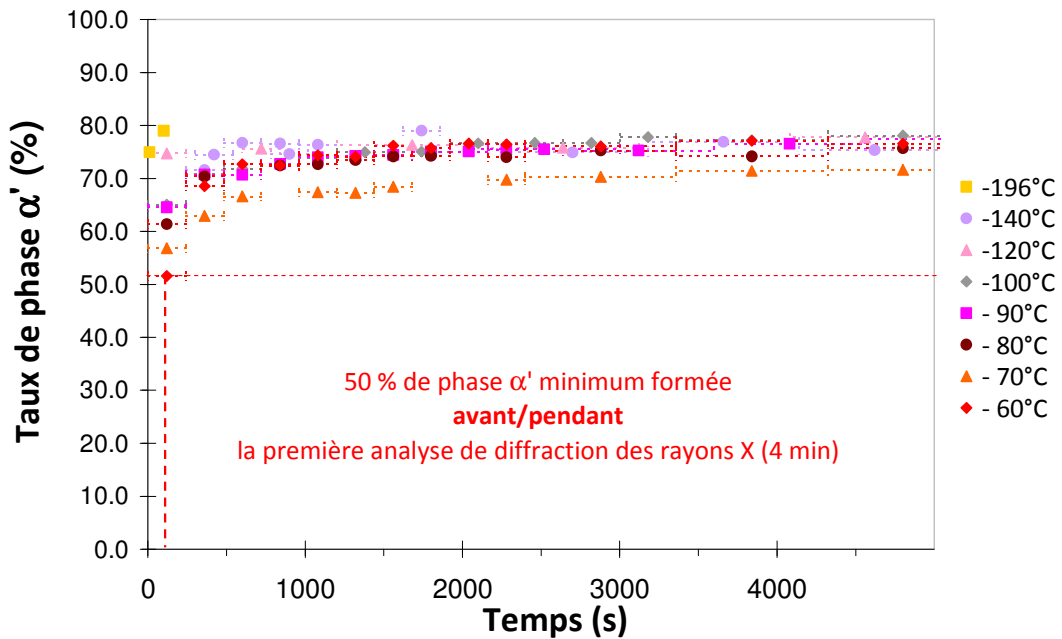


Figure III.4 : Cinétiques expérimentales pour des températures de maintien comprises entre -60°C et -196°C.

L'ensemble de ces cinétiques expérimentales a conduit à la construction du diagramme TTT de l'alliage (Figure III.5) sur une vaste plage de températures [-20°C ; -196°C]. Nous avons porté les évolutions de divers taux de phase  $\alpha'$  en fonction de la température de transformation et du temps de maintien. Notons que le  $t_0$  correspond à l'instant où la température du maintien isotherme est atteinte.

Deux domaines de température distincts sont observés sur le diagramme TTT :

- Le premier domaine [-20°C ; -70°C] présente un taux maximum de martensite  $\alpha'$  à -60°C. Entre -20°C et -60°C, alors que le taux de phase  $\alpha'$  augmente continuellement, le temps nécessaire à la formation de chaque iso-concentration de martensite diminue avec l'abaissement de la température. Entre -60°C et -70°C, une inversion des comportements est observée pour les iso concentrations de 60% et 70/75%. La forme de ce domaine peut être associée à un nez de transformation, également appelé courbe en C dans la littérature.
- Le deuxième domaine [-70°C ; -196°C] présente les mêmes tendances qu'entre -20°C et -60°C. Il pourrait correspondre à la partie haute d'un éventuel deuxième nez de transformation.

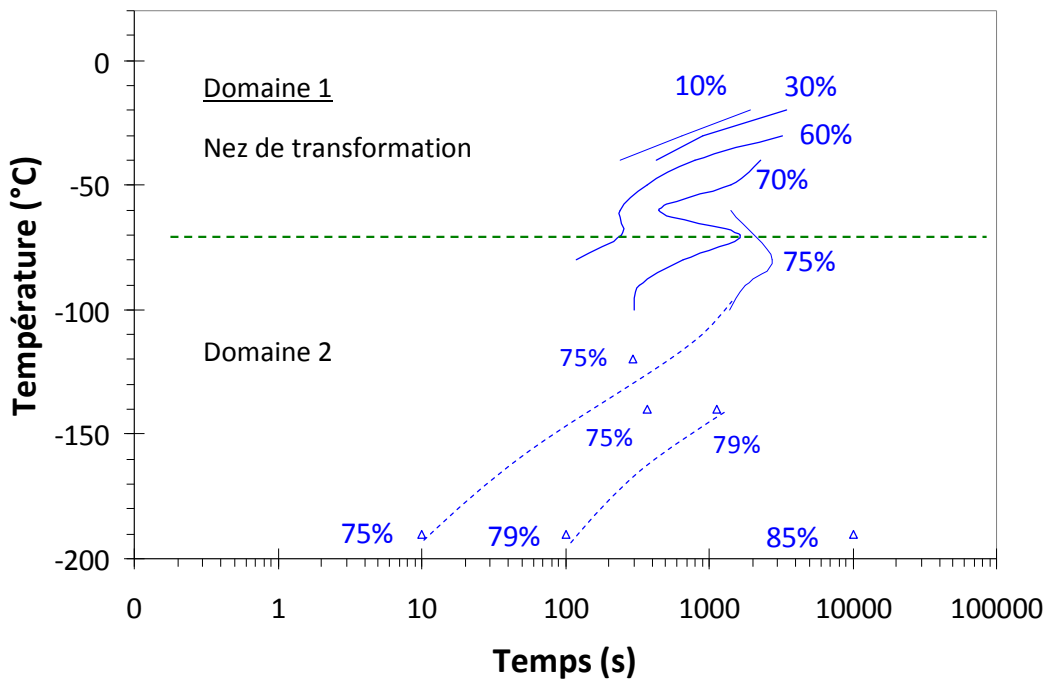


Figure III.30 : Diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.% déterminé à partir d'analyses de diffraction des rayons X *In Situ* couplées à l'affinement Rietveld de ces diagrammes.

Une comparaison de ce diagramme TTT avec ceux publiés par Faiers *et al.* [FAI 65] et Orme *et al.* [ORM 75] est présentée sur la Figure III.6. Tout d'abord, il est important de souligner que les résultats présentés par ces auteurs révèlent des taux de phase  $\alpha'$  plus faibles que ceux observés dans le cadre de notre étude. Ceci s'explique aisément par le choix de la technique de caractérisation utilisée. En effet, notre diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.% a été évalué à partir d'analyses de diffraction des rayons X. Etant donnée la faible pénétration des rayons X dans la matière, cette technique permet essentiellement de caractériser la surface de l'échantillon, libre de toute contrainte.

Les analyses de Faiers *et al.* [FAI 65] et Orme *et al.* [ORM 75] ont été obtenues par dilatométrie et résistivité, correspondant à une analyse du volume de matière étudié. Cette différence de la zone sondée peut expliquer les différences de taux de phase formée et notamment la valeur plus élevée du taux de transformation global de l'échantillon PuGa 1at.% en surface.

Néanmoins, nos résultats sont bel et bien en accord avec l'effet attendu de stabilisation de la phase  $\delta$  par ajout d'éléments dits « deltagènes » tels que le gallium. En effet, si on s'intéresse à l'iso-concentration de 30% de martensite formée, la transformation se produit à des temps plus longs (à température constante) et des températures plus basses (à un temps fixé) lorsqu'on augmente la teneur en gallium de l'alliage.

De plus, cette comparaison révèle l'influence de la teneur en gallium de l'alliage sur la forme du diagramme TTT. En effet, alors que dans le cas de l'alliage PuGa 1,4at.%, les résultats mettent très clairement en évidence un double nez de transformation ([-60°C ; -115°C] et [-115°C ; -150°C]), les données de l'alliage PuGa 0,85at.% ne présentent qu'un seul nez de transformation entre -10°C et -160°C. En ce qui concerne l'alliage PuGa 1at.%, les résultats semblent correspondre à une situation intermédiaire puisque le diagramme TTT est composé d'un premier nez de transformation entre -20°C et -70°C, et d'un deuxième domaine de transformation ( $T < -70^\circ\text{C}$ ) pouvant être associé à la partie haute d'une éventuelle deuxième courbe en C.

**Remarque :** Etant donné l'ensemble des données expérimentales disponibles, il semble bien que la teneur en gallium n'influe pas sur le nombre de nez de transformation mais plutôt sur l'amplitude de la plage en température couverte par chacun. Ainsi, si l'alliage PuGa 0,85at.% ne révèle pas l'existence d'un deuxième nez de transformation, son absence n'est certainement que le résultat d'un manque de données expérimentales accessibles.

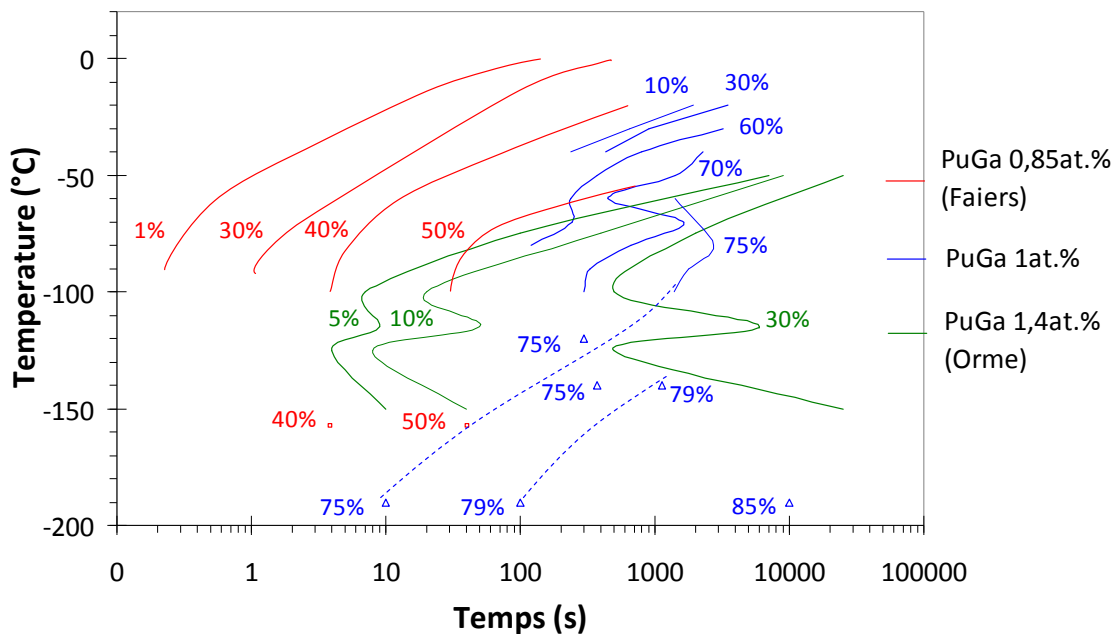


Figure III.6 : Comparaison des diagrammes TTT des alliages PuGa 0,85at.% [FAI 65], PuGa 1at.% et PuGa 1,4at.% [ORM 75].



III.1.1.2. Paramètre de maille de la phase  $\delta$

L'évolution structurale de la phase  $\delta$  a également été étudiée à partir de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction obtenus. Ainsi, une étude de l'évolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  reposant principalement sur les isothermes réalisés entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $-50^{\circ}\text{C}$  a été effectuée. En effet, la relativement faible vitesse de la transformation à ces températures permet une étude complète de ce paramètre durant la transformation martensitique isotherme.

L'évolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  ( $a_{\delta}$ ) en fonction du taux de martensite  $\alpha'$  formée (Figure III.7) montre une décroissance de cette grandeur, jusqu'à un taux de martensite  $\alpha'$  dont la valeur varie avec la température de maintien de 20% à 50%. Une ré-augmentation est ensuite observée. A ces basses températures où la diffusion du gallium est inévitablement limitée, nous pouvons considérer que ces variations de paramètre de maille ne peuvent pas être attribuées à une variation de composition chimique de la phase  $\delta$ . Ainsi, seules des déformations élastiques de la maille peuvent expliquer ces variations lorsque la température reste constante.

La décroissance observée en début de transformation, pourrait en première approche, suggérer un état de compression des cristallites  $\delta$ . L'avancement de la transformation mènerait progressivement à une inversion de cet état de contrainte des cristallites  $\delta$  vers un état de traction.

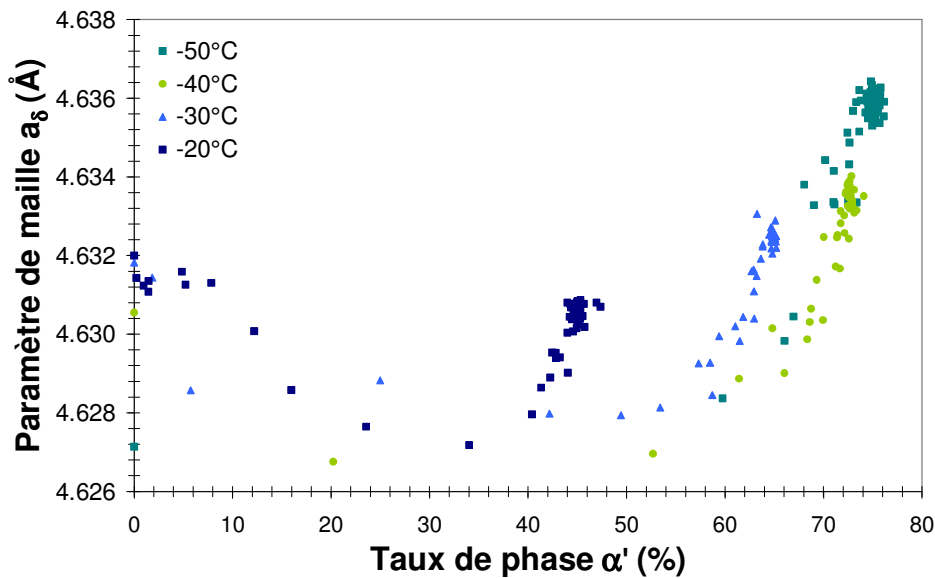


Figure III.7 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  en fonction du taux de martensite  $\alpha'$  formée à  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ , et  $-50^{\circ}\text{C}$ .

L'état de compression apparent des cristallites  $\delta$  en début de transformation ne peut refléter le comportement réel des cristallites dans le volume total de l'échantillon. En effet, en ne tenant compte que de la contraction volumique de 20% engendrée lors de la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  celle-ci mène inévitablement à un état de traction des cristallites  $\delta$  avoisinant les cristallites  $\alpha'$  formées. Nous faisons dans ce cas l'hypothèse que les déformations de cisaillement associées à la transformation sont auto-accommodées.

En réalité, le montage de type Bragg-Brentano (diffraction par réflexion) ne permet d'analyser par diffraction des rayons X que les plans cristallographiques parallèles et proches de la surface de

l'échantillon. En conséquence, un état de traction uniaxiale ou biaxiale des cristallites  $\delta$  proches de la surface de l'échantillon doit mener à une réduction de l'espacement entre les plans cristallographiques parallèles à la surface. Ainsi, la diminution apparente du paramètre de maille de la phase  $\delta$  qui en découle suggère un état de compression des cristallites (Figure III.8). Cet artefact est en cohérence avec le fait que les premières lattes de martensite ont plus de facilité à se former en surface où l'énergie est minimisée à cause de la présence d'une surface libre. Lorsque la densité de lattes de phase  $\alpha'$  devient plus importante et que leur distribution s'homogénéise, les champs de contraintes locaux associés à chaque nouvelle latte se chevauchent. Ainsi, l'effort de traction appliqué aux cristallites  $\delta$  devient plus complexe, triaxial, et l'espacement entre les plans cristallographiques proches et parallèles à la surface de l'échantillon croît menant à une augmentation du paramètre de maille de la phase  $\delta$ . L'amplitude de cet effort de traction est ainsi directement liée au taux de martensite formée dans l'échantillon.

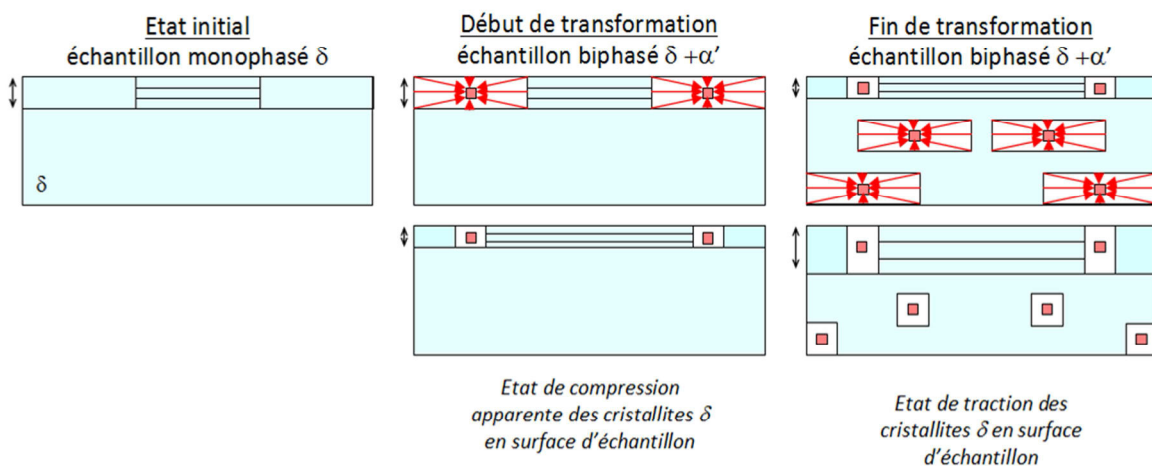


Figure III.8 : Représentation schématique de l'état de compression apparent en surface de l'échantillon

Les résultats présentés sur la Figure III.7 montrent également que plus la température du maintien isotherme est basse, plus le taux de martensite  $\alpha'$  à la fin de la transformation est élevé. Or, l'augmentation du taux de phase  $\alpha'$  s'accompagne d'une amplification de la variation du paramètre de maille de la phase  $\delta$  ce qui est caractéristique d'états de contrainte de la phase  $\delta$  de plus en plus conséquents. En effet, alors qu'à  $-20^{\circ}\text{C}$  l'état final tend à compenser l'effort de compression apparent, une augmentation conséquente du paramètre de maille de la phase  $\delta$  est observée à la fin du maintien isotherme à  $-50^{\circ}\text{C}$ .

### III.1.1.3. Microdéformations

Nous avons complété l'analyse précédente par une analyse microstructurale basée sur l'étude des largeurs de pics de diffraction afin d'évaluer les microdéformations supplémentaires induites lors de la transformation martensitique isotherme à basses températures.

L'étude de ces microdéformations de la phase  $\delta$ , réalisée en première approche dans le cadre d'une approximation isotrope, a révélé une augmentation de ces dernières avec le taux de phase  $\alpha'$  (Figure III.9). Pour les différentes températures étudiées, ces microdéformations évoluent de manière

similaire avec l'augmentation du taux de phase  $\alpha'$ . En effet, à taux de phase  $\alpha'$  constant (par exemple à 55 % de transformation), les microdéformations à  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $-70^{\circ}\text{C}$  présentent des valeurs équivalentes avoisinant  $40.10^{-4}$ .

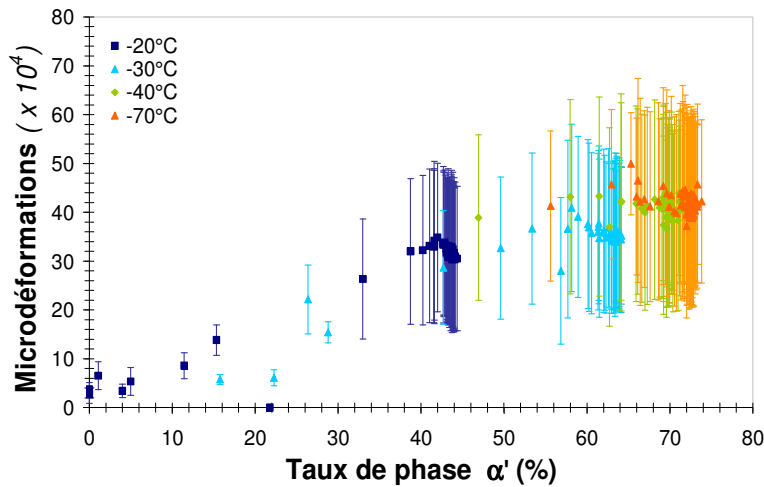


Figure III.9 : Microdéformation de la phase  $\delta$  durant les maintiens isothermes réalisés à  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $-70^{\circ}\text{C}$ .

**Remarque :** La basse symétrie de la phase martensitique implique l'existence d'un nombre important de pics de diffraction, fortement convolués, ce qui n'a pas permis d'évaluer convenablement les microdéformations existantes dans cette phase  $\alpha'$ .

Dans une seconde étape, nous avons considéré le caractère anisotrope des microdéformations de la phase  $\delta$ . Expérimentalement, ces microdéformations anisotropes correspondent à un élargissement différent des pics de diffraction en fonction des plans cristallins analysés. L'analyse de l'amplitude absolue des microdéformations se révèle extrêmement dépendante des directions cristallographiques analysées comme le montrent les résultats portés sur la Figure III.10. En effet, alors qu'un minimum de  $12.10^{-4}$  dans la direction cristallographique  $[111]_{\delta}$  est observée en fin de transformation isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$ , un maximum de  $51.10^{-4}$  est noté dans la direction cristallographique  $[100]_{\delta}$ . Notons qu'à  $-70^{\circ}\text{C}$ , un minimum de  $28.10^{-4}$  a été obtenu dans la direction cristallographique  $[111]_{\delta}$  contre un maximum de  $66.10^{-4}$  dans la direction cristallographique  $[100]_{\delta}$ . Cependant, la relation observée entre le taux de phase  $\alpha'$  formée et l'amplitude des microdéformations dans le cadre de l'étude isotrope ne semble pas être affectée par l'anisotropie de la phase  $\delta$ . En effet, une augmentation d'environ  $15.10^{-4}$  est observée quelle que soit l'orientation cristallographique considérée.

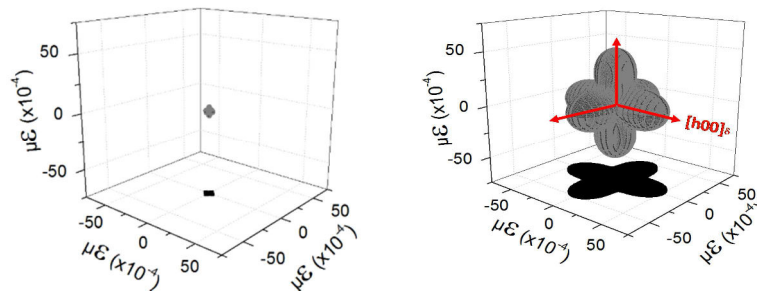


Figure III.10 : Représentation 3D des microdéformations anisotropes de la phase  $\delta$  avant et après la transformation.

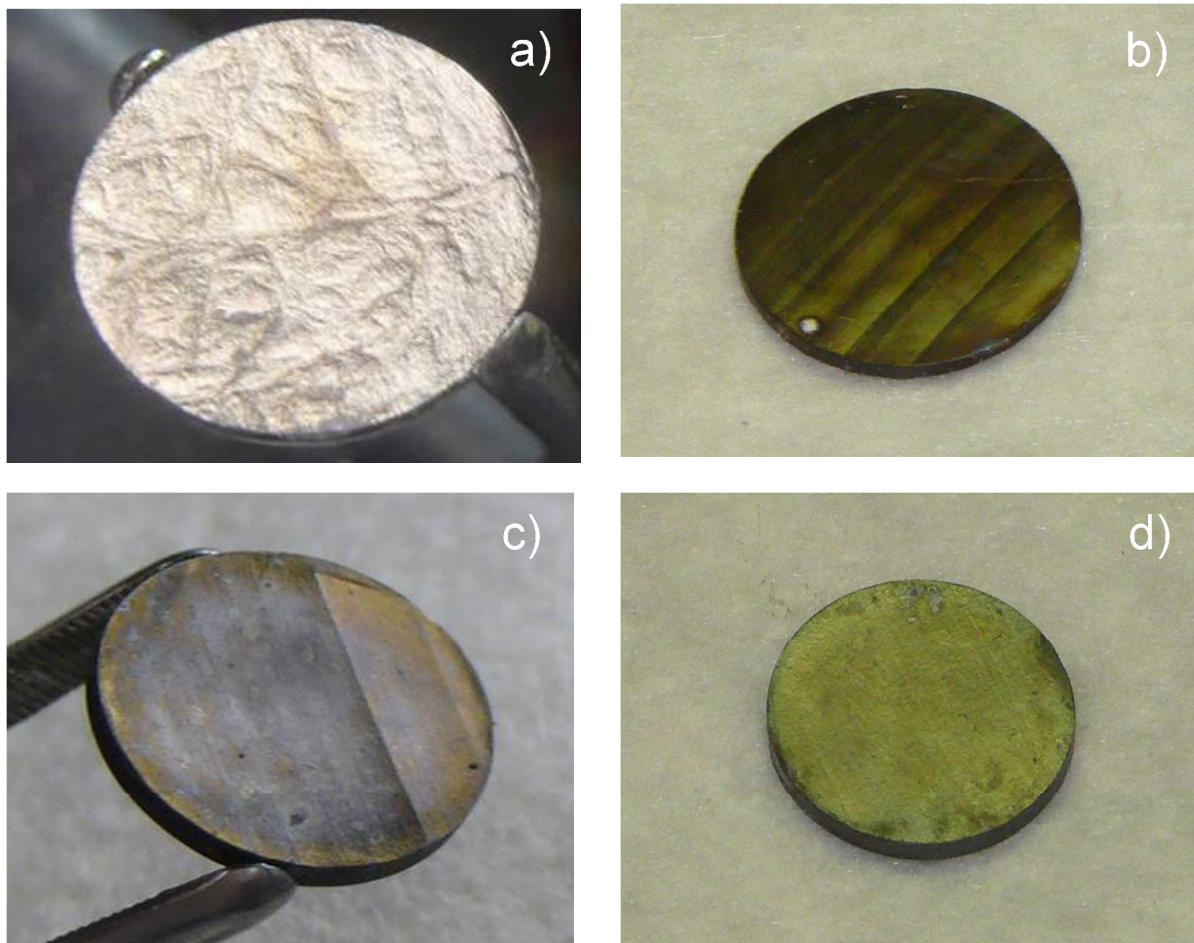
Cette importante anisotropie des microdéformations est corrélée à l'inhabituelle anisotropie des constantes élastiques  $C_{ijkl}$  de la phase  $\delta$  présentant un facteur de Zener proche de 7. Notons que la direction  $[111]_{\delta}$  associée à un minimum de microdéformations est une direction rigide, normale aux plans denses de la phase  $\delta$  cubiques faces centrées.

#### III.1.1.4. Etats de surface et microstructures

A la suite de la transformation à basse température, l'état de surface et la microstructure des échantillons ont été caractérisés à température ambiante.

##### III.1.1.4.1. Etats de surface

Une première série d'observations de l'état de surface des échantillons a clairement mis en évidence différents comportements macroscopiques en fonction de la température de maintien isotherme. En effet, les échantillons transformés dans le premier domaine du diagramme TTT présentent une déformation plastique notable en surface, visible à l'œil nu, comme le montre la Figure III.11a. Au contraire, les échantillons transformés à plus basses températures, dans le 2<sup>ème</sup> domaine du diagramme TTT ont conservé une surface parfaitement plane, non déformée (Figure III.11 b, c et d).



**Figure III.11 : Etats de surface des échantillons transformés aux températures suivantes : (a) -20°C, (b) -80°C, (c) -140°C et (d)-196°C.**

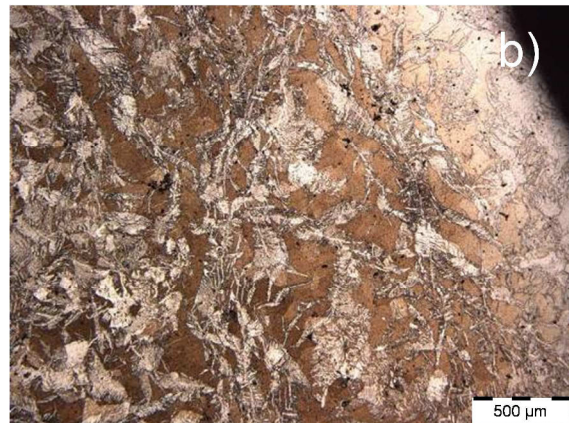
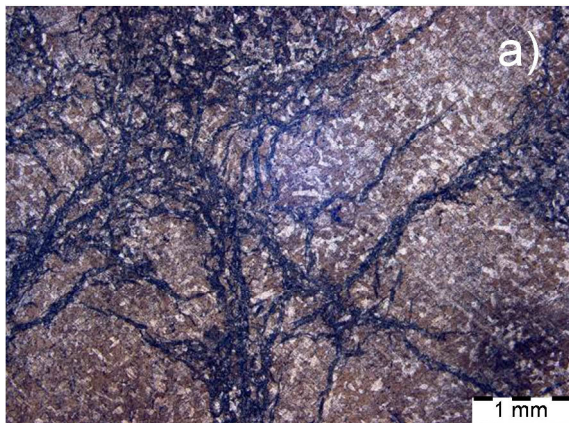
III.1.1.4.2. Microstructure

Les analyses par métallographie optique des échantillons transformés puis polis et attaqués ont également révélé une influence considérable de la température de maintien isotherme sur la morphologie de la martensite formée. Ces observations peuvent aisément être corrélées aux états de surface précédemment décrits.

En effet, lorsque la transformation a lieu à relativement haute température (1<sup>er</sup> nez du diagramme TTT), une morphologie de type « plume » est observée (Figure III.12). Cette morphologie est constituée de plaquettes primaires entourées d'une série de plaquettes secondaires parallèles et interconnectées par une multitude de plaquettes tertiaires comme préalablement décrit par Goldberg et al. [GOL 75] (chapitre I). Les métallographies présentées sur les Figure III.12a et b montrent que les plaquettes de martensite sont distribuées de manière non uniforme. En effet, elles semblent connectées à travers les grains de phase  $\delta$  telle « une toile d'araignée », laissant de larges plages de matrice non transformées (la fraction maximale de phase  $\alpha'$  formée est de l'ordre de 45% à  $-20^{\circ}\text{C}$ ). De plus, la transformation progresse par formation de nouvelles plaquettes de martensite plutôt que par la croissance de celles existantes puisqu'aucun épaississement n'est observé durant le maintien isotherme. En effet, la comparaison des métallographies réalisées après 1500 secondes (Figure III.12c), 3000 secondes (Figure III.12d) et 15000 secondes (Figure III.12e) de maintien isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  n'a montré aucune variation de l'épaisseur moyenne des plaquettes  $\alpha'$  entre 5%, 22% et 45% de transformation.

Notons que cette morphologie suppose un effet de partitionnement de l'espace où la taille des premières plaquettes formées est directement liée à la taille moyenne des grains de phase  $\delta$  puisque ce sont les joints de grain qui limitent la longueur des plaquettes. Le volume du grain de phase  $\delta$  est ainsi divisé en deux, laissant place à la formation de plaquettes secondaires. En conséquence, les plus petites plaquettes sont les dernières formées et leur dimension dépend du volume  $\delta$  restant.

Les mêmes caractéristiques (morphologie et taille) sont obtenues pour une température de  $-40^{\circ}\text{C}$ , à taux de transformation équivalent (Figure III.13). Ainsi, pour ce domaine du diagramme TTT, la température de transformation martensitique isotherme ne semble pas avoir d'influence directe sur la dimension des plaquettes. Seul l'avancement de la transformation contrôle la taille des plaquettes formées à un instant  $t$ .



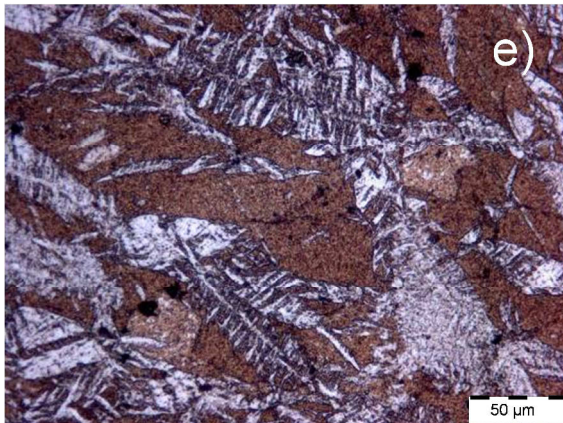
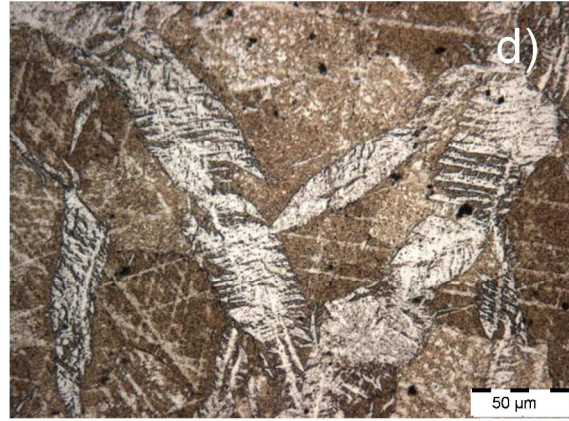


Figure III.12 : Morphologie de la martensite formée dans le premier nez du diagramme TTT (-20°C) à différents grossissements. Notons que les métallographies c), d) et e) présentent l'évolution de la morphologie « plume » en fonction de la durée du maintien isotherme et ainsi du taux de phase  $\alpha'$  : (c) après 1500 s de maintien isotherme menant à 5% de phase  $\alpha'$ , (d) après 3000 secondes de maintien menant à 22 % de phase  $\alpha'$  et (e) après 15000 s de maintien isotherme menant à 45% de phase  $\alpha'$ . Les taux de phase ont été évalués par DRX et analyses d'images.



Figure III.13 : Morphologie de la martensite formée dans le premier nez du diagramme TTT (-40°C).

Lorsque la transformation se produit à plus basses températures, dans le 2<sup>ème</sup> domaine du diagramme TTT, la morphologie diffère. Pour les différents cas étudiés, la fraction de  $\alpha'$  formée est de l'ordre de 70%. La martensite se présente sous forme de fines lattes parallèles à la suite d'un isotherme à -140°C (Figure III.14a) où à une trempe à l'azote liquide Figure III.14b). Dans chacun de ces deux cas, une orientation morphologique principale des lattes est recensée dans les grains de phase  $\delta$ . De plus, les métallographies réalisées à plus faible grossissement montrent très clairement que les lattes sont distribuées de manière uniforme (Figure III.14c).

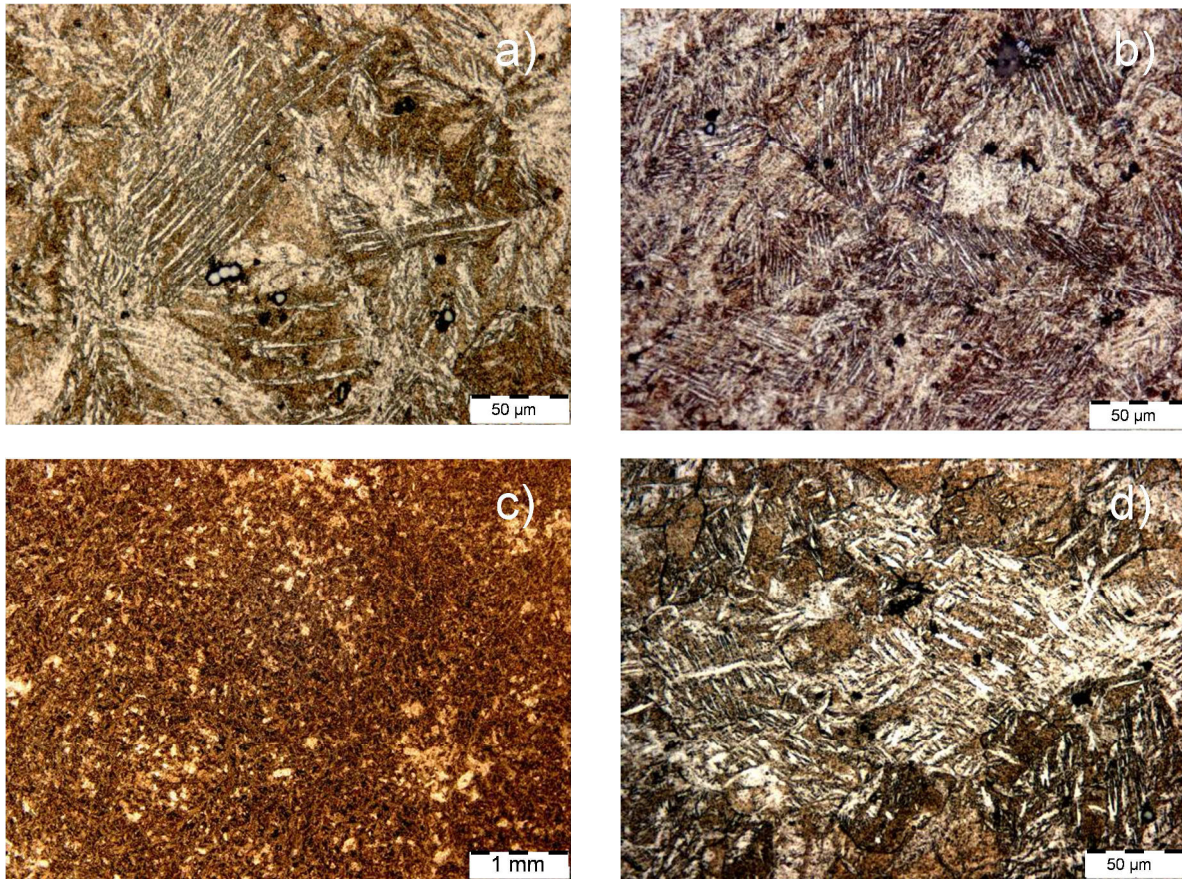


Figure III.14 : Morphologies de la martensite formée dans le deuxième nez du diagramme TTT suite à un maintien isotherme à (a)  $-140^{\circ}\text{C}$ , (b et c)  $-196^{\circ}\text{C}$  (grossissements différents) et (d) à  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Notons que la morphologie de la martensite formée à  $-70^{\circ}\text{C}$ , température intermédiaire aux deux domaines du diagramme TTT, semble être une combinaison des deux précédentes (Figure III.14d).

#### III.1.1.5. Influence de cycles thermiques sur la cinétique de transformation

La cinétique de transformation de l'alliage PuGa 1at.% étant très dépendante de l'histoire thermomécanique de l'échantillon, l'influence de la répétition d'un même cycle thermique sur la cinétique de transformation isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  et sur la microstructure de la phase  $\delta$  en fin de traitement a également été analysée.

##### III.1.1.5.1. Protocole expérimental

Afin d'étudier cet effet, une série de 15 cycles thermiques tel celui présenté sur la Figure III.15 a été réalisée. Chaque cycle s'organise de la manière suivante :

- une période de conditionnement à  $25^{\circ}\text{C}$  pendant 6 heures (section en rouge ①) comme conseillé par Jeffries et al. [JEF 09A] visant à maximiser le taux de transformation (cf Chapitre I) ;

- un maintien isotherme de 3 heures à  $-20^{\circ}\text{C}$  (section en bleu ②) menant à la transformation martensitique ;
- un chauffage à  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $360^{\circ}\text{C}$  (section en vert ③) provoquant la réversion de la martensite  $\alpha' \rightarrow \delta$  ;
- un maintien de 45 minutes à  $360^{\circ}\text{C}$  de sorte à restaurer complètement la phase  $\delta$  (section en orange ④) ;
- un retour à la température ambiante (section en rose ⑤).

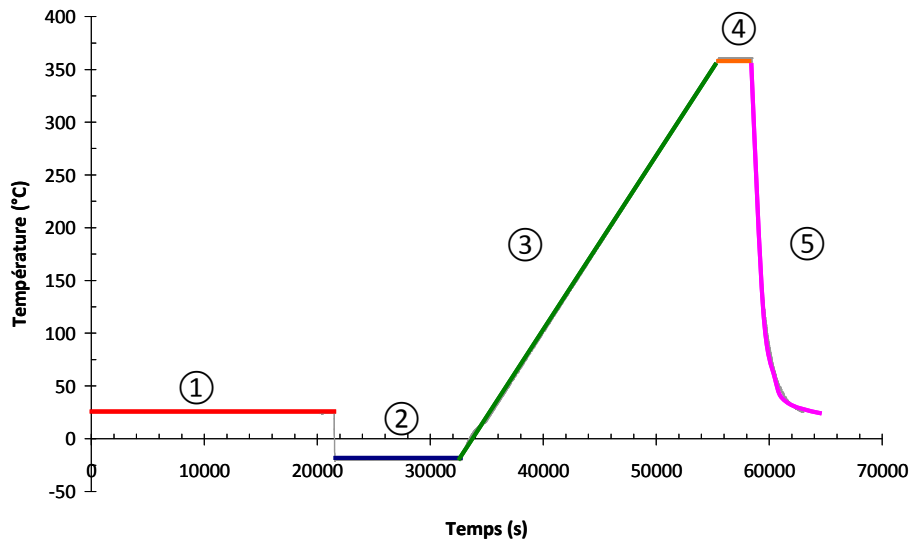


Figure III.15 : Description des différentes étapes constituant un cycle thermique.

#### III.1.1.5.2. Cinétiques

L'influence des cycles thermiques sur la cinétique de transformation martensitique est présentée sur la Figure III.16. Les évolutions du temps d'incubation ainsi que du taux de martensite  $\alpha'$  formée à la saturation sont respectivement présentées sur les Figure III.17 et Figure III.18. Les résultats obtenus montrent que les cycles thermiques répétés sur le même échantillon modifient considérablement la cinétique de transformation. Deux caractéristiques majeures sont observées :

- la cinétique de transformation est accélérée ; en effet le temps d'incubation de la transformation martensitique isotherme décroît fortement en fonction du nombre de cycles ; il est presque divisé par deux au bout du troisième cycle ; à partir du cinquième cycle, la cinétique de transformation est rapide ; le temps d'incubation de la transformation ne peut plus être précisé puisqu'il est inférieur au temps minimum d'analyse par DRX ;
- le taux de martensite  $\alpha'$  formée à la saturation de la transformation montre une diminution progressive passant de 44% après le premier maintien isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  à 6% à la fin de la dixième isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$ .



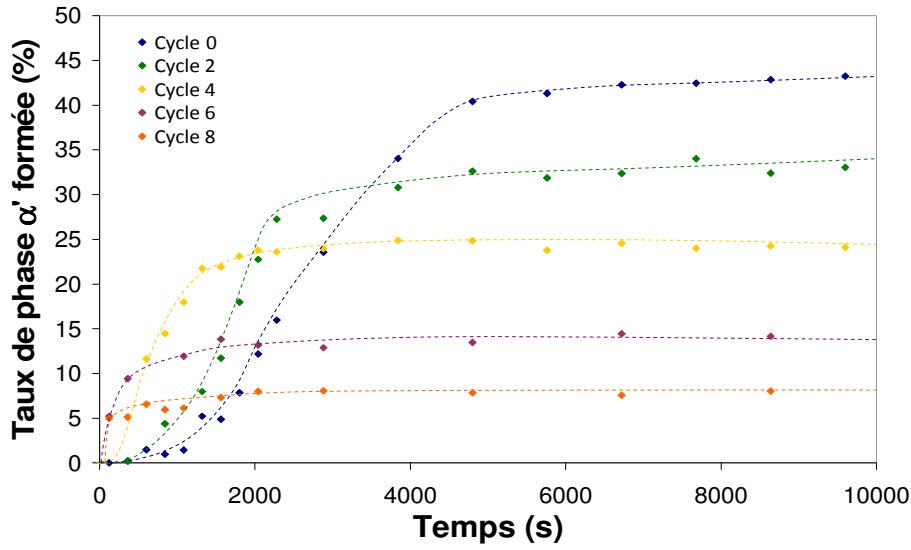


Figure III.16 : Cinétiques de transformation à -20°C de l'alliage PuGa 1at.% en fonction du temps, pour divers cycles successifs.

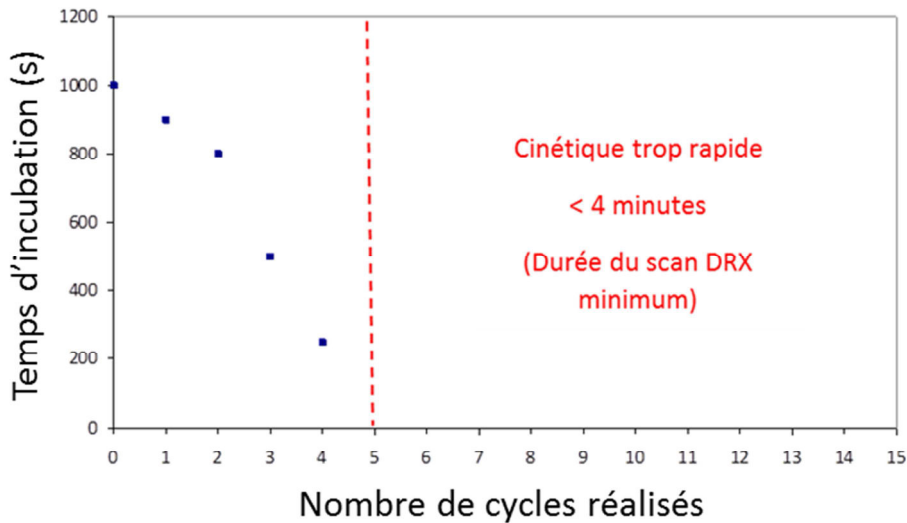


Figure III.17 : Temps d'incubation de la cinétique à -20°C en fonction du nombre de cycles thermiques.

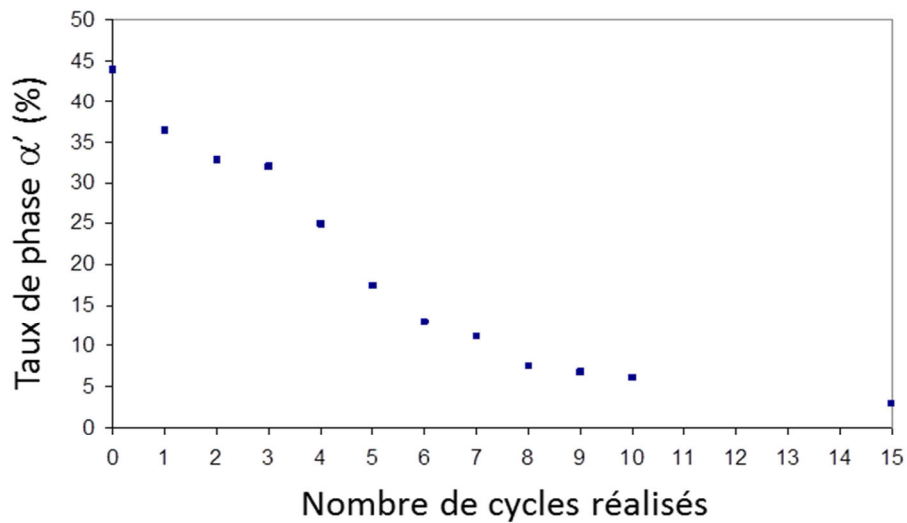


Figure III.18 : Taux de phase  $\alpha'$  à la saturation en fonction du nombre de cycles thermiques.

Ces résultats confirment que la cinétique de transformation et la fraction de phase formée à saturation sont très sensibles à l'état microstructural de l'alliage.

III.1.1.5.3. Microstructure

A la suite de 15 cycles successifs, l'échantillon a été analysé par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Etant donné le traitement thermique appliqué, à chaque fin de cycle l'échantillon est monophasé  $\delta$ . Les micrographies présentées sur la Figure III.19 présentent une microstructure hétérogène en termes de tailles de grains de phase  $\delta$ . En effet, alors qu'une partie des grains de phase  $\delta$  conserve une taille voisine de 60  $\mu\text{m}$ , d'autres grains ont une taille bien plus faible avec une diminution allant jusqu'à 15  $\mu\text{m}$ . Au vu du caractère très hétérogène de la propagation de la martensite au sein de l'alliage PuGa 1at.% (Figure III.12a), la Figure III.19 suggère que seuls les grains de phase  $\delta$  partiellement transformés en martensite présentent ensuite une taille significativement diminuée. Ne disposant pas d'analyse EBSD, il est difficile de déterminer si les joints observés sont des joints de forte désorientation ou des sous-joints de grains. Enfin, ces observations ne révèlent aucune fissure dans l'échantillon.

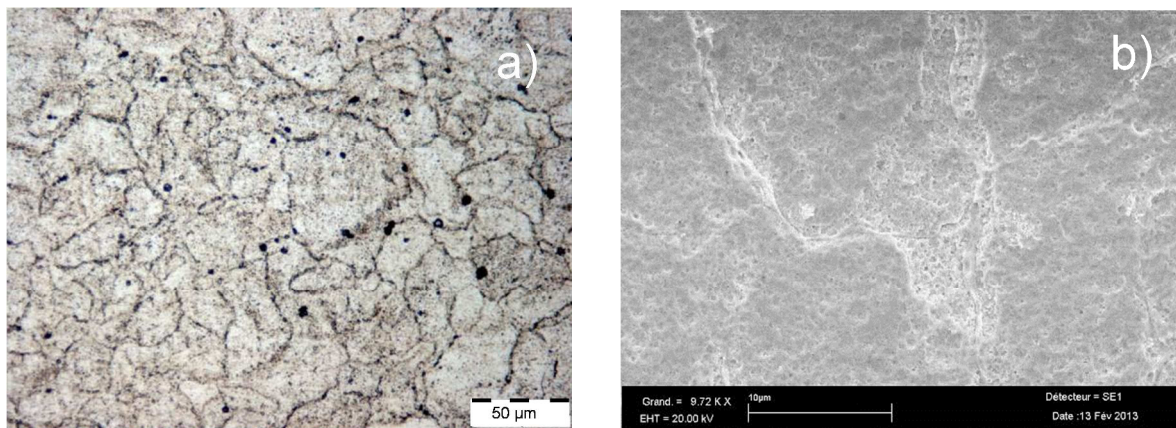


Figure III.19 : Observation d'une diminution significative de la taille des grains de phase  $\delta$  après 15 cycles thermiques à partir a) d'une Métallographie Optique ainsi que b) d'une image MEB de l'alliage PuGa 1at.%.

L'influence des cycles thermiques sur la cinétique de transformation a également été étudiée par dilatométrie sur un échantillon plus massif. La formation de fissures au cours des cycles thermiques a été observée dès le quatrième cycle thermique comme l'illustrent les images MEB de la Figure III.20. L'existence de ces fissures révèle une importante accumulation de contraintes dans le matériau au cours des cycles thermiques successifs et donc des cycles de transformations de phase qui en découlent.

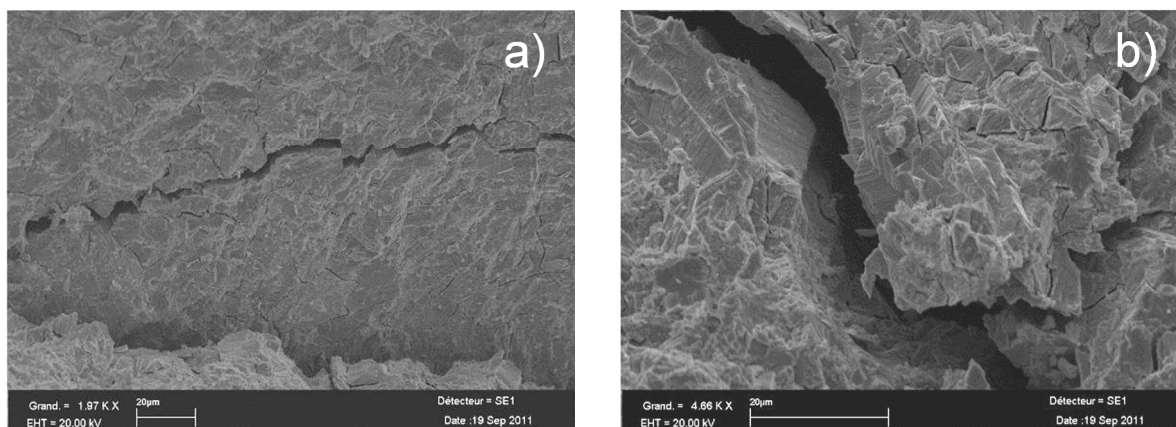


Figure III.20 : Caractérisations MEB de l'alliage PuGa 1at.% ayant subi 4 cycles de traitement thermique au sein du dilatomètre. Deux zones fissurées a) et b) de l'échantillon sont présentées.

III.1.1.5.4. Effet d'un maintien prolongé d'un an à température ambiante

Afin d'étudier une éventuelle relaxation des contraintes introduites dans l'échantillon lors du cyclage thermique précédemment détaillé, l'échantillon a été maintenu 1 an à température ambiante. Au terme de cette période, une dernière transformation à  $-20^{\circ}\text{C}$  a finalement été réalisée.

La cinétique de transformation isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  dans l'alliage PuGa 1at.% pour cet échantillon cyclé 15 fois, puis maintenu à température ambiante un an, est portée Figure III.21 en addition aux cinétiques caractérisées au cours des différents cycles.

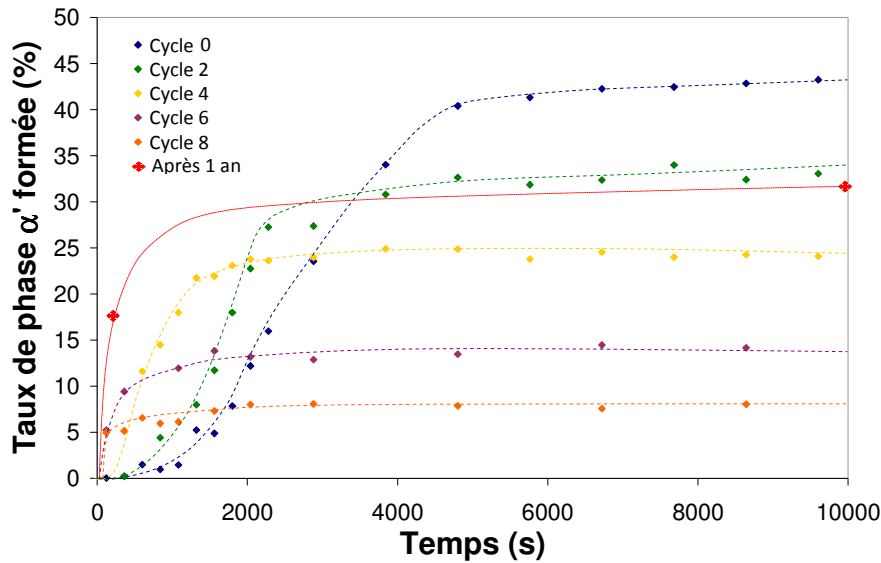


Figure III.21: Modification de la cinétique de transformation isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  après une année d'attente à température ambiante.

Les résultats montrent qu'aux premiers instants la cinétique de transformation est aussi rapide que celle obtenue pour les échantillons cyclés de nombreuses fois puisque 17% de martensite  $\alpha'$  se forment durant les quatre premières minutes d'analyse DRX. Par contre, à saturation, près de 30% de phase  $\alpha'$  se sont finalement formés après un an d'attente alors que seulement 3% de transformation étaient apparus à la suite du 15<sup>ème</sup> cycle.

La microstructure de cet échantillon est présentée sur la Figure III.22. La taille des grains de phase  $\delta$  ainsi que la morphologie « plume » de la martensite n'ont pas été modifiées (Figure III.22a). En effet, rappelons que suite aux 15 premiers cycles thermiques, une diminution conséquente de la taille des grains de phase  $\delta$  ayant été le siège d'une transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  avait été observée (Figure III.19a). Cependant, une différence majeure est introduite puisque la martensite se forme à présent au niveau des joints de grains  $\delta$  ( Figure III.22b).

Considérant la diffusion des solutés inexistante à température ambiante, la possibilité de transformer de nouveau l'alliage après une longue attente suppose une modification de son état de contrainte. Cette observation contribue ainsi à confirmer la présence d'une relaxation de ces contraintes.

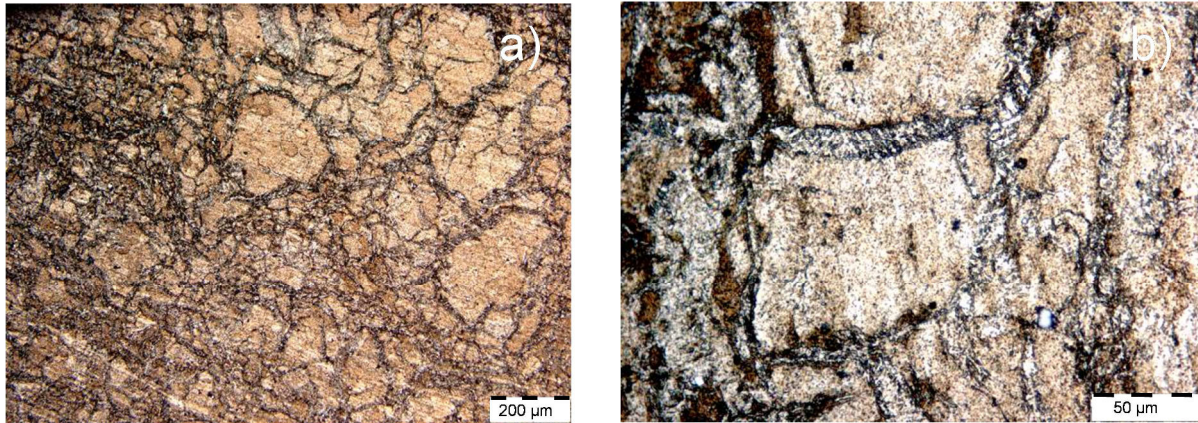


Figure III.22 : Microstructure de l'alliage PuGa 1at.% transformé à  $-20^{\circ}\text{C}$  après 15 cycles thermiques et un an de maintien à température ambiante. Deux échelles différentes sont présentées : a)  $200\ \mu\text{m}$  et b)  $50\ \mu\text{m}$ .

### III.1.2. Analyses phénoménologiques des cinétiques de transformation isotherme

Une analyse phénoménologique des cinétiques de transformation a été réalisée afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors des différents maintiens isothermes. Pour cela, deux formalismes de cinétique de transformation proposés par Kaufman et Cohen (KC) [KAU 58] puis par Pati et Cohen (PC) ont été utilisés [PAT 69][PAT 71].

Nous présentons tout d'abord les deux modèles, puis l'obtention des paramètres de ces modèles et enfin leur application et comparaison aux résultats expérimentaux.

#### III.1.2.1. Présentation des modèles

##### III.1.2.1.1. Modèle de Kaufman et Cohen

En 1958, Kaufman et Cohen [KAU 58] ont proposé un modèle phénoménologique de nucléation-croissance permettant de décrire les cinétiques de transformation martensitique isotherme dans les aciers.

Dans le cadre de leurs travaux, les auteurs considèrent une nucléation hétérogène sur des sites préférentiels (dislocations par exemple) dont la densité initiale est connue et invariante. La formation d'une plaquette de martensite nécessite l'expansion de boucles de dislocations préexistantes (voire la création de nouvelles boucles) et le caractère isotherme de la transformation est supporté par des fluctuations thermiques suffisamment importantes pour permettre la rapide expansion de ces boucles de dislocations.

Ce formalisme est caractérisé par l'équation III.1 suivante :

$$\frac{df}{dt} = n_i V_m \nu \exp\left(\frac{-\Delta W}{RT}\right) \quad (\text{III.1})$$

Sachant que,

- $n_i$  nombre d'embryons par unité de volume initialement présents dans la phase  $\delta$  (germe. $\text{cm}^{-3}$ );
- $V_m$  volume moyen des lattes de martensite  $\alpha'$  ( $\text{cm}^3$ );
- $\nu$  fréquence de vibration du réseau ( $\text{s}^{-1}$ );
- $\Delta W$  barrière énergétique de germination ( $\text{J.mol}^{-1}$ );

R      constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);  
 T      température du maintien isotherme (K).

### III.1.2.1.2.      Modèle de Pati et Cohen

Pati et Cohen **[PAT 69][PAT 71]** se sont associés dans le cadre de l'étude de la transformation martensitique isotherme d'un alliage FeNiMn afin de partager leurs connaissances. En effet, les recherches de Cohen et de ses associés étaient principalement orientées vers le développement de modèles cinétiques et leurs validations expérimentales alors que celles de Pati concernaient principalement l'étude du taux de nucléation ainsi que du volume significatif des lattes de martensite formées à partir d'analyses métallographiques. Selon Pati et Cohen, la cinétique de transformation est principalement liée à la formation de nouvelles plaquettes de martensite. La transformation martensitique isotherme peut être étudiée de façon satisfaisante en se focalisant principalement sur le processus de nucléation en faisant abstraction du phénomène de croissance. Au cours de l'avancement de la transformation, la vitesse de nucléation augmente jusqu'à un maximum puis diminue. L'augmentation de la vitesse de nucléation dépendrait d'un effet auto-catalytique correspondant soit à une augmentation du nombre de sites actifs de nucléation soit à une diminution de l'énergie d'activation de la transformation (via la présence de contraintes qui amèneraient une force motrice supplémentaire). Pati et Cohen se sont tout d'abord inspirés de l'approche de Raghavan and Entwistle **[RAG 65]** suivant laquelle une production auto-catalytique de nouveaux embryons proportionnelle au volume de martensite  $\alpha'$  formée s'ajouterait au nombre d'embryons par unité de volume ( $n_i$ ) initialement présents dans la phase  $\delta$ .  $N_v$  correspond au nombre d'embryons dans l'alliage à un temps donné, qui sont devenus des germes et ont généré des lattes de martensite. Le nombre d'embryons existant à l'instant  $t$  par unité de volume est alors donné par la relation suivante (III.2) :

$$n_t = (n_i + pf - N_v)(1 - f) \quad (III.2)$$

Notons que le nombre de lattes de martensite par unité de volume  $N_v$  peut s'exprimer par la relation (III.3) où  $\bar{v}$  est le volume moyen des lattes de martensite (cm<sup>3</sup>) :

$$N_v = \frac{f}{\bar{v}} \quad (III.3)$$

D'après Shih *et al.* **[SHI 55]**, la vitesse de germination par unité de volume dans l'alliage peut s'exprimer avec l'équation (III.4) suivante :

$$\frac{dN_v}{dt} = n_t v \exp\left(\frac{-\Delta W}{RT}\right) \quad (III.4)$$

Le modèle ainsi proposé par Pati et Cohen dans le cadre d'une première étude cinétique de la transformation martensitique isotherme est le suivant (III.5) :

$$\frac{df}{dt} = \frac{dN_v}{dt} \cdot v = (n_i + pf - N_v)(1 - f)vv \exp\left(\frac{-\Delta W}{RT}\right) \quad (III.5)$$

où  $f$  correspond au taux de phase  $\alpha'$  formée,  $n_i$  au nombre d'embryons par unité de volume (cm<sup>-3</sup>),  $p$  au facteur auto-catalytique de la nucléation (germes.cm<sup>-3</sup>) correspondant au nombre d'embryons

générés par unité de volume de latte de martensite formée,  $N_v$  au nombre de lattes de martensite par unité de volume (nombre d'embryons transformés),  $v$  ( $\text{cm}^3$ ) le volume moyen des lattes de martensite formées uniquement durant un intervalle de temps  $dt$ ,  $\nu$  la fréquence de vibration du réseau ( $\text{s}^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfait égale à  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  la température du maintien isotherme ( $^\circ\text{K}$ ) et  $\Delta W$  la barrière énergétique ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Par la suite, Pati et Cohen ont proposé une amélioration de leur modèle permettant de considérer l'évolution réelle de la taille des plaquettes de martensite durant le maintien isotherme mais également lors d'une variation de la température de transformation. En effet, cet ajustement du modèle est très intéressant car il permet de s'affranchir du terme  $v$ , difficilement mesurable expérimentalement puisqu'il ne tient compte que des nouvelles plaquettes formées durant un intervalle de temps minime. Pour cela,  $v$  est remplacé par le terme  $\left(\bar{v} + \frac{d\bar{v}}{d\ln N_v}\right)$ , car  $v = \frac{df}{dN_v} = \frac{d(N_v \bar{v})}{dN_v}$ , considérant ainsi la valeur moyenne des plaquettes formées depuis les premiers instants de transformation.

Dans ce cas, le modèle cinétique est décrit par l'équation III.6 suivante :

$$\frac{df}{dt} = (n_i + pf - N_v)(1 - f)v \exp\left(\frac{-\Delta W}{RT}\right) \left(\bar{v} + \frac{d\bar{v}}{d\ln N_v}\right) \quad (\text{III.6})$$

### III.1.2.2. Paramétrage

Une estimation de différents paramètres décrivant les modèles de KC et PC a été nécessaire pour calculer les cinétiques isothermes de transformation martensitique de l'alliage PuGa 1at.%. En effet, ces derniers ayant été développés pour l'étude d'alliages FeNiMn ils devaient être identifiés pour les alliages de plutonium.

#### III.1.2.2.1. Nombre d'embryons initial $n_i$ présent dans la matrice $\delta$

Le nombre d'embryons  $n_i$  initialement présents dans un grain de phase  $\delta$ , a été estimé à partir des métallographies réalisées sur les échantillons de PuGa 1at.%. Il a été estimé égal à  $10^9$  embryons. $\text{cm}^{-3}$ . En effet, étant donné un diamètre moyen des grains de phase  $\delta$  de  $60 \mu\text{m}$ , cette valeur semble réaliste puisqu'elle correspond à une centaine d'embryons par grain, soit à une distance entre chaque embryon d'environ  $12 \mu\text{m}$ . Notons que cette valeur est intermédiaire à celles proposées dans la littérature. En effet, alors que Pati et Cohen ont considéré  $10^7$  embryons. $\text{cm}^{-3}$  initialement présents dans l'alliage FeNiMn [PAT 69][PAT 71], Turchi et al. ont choisi d'utiliser une valeur de  $10^{12}$  embryons. $\text{cm}^{-3}$  [TUR 07] pour un alliage Pu  $\delta$ .

#### III.1.2.2.2. Fréquence de vibration du réseau $\nu$

La fréquence de vibration du réseau  $\nu$ , correspondant à la fréquence d'essai de nucléation, a été évaluée à partir des travaux de Wong et al. [WON 05]. Les auteurs ont déterminé la distribution de densité d'état des phonons en fonction de leurs énergies pour un alliage PuGa 2at.% en phase  $\delta$  dont la taille des grains est de l'ordre de  $90 \mu\text{m}$  (Figure III.23a). Les résultats obtenus à partir d'analyses

HRIXS (High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering – diffusion inélastique de photons) sont présentés sur la Figure III.23b révélant l'énergie moyenne d'un phonon à 6,8 meV.

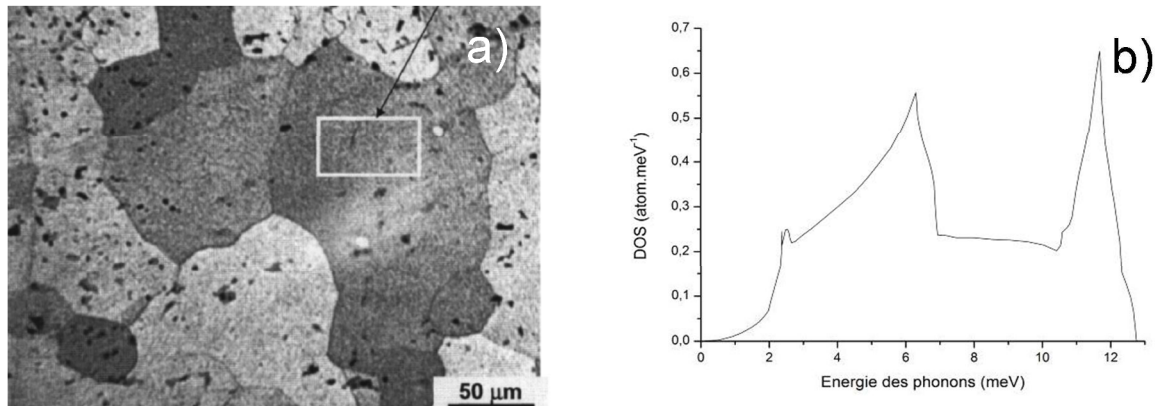


Figure III.23 : Analyses (a) MEB et (b) HRIXS de l'alliage PuGa 2at.%.

La valeur de la fréquence de vibration  $\nu$  a ainsi pu être évaluée à  $1,64 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  à partir de la relation de Planck (III.7) sachant que  $E$  correspond à l'énergie du photon (J) et que  $h$  est la constante de Planck (J.s).

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (7)$$

Notons que ce résultat est très proche de celui utilisé de manière générale soit  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , notamment dans les travaux de Pati et Cohen [PAT 69][PAT 71] et Turchi *et al.* [TUR 07]. Il est également intéressant de signaler que certains auteurs utilisent une valeur de  $10^7 \text{ s}^{-1}$ , car cette fréquence est plutôt associée à la fréquence de mobilité des dislocations [ADL 92].

### III.1.2.2.3. Volume des plaquettes de martensite $\alpha'$

Une analyse statistique des plaquettes de martensite formées dans le domaine de températures [-20°C ; -60°C] appartenant au premier nez de transformation du diagramme TTT a été réalisée. Pour cela, les métallographies obtenues après 1500 secondes, 3000 secondes et 15000 secondes de maintien isotherme à -20°C et présentées sur la Figure III.13 (c, d et e) ont été considérées.

Cette étude a tout d'abord confirmé l'existence de trois types de plaquettes de martensite tout au long de la transformation martensitique isotherme à -20°C. En effet, comme le montre la Figure III.24, trois profils gaussiens distincts associés aux plaquettes primaires, secondaires et tertiaires sont systématiquement observés après 1500 secondes, 3000 secondes et 15000 secondes de maintien. Ces trois catégories caractéristiques présentent respectivement des longueurs constantes avoisinant les 60 µm, 15 µm et 4 µm. Notons que la taille des plus grandes lattes correspond à la taille moyenne des grains de phase  $\delta$ . La diminution de la taille des lattes de martensite s'avère ensuite être en accord avec les effets d'encombrement stérique et l'apparition de contraintes dans le matériau.

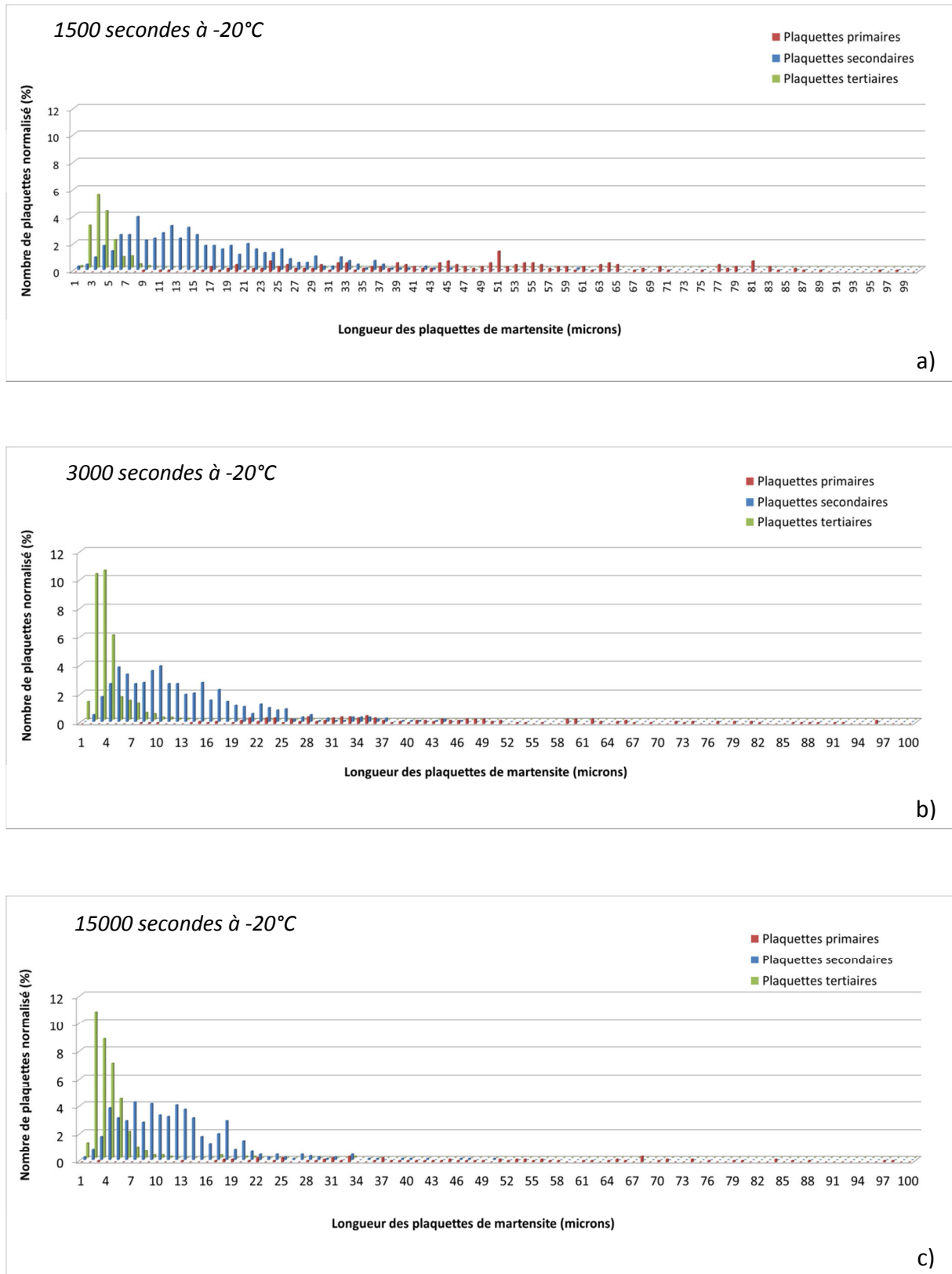


Figure III.24 : Etude statistique de la longueur des plaquettes de martensite mesurables sur les métallographies réalisées après (a) 1500 secondes, (b) 3000 secondes et (c) 15000 secondes de maintien isotherme à -20°C.



De plus, comme le montre la Figure III.25 une reconstruction 3D de la morphologie « plume » suite à une succession de coupes métallographiques (environ  $1,5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur de matière enlevée lors de chacune de ces coupes) a révélé une géométrie ellipsoïdale des plaquettes de martensite  $\alpha'$  présentant des ratios  $a/b = 20$  et  $a/c = 1,5$  indispensables à la détermination des volumes caractéristiques.

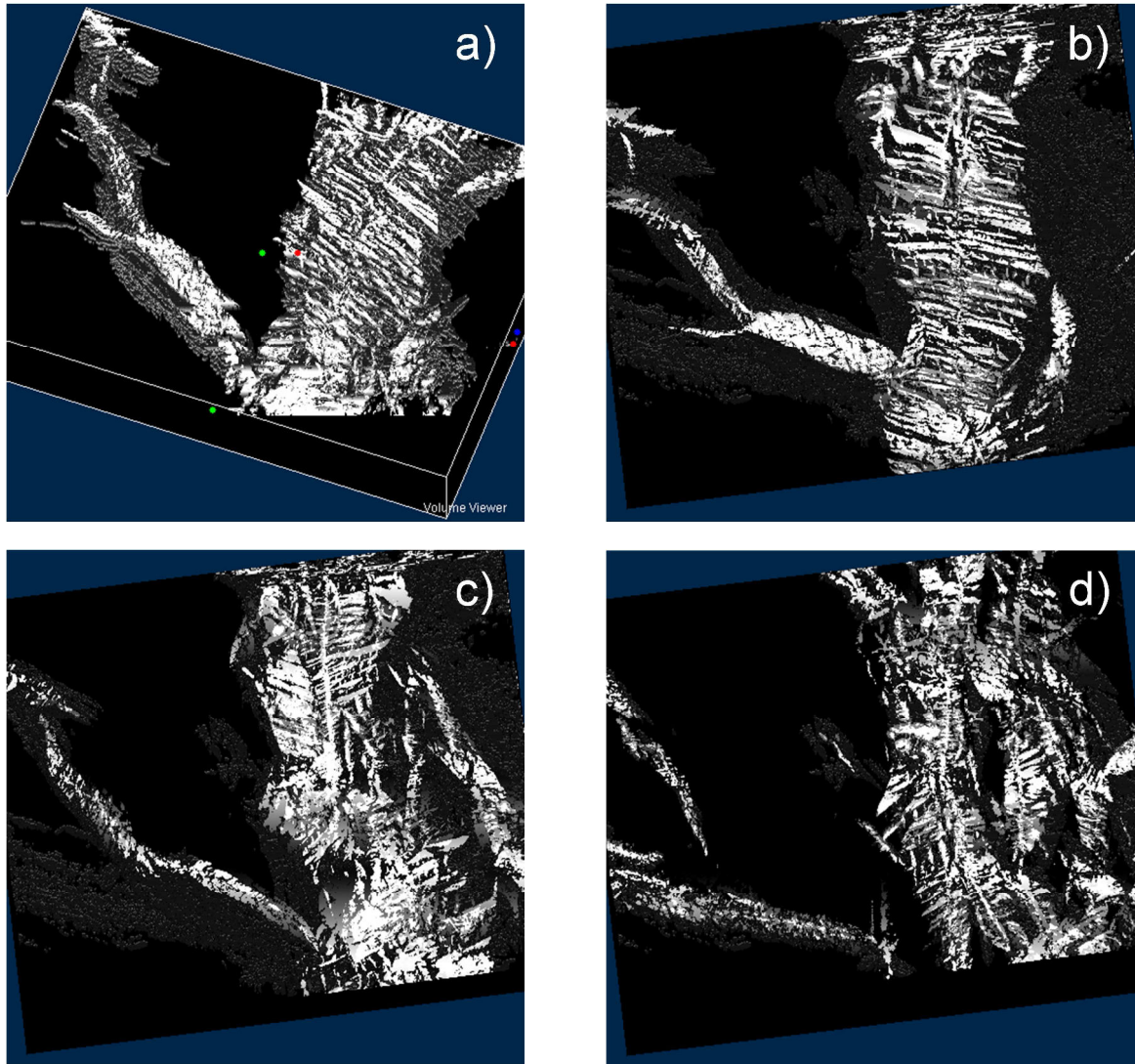


Figure III.25 : a) Reconstruction 3D de la morphologie « plume » observée dans la partie haute du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%. Les images b), c) et d) présentent des coupes à 3 profondeurs différentes sachant que b) et d) correspondent aux extrémités et que c) est une coupe intermédiaire à environ  $35\ \mu\text{m}$  de profondeur.

Même si une évolution du nombre et de la taille des plaquettes de martensite en fonction de différents temps de maintien isotherme est présentée sur la Figure III.24, il est très important de préciser que seule une partie des plaquettes réellement formées a pu être mesurée et dénombrée à partir des métallographies réalisées. En effet, alors que les plaquettes primaires sont aisément détectables et dénombrables, il n'en est pas de même pour les plaquettes secondaires et tertiaires qui forment progressivement des amas. Ainsi, il devient quasi impossible de caractériser précisément

le terme  $\left(\bar{v} + \frac{d\bar{v}}{d\ln N_v}\right)$  apparaissant dans l'équation de cinétique (III.6). Par ailleurs, comme nous l'avons déjà précisé, l'accès au terme  $v$  est expérimentalement impossible puisque nous ne disposons pas des moyens expérimentaux permettant la détection *In Situ* des nouvelles plaquettes formées par intervalle de temps  $dt$ , l'équation de cinétique (III.5) ne peut donc pas non plus être utilisée en l'état.

Etant donné ce constat, en remplacement du terme  $\left(\bar{v} + \frac{d\bar{v}}{d\ln N_v}\right)$ , une fonction  $\bar{V}$  visant à estimer l'évolution du volume moyen de plaquettes de martensite en fonction de l'avancée de la transformation a été introduite dans l'équation de cinétique (III.6).

De plus, il s'avère également que seuls les volumes maximum et minimum associés aux début et fin de transformation sont connus. Sur cette base, deux expressions de  $\bar{V}$  traduisant deux allures d'évolution différentes ont ainsi été proposées (Figure III.26) :

- Évolution linéaire  $\rightarrow \bar{V} = (-3,77 \times 10^{-9}) f + 3,77 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$
- Evolution exponentielle  $\rightarrow \bar{V} = (3,77 \times 10^{-9}) \exp(-8f) \text{ cm}^3$

Puis le réalisme des deux expressions de la fonction  $\bar{V}$  a été par la suite évalué et discuté.

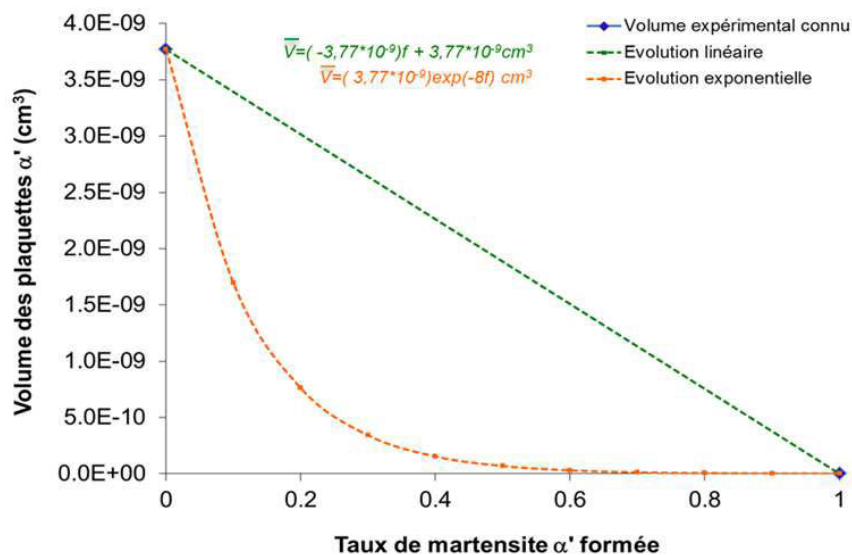


Figure III.26 : Courbes de tendance  $\bar{V}$  proposées et étudiées afin de décrire au mieux l'évolution réelle du volume des plaquettes de martensite indétectable expérimentalement.

**Remarques :**

- Une évolution de  $\bar{V}$  qui serait une courbe miroir de la courbe exponentielle proposée (pointillée) n'a pas été considérée car elle ne correspondrait pas aux observations expérimentales.
- Même si les résultats montrent que la transformation ne révèle qu'un caractère partiel, la fonction  $\bar{V}$  a été ajustée en considérant que le volume minimum des plaquettes de martensite correspondait à une fraction formée de 1. Ceci a été réalisé pour ne pas entraîner un biais qui ferait porter sur cette fonction volume l'effet de saturation alors que celui-ci ne dépend pas du volume puisqu'à saturation il reste toujours de la phase  $\delta$  disponible à la transformation.

Dans le domaine inférieur du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.% [-70°C ; -196°C], c'est une variation linéaire  $\bar{V} = -2.2 \times 10^{-12} f + 1.8 \times 10^{-10}$  qui a été considérée afin de restituer la morphologie fine et parallèle. Cette morphologie est bien plus simple que la précédente puisqu'elle présente une diminution progressive de longueur de ces lattes avec l'avancement de la transformation relative à la taille ainsi qu'à la forme quasi circulaire des grains  $\delta$ .

### III.1.2.3. Calculs des cinétiques de transformation

#### III.1.2.3.1. Modèle de Kaufman et Cohen

Les calculs réalisés à partir du modèle de Kaufman et Cohen ont montré que ce formalisme ne permettait pas de restituer la cinétique de transformation martensitique isotherme dans l'alliage PuGa 1at.%. En effet, comme le montre la

Figure III.27 une augmentation brutale du taux de martensite  $\alpha'$  en début de la transformation est calculée quel que soit le type d'évolution de volume de plaquettes de martensite considéré durant le maintien, empêchant ainsi la restitution du temps d'incubation observé notamment pour la cinétique expérimentale à -20°C. Une variation des paramètres  $n_i$ ,  $v$ , et  $\Delta W$  n'a en l'occurrence pas non plus été concluante.

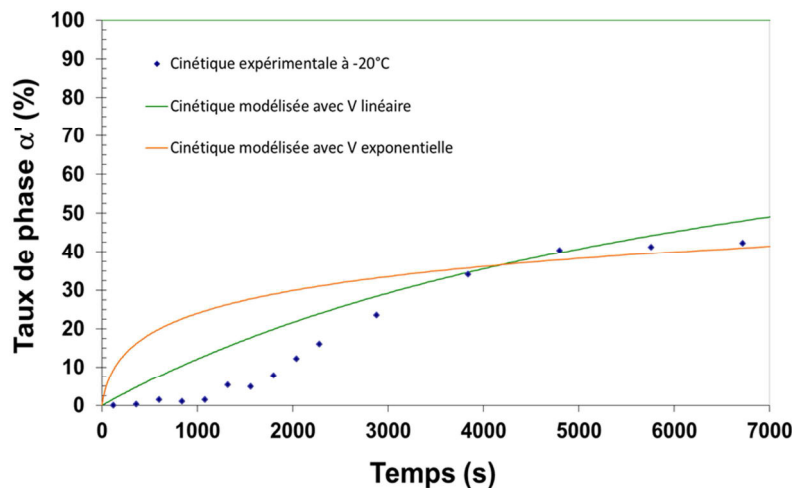


Figure III.27 : Cinétiques de transformation à -20°C calculées à partir du modèle de Kaufman et Cohen et comparaison à l'expérience.

Cette étude n'a ainsi pas été renouvelée à plus basses températures puisque les observations à -20°C ont révélé la nécessité de s'orienter vers un modèle plus complet, considérant un nombre d'embryons variable durant le maintien isotherme.

#### III.1.2.3.2. Modèle de Pati et Cohen

Le formalisme de Pati et Cohen permet de tenir compte de l'évolution du taux de nucléation en fonction du temps par l'introduction d'un paramètre supplémentaire, le facteur auto-catalytique  $p$ .

Les travaux réalisés sur l’alliage FeNiMn par Pati et Cohen ont conduit à des valeurs de  $p$  relativement insensibles à la température du maintien isotherme et à différentes valeurs de  $\Delta W$  (Tableau III.2) :

T (°C)	-80	-90	-105	-115	-125	-140	-183	-196
$p$ (embryons.cm <sup>-3</sup> )	$10^{10}$	$10^{10}$	$10^{10}$	$0,6.10^{10}$	$0,8.10^{10}$	$0,45.10^{10}$	$0,9.10^{10}$	$1,2.10^{10}$
$\Delta W$ (J.mol <sup>-1</sup> )	55 594	50 578	45 144	44 308	40 964	37 202	25 916	24 244

**Tableau III.2 : Evolution du facteur auto-catalytique  $p$  en fonction de la température du maintien isotherme observée par Pati et Cohen dans le cadre de leurs travaux [PAT 71].**

L’analyse phénoménologique a dans un premier temps été réalisée dans le cadre d’un maintien isotherme à -20°C. En effet, c’est à cette température que le temps d’incubation le plus significatif a été observé et que la capacité de ce formalisme à restituer nos données expérimentales peut être évaluée avec pragmatisme. L’étude a ensuite été étendue aux plus basses températures présentant des cinétiques plus rapides. Nous avons séquencé la présentation des résultats en considérant tout d’abord que la barrière énergétique  $\Delta W$  était constante avec l’avancement de la transformation, puis nous avons considéré que ce paramètre pouvait varier au cours de l’avancement de la transformation.

### III.1.2.3.2.1. Etude de la cinétique à -20°C

#### III.1.2.3.2.1.1. $\Delta W$ constant durant le maintien isotherme

Les conditions initiales appliquées sur les paramètres  $n_i$ ,  $v$ ,  $p$  et  $\Delta W$  pour chacune des deux évolutions mathématiques de volume proposées dans la section § III.1.2.2. sont les suivantes :

- $n_i$  et  $v$  sont fixes et égales aux valeurs estimées dans la section § III.1.2.2. quelle que soit la température ou la durée du maintien isotherme étudié ;
- $p$  et  $\Delta W$  sont optimisés et prennent une valeur constante durant le maintien isotherme.

#### III.1.2.3.2.1.2. Ajustement de $p$ et $\Delta W$ sur l’ensemble de la cinétique

Dans un premier temps, une démarche de minimisation de l’écart entre les cinétiques expérimentale et modélisée de la transformation isotherme à -20°C en fonction des valeurs de  $p$  et  $\Delta W$  a été entreprise pour restituer au mieux la cinétique de transformation. Cette minimisation consiste en conséquence à déterminer le couple  $p$ - $\Delta W$  optimal permettant de restituer au mieux l’ensemble de la cinétique de transformation martensitique isotherme dans l’alliage PuGa 1at.%.

La Figure III.28 présente les résultats obtenus en prenant en compte une évolution linéaire du volume des plaquettes. La cartographie montre l’écart entre la cinétique calculée et la cinétique expérimentale pour des valeurs de  $p$  variant de  $10^4$  à  $10^{13}$  embryons.cm<sup>-3</sup> et des valeurs de  $\Delta W$  variant de 65000 à 100000 J/mol. Les valeurs associées aux écarts minimum sont caractérisées par

les zones de couleur bleu foncé. On remarque ainsi que plusieurs couples  $p$ - $\Delta W$  sont très proches de la valeur optimale puisqu'une large bande bleu foncée est observée.

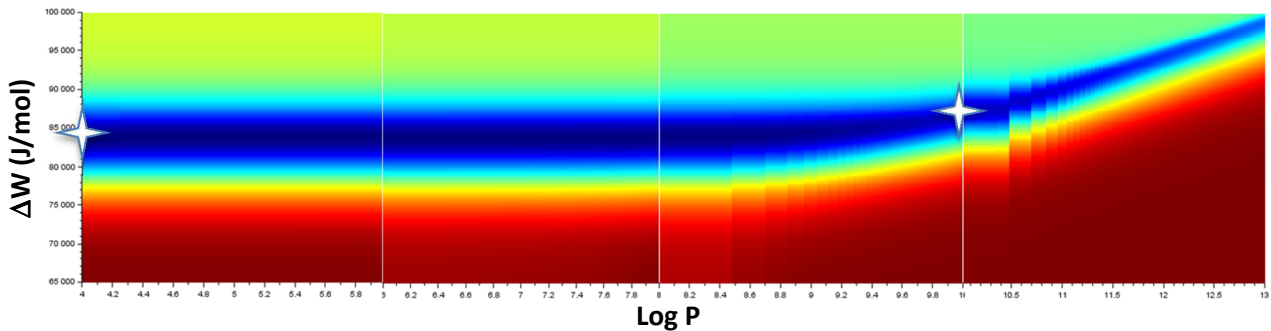


Figure III.28 : Minimisation de l'écart entre la cinétique expérimentale et modélisée de la transformation isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  en fonction des valeurs de  $p$  et  $\Delta W$  en prenant en compte une évolution linéaire du volume moyen des plaquettes de martensite.

Les cinétiques de transformation martensitique isotherme de l'alliage de PuGa 1at.% à  $-20^{\circ}\text{C}$ , modélisées à partir des couples a)  $p_{\min}\text{-}\Delta W_{\min} = 10^4 \text{ germes.cm}^{-3} - 83800 \text{ J.mol}^{-1}$  et b)  $p_{\min}\text{-}\Delta W_{\min} = 10^{10} \text{ germes.cm}^{-3} - 86600 \text{ J.mol}^{-1}$ , sont présentées sur la Figure III.29. Les résultats montrent que ces couples  $p_{\min}\text{-}\Delta W_{\min}$  ne permettent de restituer, ni le temps d'incubation de la transformation, ni la saturation de la transformation.

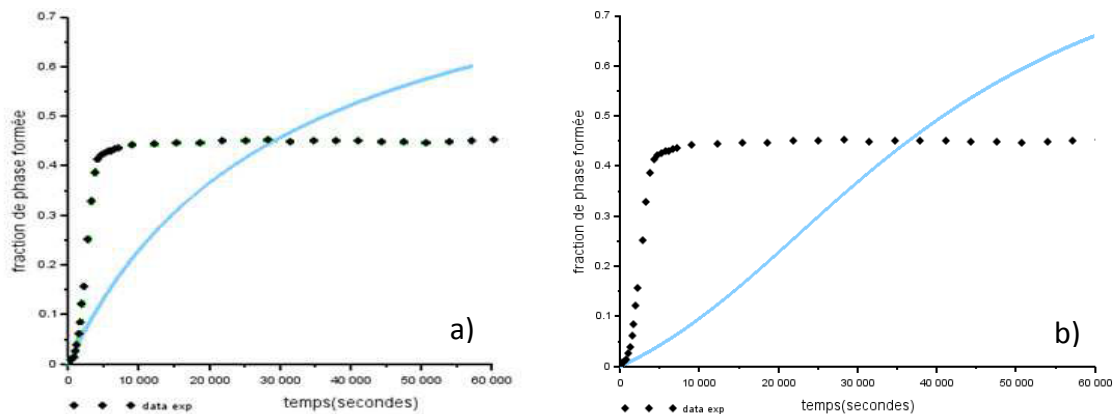


Figure III.29 : Modélisation de la cinétique isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  à partir des couples a)  $p_{\min}$  et  $\Delta W_{\min} = 10^4 \text{ germes.cm}^{-3} - 83800 \text{ J.mol}^{-1}$  et b)  $p_{\min}$  et  $\Delta W_{\min} = 10^{10} \text{ germes.cm}^{-3} - 86600 \text{ J.mol}^{-1}$  en prenant en compte une évolution linéaire du volume moyen des plaquettes de martensite.

**Remarques :** Notons que des résultats similaires ont été obtenus en considérant une évolution exponentielle du volume moyen des plaquettes de martensite.

### III.1.2.3.2.1.3. Ajustement de $p$ et $\Delta W$ sur les premiers instants de la transformation

Etant donné la difficulté de restitution de l'ensemble de la cinétique de transformation, nous avons décidé d'affiner tout d'abord les valeurs des paramètres  $p$  et  $\Delta W$  uniquement sur les premiers instants de la transformation. Ce choix se justifie par le fait que ces deux paramètres sont fortement corrélés au temps d'incubation et à l'accélération de la cinétique. La Figure III.30 présente une minimisation de l'écart entre les cinétiques expérimentale et modélisée de la transformation

isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  en fonction des valeurs de  $p$  et  $\Delta W$  pour chacune des évolutions de volume des plaquettes de martensite  $\alpha'$  étudiée. Les couples optimaux sont représentés par les étoiles blanches. Le calcul d'écart a été réalisé en prenant en compte les données de cinétique expérimentale jusqu'à 3000 s.

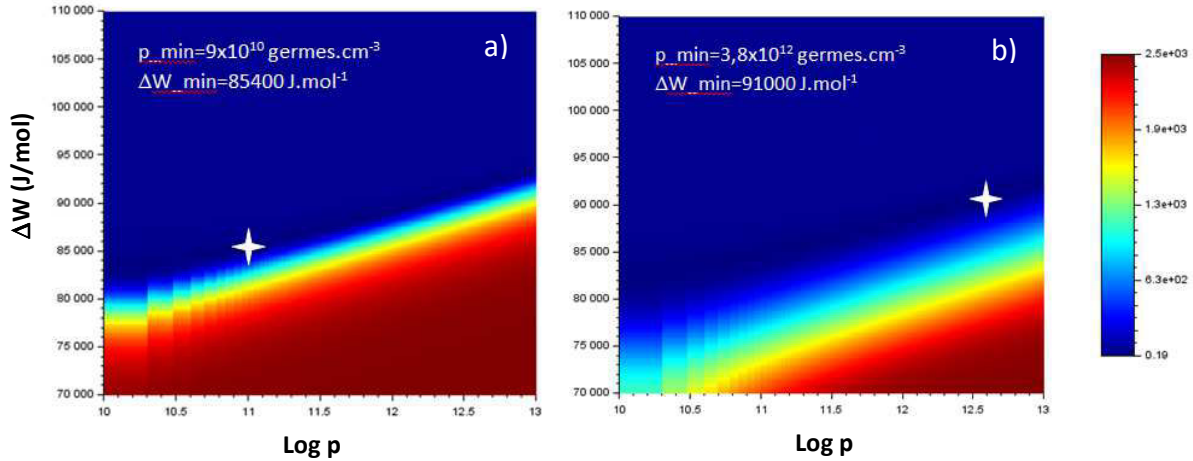


Figure III.30 : Minimisation de l'écart entre la cinétique expérimentale et modélisée des premiers instants de la transformation isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  en fonction des valeurs de  $p$  et  $\Delta W$  en prenant en compte une évolution du volume moyen des plaquettes de martensite a) linéaire et b) exponentielle.

Les premiers instants de la cinétique isotherme modélisés à partir des couples  $p_{\min}$ - $\Delta W_{\min}$  optimisés sont présentés sur la Figure III.31. Une restitution parfaite des données expérimentales est à présent observée révélant ainsi l'adaptation du formalisme de Pati et Cohen à décrire le temps d'incubation caractéristique de la transformation martensitique isotherme dans l'alliage PuGa 1at.%. Cependant, la comparaison des résultats présentés sur les Figure III.31a et b semble suggérer que le choix d'une évolution linéaire des plaquettes de martensite est plus appropriée que celui de l'évolution exponentielle. En effet, une meilleure restitution de la cinétique des premiers instants tend à être observée (Figure III.31a).

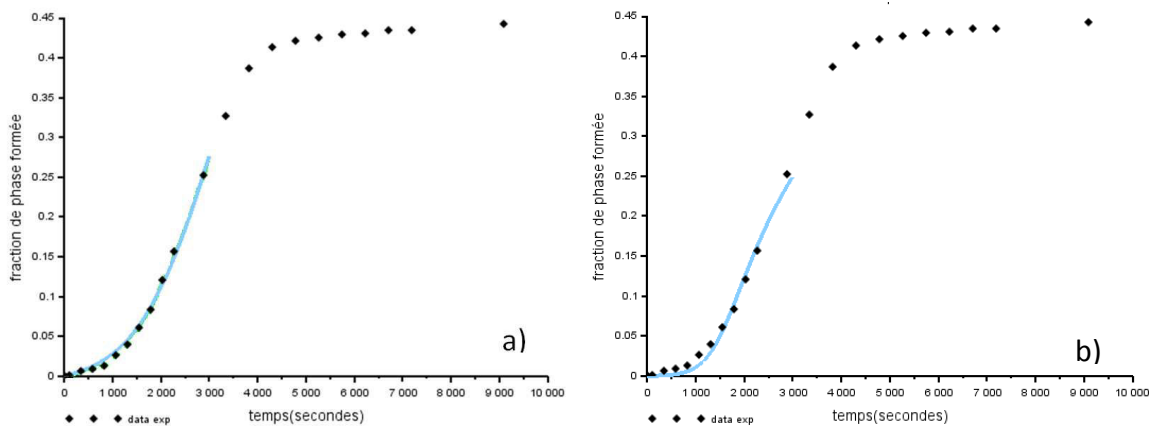


Figure III.31 : Premiers instants de la cinétique isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  modélisée à partir des couples  $p_{\min}$  et  $\Delta W_{\min}$  pour chacune des évolutions de volume des plaquettes de martensite  $\alpha'$  étudiée (a) linéaire et (b) exponentielle.

La modélisation de la cinétique isotherme à  $-20^{\circ}\text{C}$  a ensuite été poursuivie jusqu'à la saturation de la transformation à partir des mêmes couples  $p_{\min}-\Delta W_{\min}$  optimisés. Tout d'abord, la Figure III.32 renforce l'hypothèse que l'évolution linéaire du volume moyen des plaquettes de martensite se formant permet une meilleure restitution de la cinétique expérimentale que l'évolution exponentielle. En effet, l'utilisation de cette dernière mène à une courbe de cinétique calculée qui coupe la courbe de cinétique expérimentale (Figure III.32b). Par ailleurs, les résultats révèlent pour les deux modes de calcul une surestimation du taux de phase  $\alpha'$  formée à la saturation. Ceci suggère que les paramètres optimisés pour restituer parfaitement le temps d'incubation ne permettent pas une restitution complète de la cinétique de transformation martensitique isotherme dans l'alliage PuGa 1at.%.

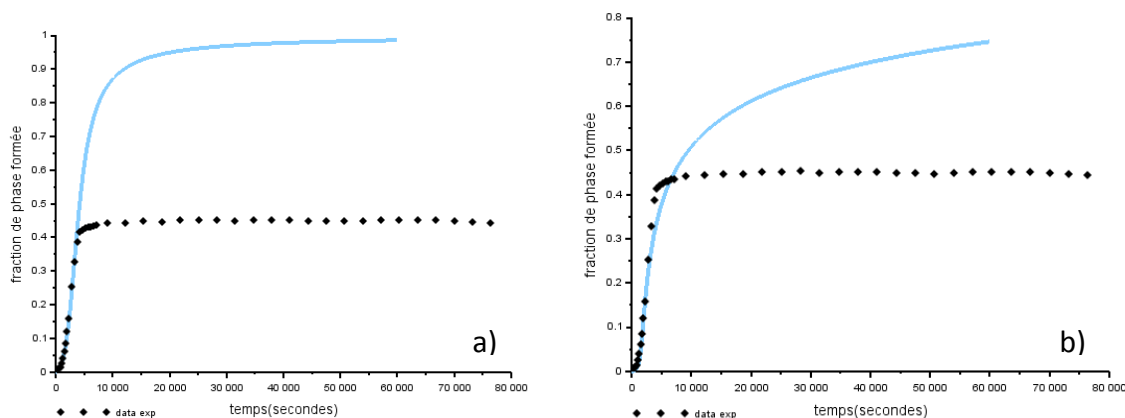


Figure III.32 : Modélisation globale de la cinétique isotherme à  $-20^{\circ}$  à partir des couples  $p_{\min}$  et  $\Delta W_{\min}$  pour chacune des évolutions de volume des plaquettes de martensite  $\alpha'$  étudiée (a) linéaire et (b) exponentielle.

Ces observations révèlent ainsi que les freins considérés dans le formalisme de Pati et Cohen ( $N_v$  et  $(1-f)$ ) sont insuffisants face à la germination induite par l'effet auto-catalytique. En conséquence, l'écart entre les données expérimentales et calculées à partir du modèle de Pati et Cohen suppose l'existence d'un frein supplémentaire actuellement non considéré dans le formalisme. Rappelons que dans cette première approche, la barrière énergétique  $\Delta W$ , ajustée parallèlement au facteur auto-catalytique  $p$ , est considérée constante durant le maintien isotherme en accord avec les travaux de Pati et Cohen [PAT 69][PAT 71]. Or, d'un point de vue théorique, cette barrière énergétique est liée à la somme des forces motrices (chimique ou mécanique) favorisant la transformation et des énergies non chimiques (énergie d'interface, énergie de déformation élastique-plastique-interaction) s'opposant à la transformation. Seule une augmentation des énergies non chimiques avec l'avancement de la transformation isotherme pourrait expliquer la divergence progressive entre les cinétiques expérimentales et modélisées.

Le cisaillement et la contraction volumique de 20% induits lors du changement de phase  $\delta \rightarrow \alpha'$ , impliquent inévitablement l'existence de déformations élastique et plastique. L'énergie qui leur est associée doit être prédominante, par rapport aux énergies d'interface pour expliquer le ralentissement de la cinétique de transformation. Ainsi les origines « mécaniques » qui conduisent à une augmentation de la barrière de germination sont très certainement : i) l'existence de dislocations dans la matrice qui limite la mobilité de l'interface ii) la plus grande énergie de déformation associée à la formation d'une nouvelle latte de martensite  $\alpha'$  dans un milieu biphasé  $\delta + \alpha'$  dont le module et la limite d'élasticité augmente avec la fraction de martensite formée et la taille du volume résiduel de matrice.

Le caractère partiel systématique de la transformation pourrait ainsi s'expliquer par l'existence d'interactions largement supérieures à la force motrice chimique à partir d'un certain taux de phase  $\alpha'$  formée.

#### III.1.2.3.2.1.4. $\Delta W$ Variable durant le maintien isotherme

De ce fait, l'analyse phénoménologique a été reconduite en considérant une barrière énergétique  $\Delta W$  variable au cours du temps et en ne prenant en compte que l'évolution linéaire de  $\bar{V}$  puisque les résultats se sont précédemment avérés plus proches de la réalité. De plus,  $p$  a été fixé à la valeur optimale de  $9 \times 10^{10}$  germes.cm<sup>-3</sup>. Cette approche permet de calculer les valeurs de  $\Delta W$  menant à une restitution complète de la cinétique de transformation martensitique isotherme expérimentale (à chaque instant). Une analyse de l'évolution de  $\Delta W$  durant le maintien isotherme est ensuite réalisée afin d'appréhender les mécanismes mis en jeu et ainsi de vérifier ou non les hypothèses émises dans la section § III.1.2.3.2.1.3., notamment si l'existence d'interactions entre les deux phases peut expliquer l'important ralentissement de la cinétique et le caractère partiel de la transformation martensitique.

La Figure III.33a présente l'évolution de  $\Delta W$  durant le maintien isotherme à -20°C permettant de restituer l'intégralité de la cinétique expérimentale (Figure III.33b, courbe verte). La barrière énergétique, dont la valeur est particulièrement élevée (~86000J/mol), reste constante durant les premiers instants de la transformation puis augmente rapidement avec l'avancement de cette dernière jusqu'à atteindre une valeur de 91000J/mol. Dans le cadre d'une transformation martensitique isotherme, la force motrice chimique reste constante. Les valeurs calculées sont présentées Figure III.34. Ainsi, l'invariance de  $\Delta W$  jusqu'à des taux de phase  $\alpha'$  proches de 35% suggère que les contributions non chimiques restent constantes, i.e. que les interactions sont minimales en début de transformation.

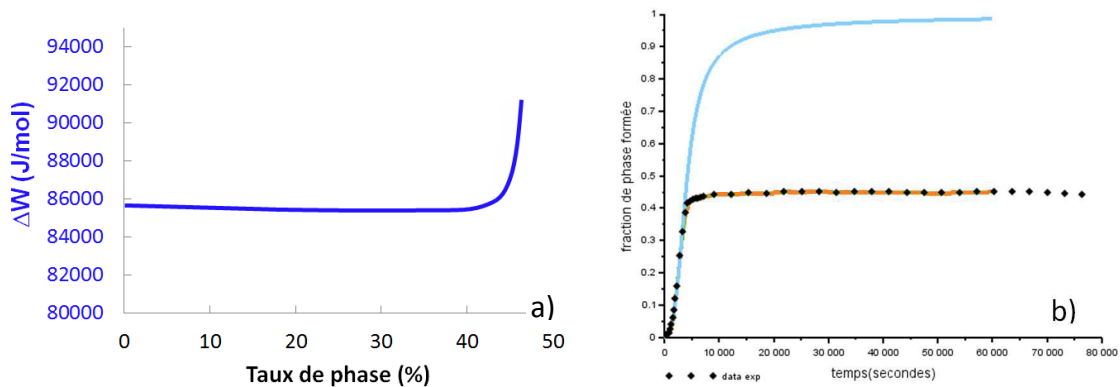


Figure III.33 : a) Evolution de  $\Delta W$  durant le maintien isotherme à -20°C en fonction du taux de martensite b) cinétique expérimentale (points noir) et calculées avec les valeurs variables de  $\Delta W$  variable (courbe orange) et avec une valeur constante de  $\Delta W$  (courbe bleue).



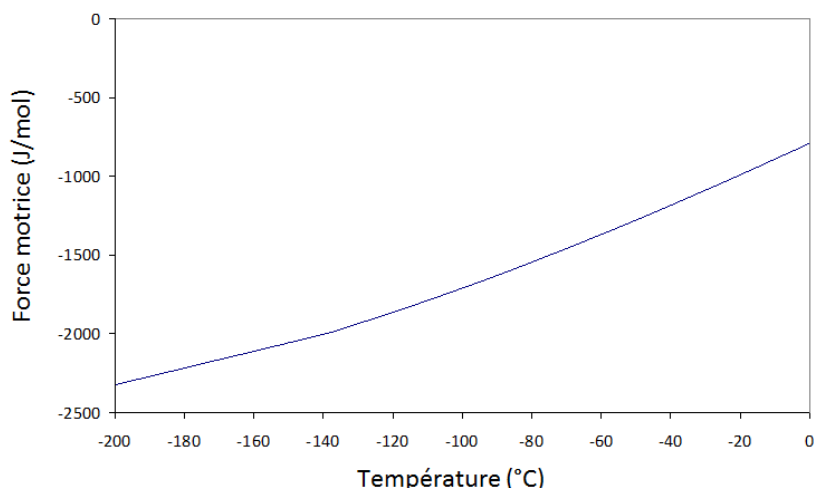


Figure III.34 : Force motrice chimique associée à la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.%.

L'augmentation significative de  $\Delta W$  au-delà des 35% de phase  $\alpha'$  formée témoigne de l'augmentation des termes de frein à la transformation. La superposition des évolutions de  $\Delta W$  ainsi que du paramètre de maille de la phase  $\delta$  durant le maintien isotherme à  $-20^\circ\text{C}$  met en évidence un lien direct entre le point d'inflexion de  $\Delta W$  et l'inversion de l'état de contrainte apparent des cristallites  $\delta$  (Figure III.34) vers 30% de martensite  $\alpha'$  formée. Ces observations participent ainsi à la validation de l'existence d'interactions entre les deux phases, devenant de plus en plus importantes avec l'avancement de la transformation et menant à un arrêt total de la cinétique.

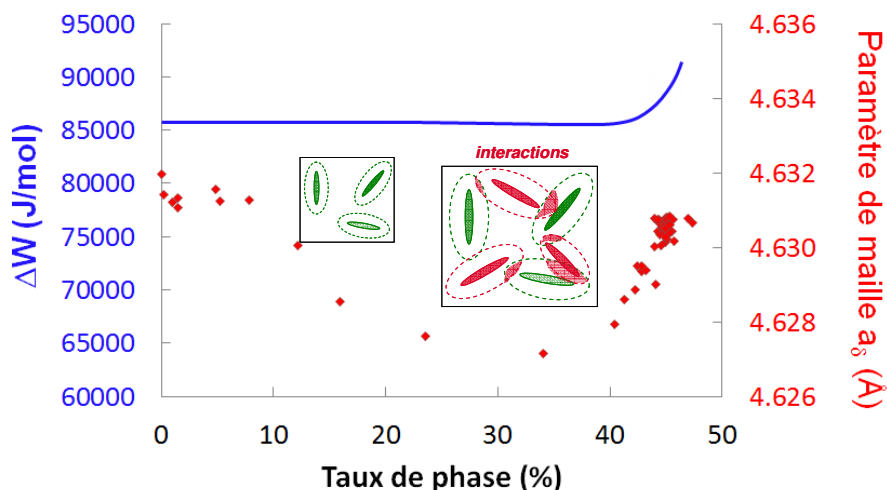


Figure III.35 : Mise en évidence de l'apparition des interactions entre la plaquette de martensite se formant et le milieu biphasé  $\delta$  (70%) +  $\alpha'$  (30 %).

**Remarque :** Notons que l'ordre de grandeur des énergies obtenues est environ deux fois supérieur à celui publié par Pati et Cohen [PAT 69] et quatre fois supérieur à celui de Raghavan et al. [RAG 65] dans le cadre d'études d'alliages FeNiMn.

III.1.2.3.2.2. Etude de l'évolution de  $\Delta W$  pour l'ensemble des cinétiques isothermes de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $-140^{\circ}\text{C}$

Les résultats précédents ont ainsi permis d'étudier les cinétiques observées à plus basses températures. Notons que la cinétique à  $-196^{\circ}\text{C}$  n'a pas été étudiée par manque de données expérimentales.

En accord avec le § III.1.2.3.2.1, les conditions suivantes ont été considérées :

- $n_i$  et  $v$  sont fixés aux valeurs estimées dans la section § III.1.2.2. quelle que soit la température ou la durée du maintien isotherme étudié ;
- $\bar{V}$  suit une évolution linéaire  $(-3,77 \times 10^{-9}) f + 3,77 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$  lorsque les températures entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $-60^{\circ}\text{C}$  sont considérées ;
- $\bar{V}$  suit une évolution linéaire correspondant à l'équation  $2,2 \times 10^{-12} f + 1,8 \times 10^{-10}$  lorsque les températures sont au contraire comprises entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond au deuxième nez du diagramme TTT de l'alliage ;

Notons que ces évolutions sont dépendantes de l'avancement de la transformation et non pas de la durée du maintien isotherme.

- $p$  présente une valeur constante fixée à  $9 \times 10^{10} \text{ germes.cm}^{-3}$  quelle que soit la température du maintien isotherme considéré, en accord avec les travaux de Pati et Cohen (Tableau III.2) ;
- $\Delta W$  est variable durant le maintien isotherme et diffère également en fonction de la température de transformation martensitique.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude est présenté sur la Figure III.36. Les évolutions de  $\Delta W$  en fonction de l'avancement de la transformation présentent des allures similaires quelle que soit la température de transformation. Une diminution de  $\Delta W$  est observée avec l'abaissement de la température de maintien. De plus, l'augmentation de  $\Delta W$  avec l'avancement de la transformation se produit vers les plus hauts taux de phase  $\alpha'$  lorsque la température de maintien décroît.

**Remarque :** il est important de noter qu'un décalage inverse du point d'inflexion est observé entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$ . Ceci est en contradiction avec les observations précédentes relatives à l'évolution de  $\Delta W$  mais peut aisément s'expliquer par l'incertitude introduite par le protocole expérimental sur le temps  $t_0$  de la transformation. En effet, contrairement aux températures supérieures [ $-20^{\circ}\text{C}$ ;  $-100^{\circ}\text{C}$ ], l'échantillon n'est mis en place qu'une fois la température de maintien atteinte ; les débuts réels de transformation peuvent ainsi être légèrement perturbés.

Tout d'abord, rappelons que  $\Delta W$  peut être décrit comme étant la somme des énergies chimiques, favorables à la transformation, et des énergies non chimiques, agissant au contraire comme un frein à la transformation. La diminution de  $\Delta W$  observée lors de l'abaissement de la température de transformation pourrait ainsi s'expliquer par une augmentation de la force motrice chimique. Cependant, les variations de  $\Delta W$  avec la température, de l'ordre de  $1 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{C}^{-1}$ , sont presque 100

fois plus importantes que celles de la force motrice chimique. Ainsi le gain de force motrice introduit lors de l'abaissement de la température ne peut pas justifier à lui seul la diminution significative de  $\Delta W$ . D'un point de vue théorique, un abaissement de température peut être accompagné d'une augmentation de la limite d'élasticité du matériau limitant ainsi la relaxation plastique des contraintes générées dans la phase  $\delta$ . En conséquence, la phase  $\delta$  présente des états de contraintes plus élevés menant à l'existence de champs de contraintes locaux plus importants et favorables à la poursuite de la transformation, justifiant la diminution de  $\Delta W$ . Une relaxation plastique plus faible peut également réduire l'interaction du front de transformation avec les dislocations présentes dans la matrice et conduire à une augmentation plus tardive de  $\Delta W$  au cours de l'avancement de la transformation.

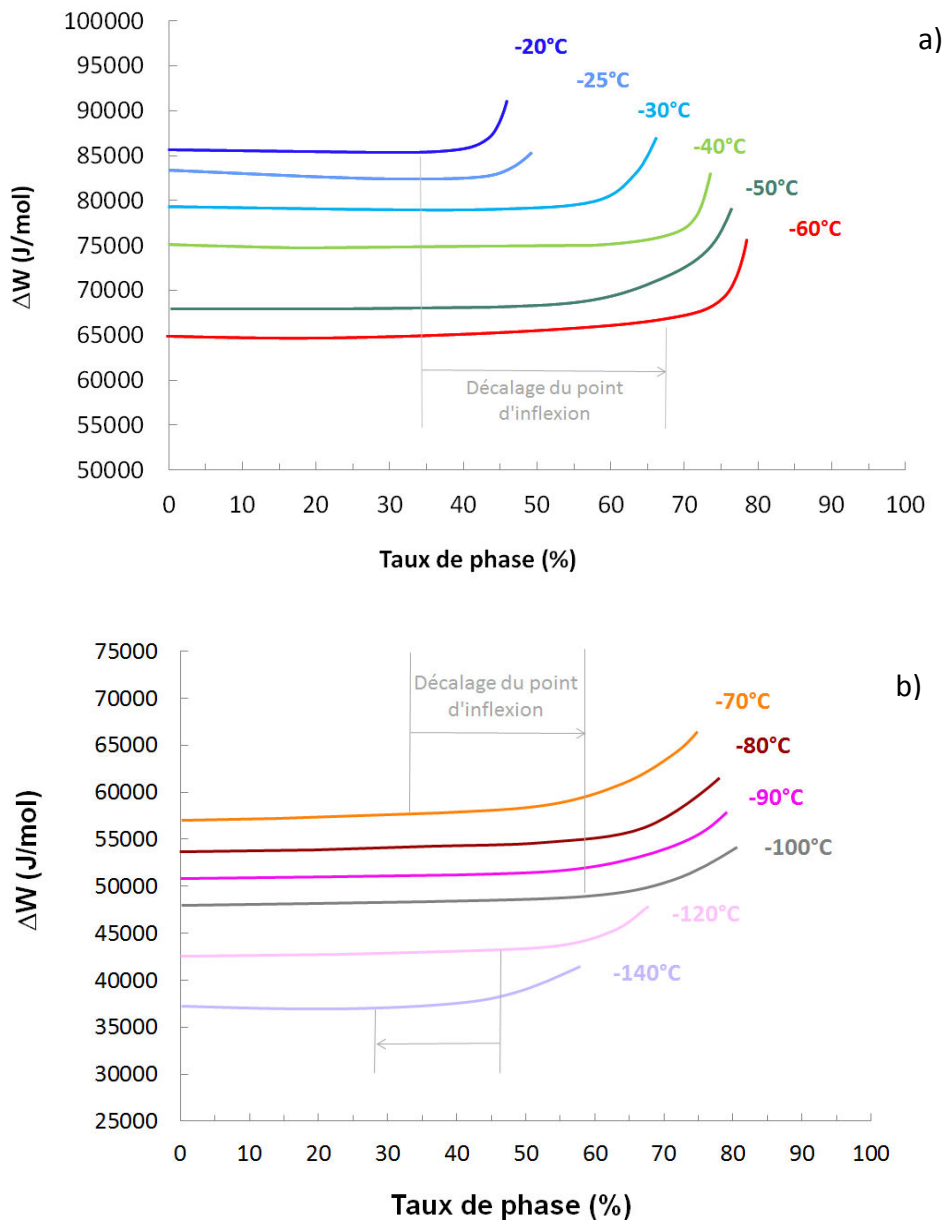


Figure III.36 : Evolution de  $\Delta W$  durant les différents maintiens isothermes réalisés a) dans la partie haute [-20°C ; -60°C], b) et la partie basse du diagramme TTT [-70°C ; -196°C].

L'ensemble de ces résultats soutient l'hypothèse selon laquelle l'existence d'interactions entre la phase parente  $\delta$  et la phase martensitique  $\alpha'$  aurait une influence majeure sur les cinétiques de transformation isotherme puisque la contraction volumique de 20% engendrée implique inévitablement des champs de contraintes importants dans le matériau. Une étude numérique FFT-Champ de Phase de ces champs de contraintes locaux visant à valider ces hypothèses est présentée au chapitre IV.

### III.2. Etude de l'influence de sollicitations mécaniques sur la transformation martensitique

L'influence de différentes sollicitations mécaniques sur la transformation martensitique a été étudiée à température ambiante et à basses températures (refroidissement et maintiens isothermes). Il est bien établi qu'une sollicitation mécanique influence la transformation en modifiant d'une part la force motrice de transformation, et d'autre part en créant de nouveaux sites de germination. L'analyse de la seule force motrice de transformation nécessite de solliciter le matériau dans son domaine de déformation élastique. Une sollicitation dans le domaine de déformation élasto-plastique peut conduire à la création de nouveaux sites de germination.

Dans un premier temps, nous analysons l'effet de sollicitations mécaniques dans le domaine de déformation élastique. Dans ce cadre, les variations de la force motrice de transformation et de température  $M_s$  en fonction de la nature de la contrainte appliquée ont été évaluées et comparées aux résultats expérimentaux pour différents essais. Dans un deuxième temps, les résultats relatifs à l'influence d'une contrainte appliquée dans le domaine de déformation élasto-plastique sont présentés.

#### III.2.1. Sollicitation dans le domaine de déformation élastique

##### III.2.1.1. Influence de la contrainte sur le début de transformation martensitique

###### III.2.1.1.1. Détermination théorique de la force motrice mécanique

D'un point de vue thermodynamique, une transformation de phases sous sollicitation mécanique est accompagnée d'un travail  $W$  associé à cette sollicitation et à la déformation de transformation. Il est exprimé selon l'équation III.8 :

$$W = (\tau\gamma_0 + \sigma_n \varepsilon_0) V_m \quad (\text{III.8})$$

$W$  correspond à une force motrice mécanique pour la transformation ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $\sigma_n$  et  $\tau$  aux composantes normale (au plan d'accolement) et de cisaillement (dans le plan d'accolement) de la contrainte macroscopique ( $\text{Pa}$  ou  $\text{J m}^{-3}$ ),  $\gamma_0$  et  $\varepsilon_0$  aux composantes de la déformation de transformation et  $V_m$  au volume molaire de la phase parente  $\delta$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Les valeurs de  $\gamma_0$  et  $\varepsilon_0$  correspondent au cisaillement macroscopique (dans le plan d'habitat) et à la variation de volume (normale au plan d'habitat) associés au changement de phase ; les valeurs respectives de 0,261 et de -0,192 déterminées par ADLER *et al.* [ADL 92] pour l'alliage Pu-Ga 1,9at.% ont été utilisées en émettant l'hypothèse que celles de l'alliage Pu-Ga 1at.% restent proches de ces dernières.

Il est à noter que les composantes  $\sigma_n$  et  $\tau$  diffèrent suivant la nature de la sollicitation externe (traction, compression, compression hydrostatique) et suivant l'orientation des plaquettes de martensite potentielles ; leurs valeurs influent notablement la valeur de  $W$ . Pour chaque condition de sollicitation, il est nécessaire de déterminer les composantes normale  $\sigma_n$  et de cisaillement  $\tau$  des contraintes macroscopiques envisagées.

Ces deux termes sont calculés dans un premier temps en fonction de l'orientation des plaquettes dans le cas général de l'application d'une contrainte triaxiale, puis dans un second temps, pour des efforts de compression uniaxiale ou de traction uniaxiale. Pour ces calculs, nous considérons que la plaquette peut prendre une orientation quelconque. Ceci est vrai si nous nous mettons dans le cas d'un poly-cristal de phase  $\delta$  sans texture. Dans le cas d'un grain  $\delta$ , seules certaines orientations de plaquettes sont à considérer.

III.2.1.1.1.1. Cas général : contrainte triaxiale

La Figure III.37 représente un plan d'habitat d'une plaquette de martensite d'orientation quelconque dans un repère orthonormé  $OX_1X_2X_3$  orienté dans les directions des contraintes principales.

Le plan d'habitat de la plaquette possède une normale  $\vec{n}$  de coordonnées  $\begin{cases} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \end{cases}$ ,

faisant un angle  $\theta$  avec  $\vec{OX}_1$ .

La projection de  $\vec{n}$  sur  $OX_2X_3$  présente un angle  $\varphi$  avec  $\vec{OX}_2$ .

$\vec{t}$  est le vecteur tangential à la surface, normal à  $\vec{n}$ , de coordonnées :

$$\begin{cases} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \sin \theta \\ \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \cos(\pi + \varphi) = \cos \theta (-\cos \varphi) \\ \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \sin(\pi + \varphi) = \cos \theta (-\sin \varphi) \end{cases}$$

$\vec{T}$  correspond au vecteur contrainte de composante  $T_i$ , avec  $T_i = \sigma_{ij}n_j$ .

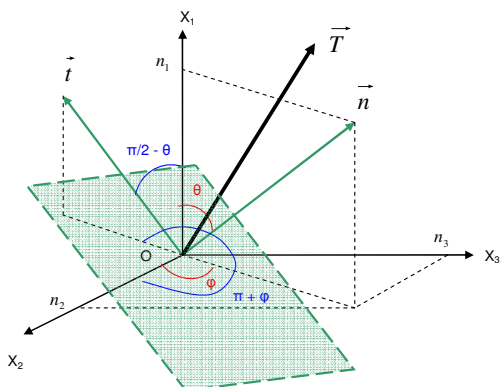


Figure III.37 : Plaquette de martensite matérialisée par un plan situé par rapport à un repère orthonormé et soumise à une contrainte.

**Remarque :** Il est à noter que, par construction, un plan dont la normale est orientée suivant deux angles  $\theta$  et  $\varphi$  donnés est équivalent à un second plan de normale présentant une orientation  $\theta + \frac{\pi}{2}$  et  $\varphi + \pi$ . Ainsi, il s'avère donc que les intervalles des domaines d'appartenance de  $\theta$  et  $\varphi$  sont fixées à  $\left\{0; \frac{\pi}{2}\right\}$  et  $\{0; \pi\}$  respectivement.

Le tenseur de contraintes dans le repère des contraintes principales s'exprime de la manière suivante (III.9):

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.9})$$

Sachant que la contrainte sur le plan de normale  $\vec{n}$  s'obtient grâce à la relation III.10:

$$T_i = \sigma_{ij} \cdot n_j = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \cos \theta \\ \sigma_2 \sin \theta \cos \varphi \\ \sigma_3 \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{III.10})$$

La détermination de la contrainte normale  $\sigma_n$  s'effectue en réalisant le produit scalaire :

$$\sigma_n = \vec{T} \cdot \vec{n} = (\sigma_1 \cos \theta \quad \sigma_2 \sin \theta \cos \varphi \quad \sigma_3 \sin \theta \sin \varphi) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

$$\text{D'où : } \sigma_n = \sigma_1 \cos^2 \theta + \sigma_2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \sigma_3 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \quad (\text{III.12})$$

La détermination de la contrainte de cisaillement  $\tau$  s'effectue en calculant le produit scalaire :

$$\tau = \vec{T} \cdot \vec{t} = (\sigma_1 \cos \theta \quad \sigma_2 \sin \theta \cos \varphi \quad \sigma_3 \sin \theta \sin \varphi) \begin{pmatrix} \sin \theta \\ -\cos \theta \cos \varphi \\ -\cos \theta \sin \varphi \end{pmatrix}$$

$$\text{D'où : } \tau = \sigma_1 \cos \theta \sin \theta - \sigma_2 \cos \theta \sin \theta \cos^2 \varphi - \sigma_3 \cos \theta \sin \theta \sin^2 \varphi \quad (\text{III.13})$$

#### III.2.1.1.1.2. Cas d'un effort de compression uniaxiale

Dans le cadre de l'étude d'une sollicitation mécanique uniaxiale, le tenseur des contraintes est de type :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.14})$$

Par analogie avec le cas d'une contrainte triaxiale détaillée précédemment, on en déduit  $\sigma_n = \sigma \cos^2 \theta = \frac{\sigma (1 + \cos 2\theta)}{2}$  puisque  $\cos^2 \theta = \frac{(1 + \cos 2\theta)}{2}$ .

De la même manière,  $\tau = \sigma \cos \theta \sin \theta = \frac{\sigma \sin 2\theta}{2}$  puisque  $2 \sin \theta \cos \theta = \sin 2\theta$ .

L'énergie mécanique  $W$  peut finalement être déterminée en remplaçant chacun des termes dans l'équation III.8. Dans le cas général d'une contrainte uniaxiale, l'expression de l'énergie mécanique est donnée par l'équation III.15 suivante.

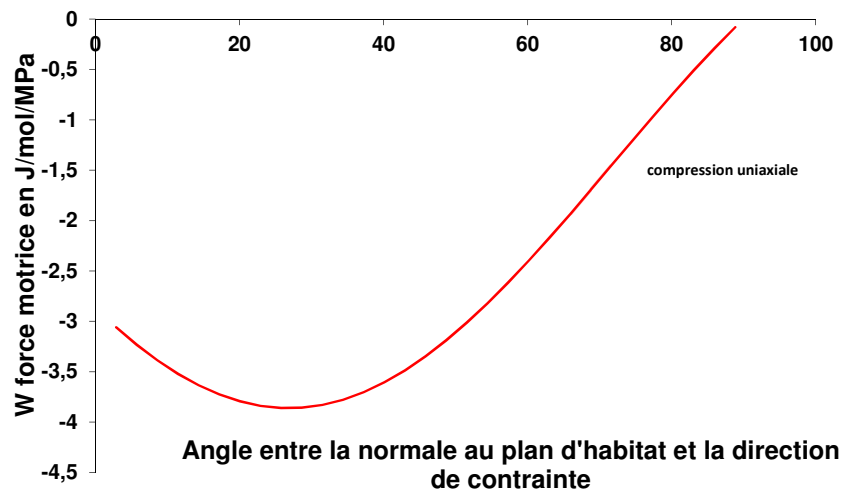
$$W = -\frac{1}{2} |\sigma| |\gamma_0| \sin 2\theta \pm \frac{1}{2} |\sigma| |\epsilon_0| (1 + \cos 2\theta) \quad (\text{III.15})$$

Dans le cas d'une compression uniaxiale et pour notre matériau où la diminution de volume est favorable à la transformation, tous les signes des termes de l'équation III.15 sont négatifs car par convention un travail négatif favorise la transformation.

Ainsi, l'expression de l'énergie mécanique devient :

$$W = -\frac{1}{2} |\sigma| |\gamma_0| \sin 2\theta - \frac{1}{2} |\sigma| |\epsilon_0| (1 + \cos 2\theta) \quad (\text{III.16})$$

L'évolution de la force motrice en fonction de l'angle entre la normale au plan d'habitat et la direction de la contrainte est donnée Figure III.38. La force motrice est négative sur tout le domaine de variation de l'angle  $\theta$  et favorise donc la transformation martensitique quelle que soit l'orientation de la latte de martensite. Néanmoins, la force motrice mécanique est maximale pour des lattes dont la normale au plan d'habitat fait un angle de 27° avec la direction de la contrainte.



**Figure III.38 : Evolution de la force motrice en fonction de l'angle entre la normale du plan d'habitat de la latte de martensite et la direction de la contrainte calculée dans le cadre d'un effort de compression uniaxiale.**

L'orientation des premières lattes de martensite formées sous compression uniaxiale peut ainsi être déterminée. Pour cette contrainte uniaxiale, l'orientation est indépendante de l'angle  $\varphi$  puisqu'il existe une symétrie de révolution autour de l'axe  $X_1$  (Figure III.39). Sachant que  $\theta$  correspond à l'angle entre la normale au plan d'habitat de la plaquette  $\vec{n}$  et la direction de compression  $\vec{T}$ , les premières plaquettes feront un angle de  $90 - 27 = 63^\circ$  avec la direction de compression (Figure III.38).

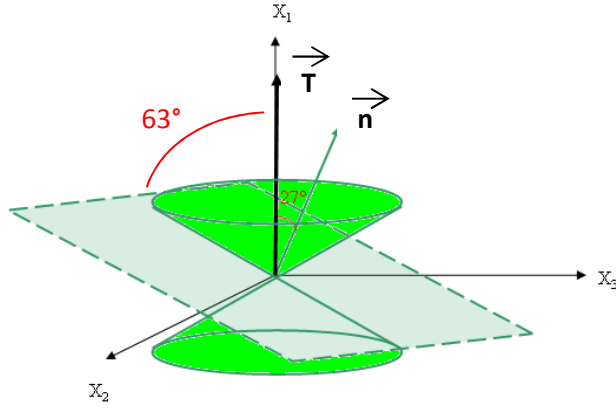


Figure III.39: Représentation des orientations des plaquettes qui maximisent la force motrice mécanique de formation de  $\alpha'$  pour un alliage de Pu-Ga 1at.% sous compression uniaxiale.

La valeur maximale de la force motrice mécanique par unité de contrainte apportée à la transformation martensitique pour une plaquette orientée préférentiellement selon l'angle  $\theta$  est ainsi évaluée à  $-3,86 \text{ J.mol}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$  à partir de l'équation III.19.

$$\frac{W_{\max}}{|\sigma|} = -\frac{1}{2} \left[ |\gamma_0| \sin 2\theta + |\varepsilon_0| (1 + \cos 2\theta) \right] = -258007 \text{ J m}^{-3} \text{ MPa}^{-1} = -3,86 \text{ J mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \quad (\text{III.19})$$

#### III.2.1.1.1.3. Cas d'un effort de traction uniaxiale

En procédant de manière similaire, on peut exprimer  $W$  dans le cas d'une traction uniaxiale (III.20). La contribution de la contrainte de traction selon la direction normale au plan d'habitat menant à une expansion volumique, elle ne conduira pas à favoriser la transformation. Ainsi, seul le cisaillement apporte une contribution favorable à la transformation (une augmentation de la force motrice).

La force motrice s'exprime par la relation suivante :

$$W = -\frac{1}{2} |\sigma| |\gamma_0| \sin 2\theta + \frac{1}{2} |\sigma| |\varepsilon_0| (1 + \cos 2\theta) \quad (\text{III.20})$$

La Figure III.40 présente l'évolution de  $W$  en fonction de l'orientation  $\theta$  de la plaquette. L'équation III.20 montre qu'à nouveau  $W$  est indépendant de l'angle  $\varphi$ .

Les résultats révèlent que pour un effort de traction, la transformation martensitique peut être favorisée mais aussi freinée. Une force motrice apparaît pour le domaine angulaire compris entre  $37^\circ$  et  $90^\circ$  (Figure III.40). L'énergie apportée au système est maximale pour un angle  $\theta$  de  $63^\circ$  (Figure III.40) et est de  $-66007 \text{ J.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$  soit  $-0,99 \text{ J.mol}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ . Cependant, cette valeur reste environ quatre fois plus faible que celle calculée pour une contrainte uniaxiale de compression.



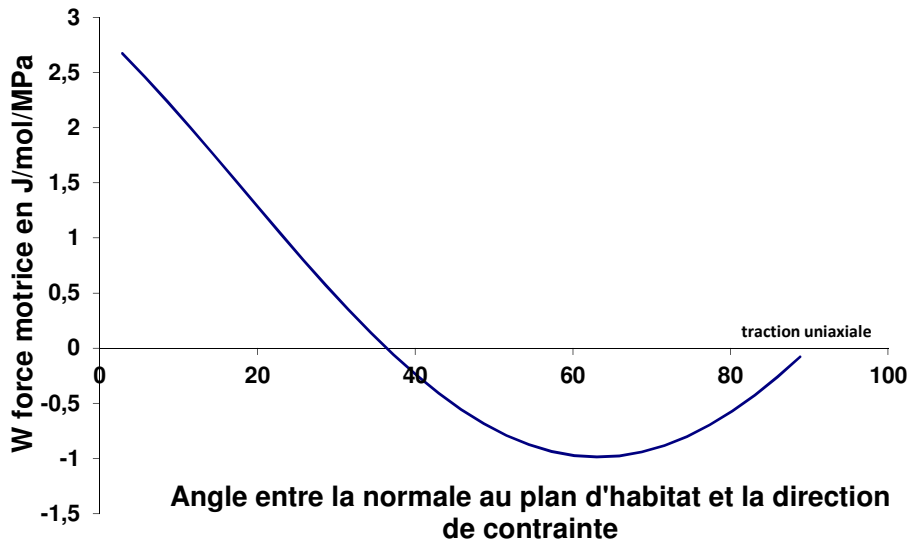


Figure III.40 : Représentation de la force motrice en fonction de l'angle  $\theta$  entre la normale au plan d'habitat de la latte de martensite et la direction de la contrainte calculée dans le cadre d'un effort de traction uniaxiale.

Pour une contrainte uniaxiale de traction, la première plaquette formée aura un angle de  $90 - 63 = 27^\circ$  avec la direction de traction (Figure III.41).

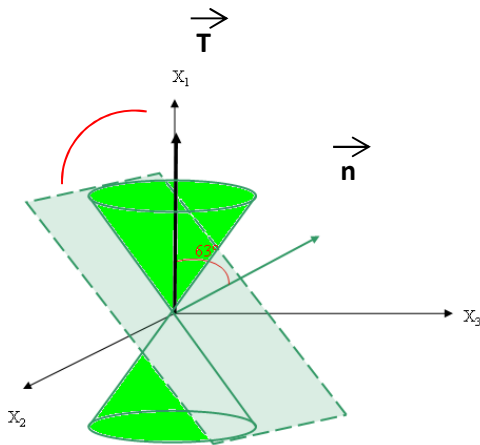


Figure III.41 : Représentation des orientations des plaquettes qui maximisent la force motrice mécanique de formation de  $\alpha'$  pour un alliage de Pu-Ga 1at.% sous traction uniaxiale.

**Remarque :** Ce dernier résultat diffère de celui présenté par Adler et al. [ADLER 92] qui propose une valeur positive égale à  $0,72 \text{ J mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$  (défavorable à la transformation). Notons que cette valeur a été obtenue en calculant la force motrice pour un angle  $\theta$  égal à  $27^\circ$  (Figure III.40). Or cette orientation ne correspond pas au maximum d'énergie mécanique disponible pour la transformation martensitique.

III.2.1.1.2. Evaluation théorique de la variation de température  $M_s$  induite par l'application d'une sollicitation mécanique dans le domaine élastique

Les travaux de la littérature ont montré que la force motrice mécanique conduit à une modification de la température de début de transformation  $M_s$ . Cette variation de température  $M_s$  peut être calculée à partir de l'équation III.21 (Chapitre I).

$$M_s' - M_s = \Delta M_s = -\frac{W}{A} \quad (\text{III.21})$$

Il est ainsi nécessaire de déterminer le coefficient  $A$  correspondant à une évolution linéaire  $AT + B$  de la force motrice chimique.

Sur la base des travaux de Turchi [TUR 07], la force motrice chimique de l'alliage PuGa 1at.% s'exprime suivant l'équation III.22 (Figure III.34).

$$\Delta G_{\delta \rightarrow \alpha'}^T \approx -2,95021 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 0,030659029 \cdot T^2 - 2477,29941 \quad (\text{III.22})$$

Pour le domaine de températures  $[0^\circ\text{C}; -80^\circ\text{C}]$ , cette variation d'énergie chimique présente un profil linéaire menant à une variation d'entropie  $\Delta S_{\delta \rightarrow \alpha'}^T$  (du coefficient  $A$ ) égale à  $9,4417 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

En considérant que la première plaquette qui se forme a l'orientation la plus favorable, les variations de températures  $M_s$  calculées induites par l'application de contrainte uniaxiale de compression et de traction sont :

$$\Delta M_s^{\text{compression}} = -\frac{-3,86}{9,4417} = 0,409 \text{ K.MPa}^{-1} \quad (\text{III.23})$$

$$\Delta M_s^{\text{traction}} = -\frac{-0,99}{9,4417} = 0,105 \text{ K.MPa}^{-1} \quad (\text{III.24})$$

Les équations III.23 et III.24 mettent clairement en évidence une variation de températures  $M_s$  largement supérieure lorsque la contrainte uniaxiale est de compression. Celle-ci est liée à un apport d'énergie  $W$  maximal quatre fois plus important qu'en traction uniaxiale.

### III.2.1.1.3. Etudes expérimentales

L'influence d'une sollicitation mécanique dans le domaine élastique sur la transformation martensitique a été étudiée dans un premier temps à température ambiante puis au cours du refroidissement afin notamment de caractériser les variations de températures  $M_s$ . De plus, nous avons également porté notre attention sur les effets de l'application d'une contrainte sur les cinétiques de transformation isotherme et les morphologies résultantes. Deux types de sollicitations mécaniques dans le domaine élastique ont pu être appliqués en utilisant les porte-échantillons développés dans le cadre de ces travaux : des efforts de compression uniaxiale (DRX et dilatométrie) et des efforts de traction (porte échantillon type banc de flexion ; DRX).

#### III.2.1.1.3.1. Application d'une contrainte à température ambiante

Dans un premier temps, nous avons soumis des échantillons de PuGa 1at.% à trois différents niveaux de contrainte de compression uniaxiale : 18 MPa, 20 MPa et 24 MPa. Notons qu'au-delà de 30 MPa,

un flambage de l'échantillon a été observé. De plus, des échantillons ont été soumis à quatre efforts de traction uniaxiale via un banc de flexion de : 36 MPa, 41 MPa, 55 MPa et 65 MPa (valeur en limite d'élasticité  $R_{p0.2\%}$ ). Après chacun de ces essais et décharge de la contrainte, un diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré afin d'analyser la structure de l'alliage soumis à ces contraintes.

Les résultats présentés sur la Figure III.42 montrent qu'aucun changement de phase n'a été induit par ces sollicitations mécaniques puisque l'alliage est resté monophasé  $\delta$ . Ces résultats sont en accord avec ceux attendus. En effet, pour une contrainte uniaxiale de compression de 24 MPa, la variation de température  $M_s$  calculée est de l'ordre de  $+10^\circ\text{C}$  alors qu'elle est de l'ordre de  $+7^\circ\text{C}$  pour une contrainte uniaxiale de traction de 65 MPa. La température  $M_s$  déterminée par dilatométrie étant de  $-20^\circ\text{C}$ , la variation de température  $M_s$  est donc bien insuffisante pour générer une transformation à température ambiante pour les niveaux de contrainte appliquée.

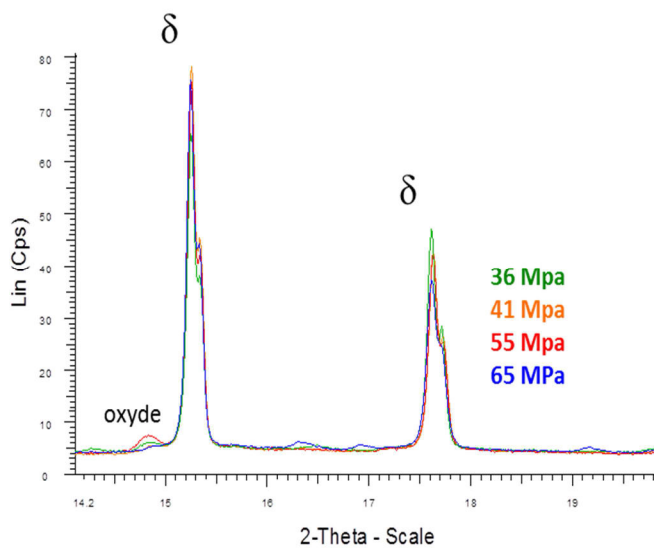


Figure III.42 : Diagrammes de diffraction de l'alliage PuGa 1at.% suite à l'application de trois niveaux de contrainte uniaxiale de traction (36 MPa - 41 MPa - 55 MPa - 65 MPa).

### III.2.1.1.3.2. Influence d'une contrainte sur la température $M_s$

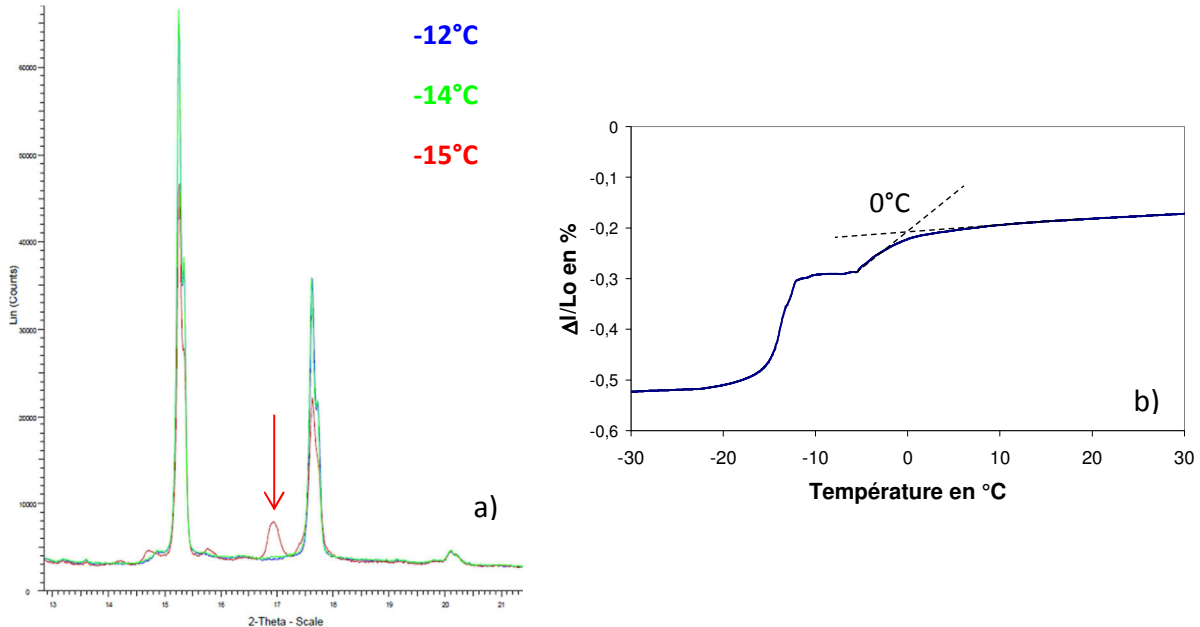
Dans un second temps, nous avons étudié le comportement de l'alliage sous contrainte externe à l'aide des portes échantillons spécifiquement développés, permettant un refroidissement continu sous charge. Le suivi de la transformation a été réalisé par DRX *In Situ* (pour des contraintes de compression et de flexion) et par dilatométrie (pour des contraintes de compression). Les vitesses de refroidissement ont été d'environ  $1^\circ\text{C}/\text{h}$ .

Nous avons reporté sur la Figure III.43a, trois diagrammes de diffraction enregistrés successivement au cours du refroidissement aux températures de  $-12^\circ\text{C}$ ,  $-14^\circ\text{C}$  et  $-15^\circ\text{C}$  sous une sollicitation de traction de 41 MPa. Le début de transformation est clairement illustré par la présence d'un nouveau pic de diffraction dû à l'émergence de la phase  $\alpha'$ . La température  $M_s$  est celle pour laquelle les nouveaux pics apparaissent.

Il est intéressant de signaler que quels que soient le niveau et le type de sollicitation mécanique appliqué dans le domaine élastique, aucune modification du mécanisme ou de la séquence de transformation n'a été observée. Dans tous les cas, seuls les pics des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  ont été caractérisés.

En ce qui concerne l'étude dilatométrique, le changement de phase se caractérise par une diminution de volume molaire, et donc par une forte contraction lors du refroidissement. La température  $M_s$  est déterminée via la méthode des tangentes comme illustré sur la Figure III.43b). Ce choix s'appuie sur les méthodes communément utilisées dans la littérature.

**Remarque :** Au cours du refroidissement, le palier suivi de la deuxième forte contraction ne relève pas d'un comportement particulier du matériau mais plutôt d'un probable déplacement de l'échantillon dans la cellule de mesure.



**Figure III.43. :** Méthode de détermination de la variation de température  $M_s$  en fonction du niveau de contrainte appliqué sur un échantillon de PuGa 1at.%. (a) Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés lors du refroidissement de l'échantillon soumis à un effort de traction de 41 MPa à température ambiante. (b) Courbe dilatométrique pour un échantillon refroidi et soumis à une compression uniaxiale de 60 MPa à température ambiante.

Les variations de températures  $M_s$  caractérisées pour les différentes contraintes appliquées sont portées sur la Figure III.44. Les résultats expérimentaux obtenus révèlent une augmentation de la température  $M_s$  lorsque la contrainte appliquée augmente ; cette augmentation est plus élevée dans le cas d'une contrainte de compression. En effet, la variation de température  $M_s$  est de 8°C pour une contrainte de compression uniaxiale de 24MPa, et de seulement 3°C pour une contrainte uniaxiale de traction de 36 MPa. Ces résultats expérimentaux se sont révélés en accord avec les calculs de variation de température  $M_s$  obtenus à partir du formalisme de Patel et Cohen, en dépit des incertitudes expérimentales sur la détermination de la température  $M_s$  et sur le niveau de contrainte réellement appliqué. Notons que les légers écarts peuvent être liés à des sollicitations mécaniques en réalité multiaxiales puisque les échantillons ne présentent pas un parallélisme parfait.

Notons enfin que pour toutes les conditions étudiées (contrainte uniaxiale de traction ou de compression inférieure à la limite d'élasticité) nous avons toujours observé une transformation directe  $\delta \rightarrow \alpha'$ .

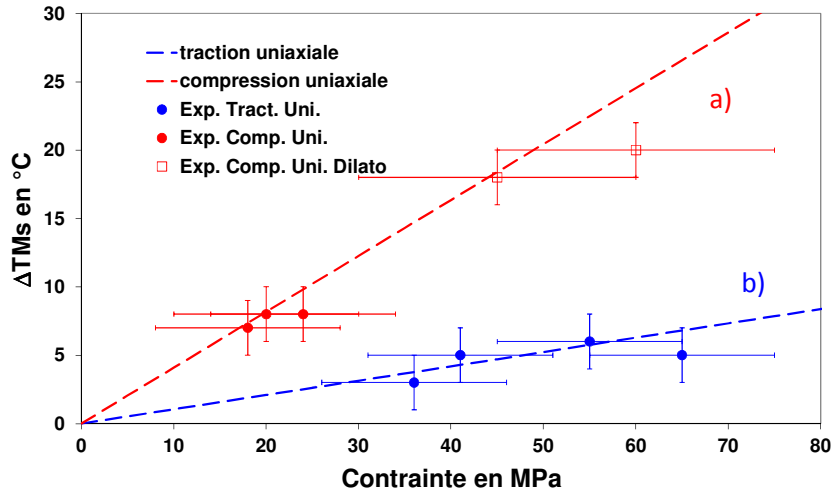


Figure III.44 :

Variations théoriques et expérimentales de la température  $M_s$  en fonction de la contrainte appliquée (a) compression uniaxiale et (b) traction uniaxiale.

### III.2.1.1.3.3. Influence d'une contrainte sur la cinétique isotherme de transformation

L'influence d'une contrainte sur la cinétique de transformation isotherme a été étudiée par DRX au cours de maintiens isothermes à  $-20^{\circ}C$  dans le cadre d'efforts de compression (26 MPa) et de traction (21 et 43 MPa). Les cinétiques obtenues sous contrainte sont comparées à la cinétique de transformation à  $-20^{\circ}C$  hors contrainte appliquée. Les cinétiques de transformation sont portées sur la Figure III.45.

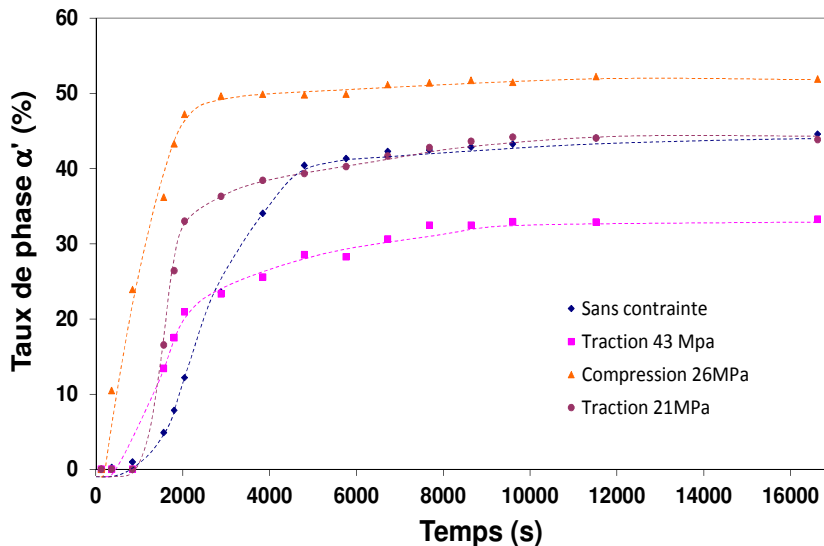


Figure III.45 : Cinétique de la transformation martensitique isotherme à  $-20^{\circ}C$  avec et sans contrainte appliquée.

Les résultats montrent que quel que soit le type de sollicitation mécanique appliqué, les temps d'incubation sont écourtés. La comparaison de la cinétique de transformation hors contrainte appliquée avec celles réalisées sous contrainte met en évidence les caractéristiques suivantes.

Pour une contrainte de compression de 26MPa, le temps d'incubation est le plus faible et la cinétique de transformation est la plus rapide. Pour une contrainte de traction de 43 MPa, le temps d'incubation est diminué ; la cinétique est accélérée en début de transformation, puis est ralentie

après environ 25% de martensite formée. Pour la contrainte de traction de 21 MPa, le temps d'incubation est peu modifié ; par contre, la cinétique est nettement accélérée.

De plus, les résultats montrent que le taux maximal de martensite formée varie en fonction de la contrainte appliquée. Pour une contrainte de traction de 21 MPa, le taux de martensite formée est le même que sans contrainte appliquée (40%). Ce taux diminue à une valeur de 30% pour une contrainte de traction de 43 MPa alors qu'il augmente à une valeur de 50% pour une contrainte de compression de 26 MPa.

Les calculs effectués précédemment ont montré que si la compression uniaxiale apporte une énergie motrice plus élevée à la transformation martensitique quelle que soit l'orientation de la plaquette formée (Figure III.38), il n'en était pas de même pour la traction uniaxiale (Figure III.40). En effet, même si un gain de force motrice peut être introduit lors de l'application d'un effort de traction, cette condition se limite aux plaquettes orientées entre 37° et 90°. Il apparaît également comme le montre la Figure III.46 que l'augmentation de l'amplitude de l'effort de traction augmente la force motrice pour les plaquettes présentant une orientation favorable mais parallèlement freine d'autant plus la transformation des plaquettes présentant une orientation cette fois-ci défavorable.

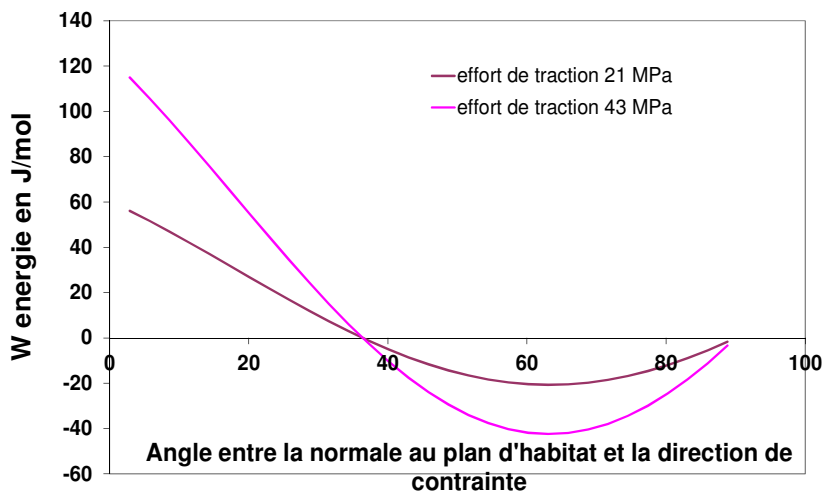


Figure III.46 : Gains d'énergie  $W$  associés à deux efforts de traction uniaxiale en fonction de l'orientation de la plaquette de martensite formée.

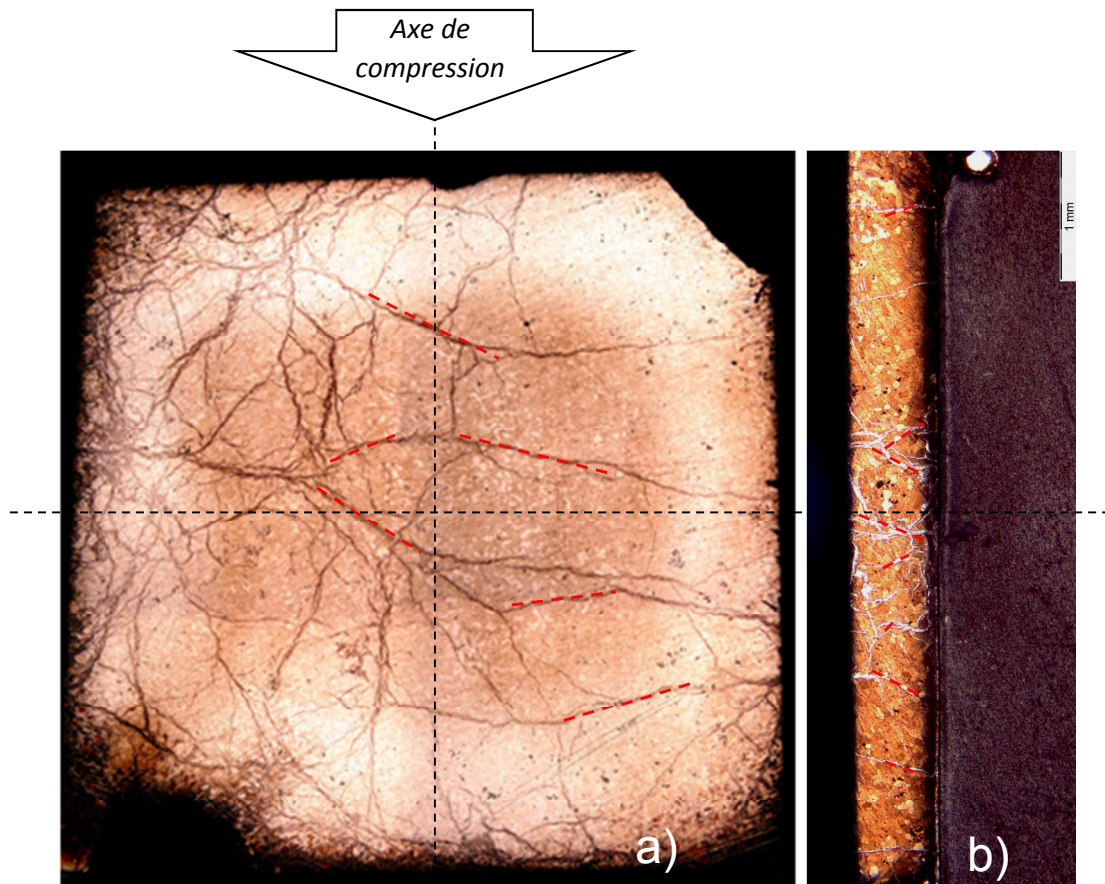
#### III.2.1.1.3.4. Influence des contraintes sur les morphologies de martensite

L'influence de la contrainte sur la microstructure et la morphologie de la martensite a été caractérisée pour l'échantillon transformé sous un effort de compression uniaxiale de 24 MPa juste au début de la transformation martensitique. L'analyse par DRX a révélé un taux de transformation de 15%. Les métallographies réalisées à la suite d'un refroidissement de 1°C/h jusqu'à -13°C (soit 1°C au-dessous de la température  $M_s$  de -12°C) sont présentées sur la Figure III.47. Plusieurs zones et grossissements ont été considérés.

La Figure III.47a, correspondant à une des faces de l'échantillon, met en évidence un agencement de longues lattes de martensite suivant différentes orientations. Nous n'observons pas une unique orientation des lattes de martensite. L'orientation préférentielle précédemment calculée pour les premières lattes formées, proche de l'angle  $\theta=63^\circ$  (par rapport à l'axe de compression), est surlignée par les traits pointillés rouges. Nous observons de grandes lattes qui sont alignées suivant cette direction. Les observations plus précises sur la tranche, notamment à plus fort grossissement,

révèlent différentes orientations, avec des lattes parallèles à la direction la plus favorable et des lattes d'autres orientations, avec un angle compris entre  $50^\circ$  et  $90^\circ$  de l'axe de compression. Pour ces orientations, la force motrice mécanique reste favorable mais n'est pas maximale. Il faut signaler que la plaquette dont l'orientation est la plus favorable varie avec l'orientation des grains  $\delta$ . Une analyse EBSD pourrait nous confirmer que l'orientation de la latte dans le grain  $\delta$  parent correspond à celle la plus favorable.

Les observations faites à plus fort grandissement montrent que la morphologie reste de type « plume » identique à celle observée pour une transformation sans contrainte externe appliquée. De fines lattes, correspondant à « l'arête de la plume » sont également visibles ; leur orientation est sensiblement voisine et proche d'une orientation favorable. Ainsi, si pour une contrainte de compression de 24 MPa la distribution des orientations des plaquettes est modifiée, la morphologie des lattes est sensiblement la même.



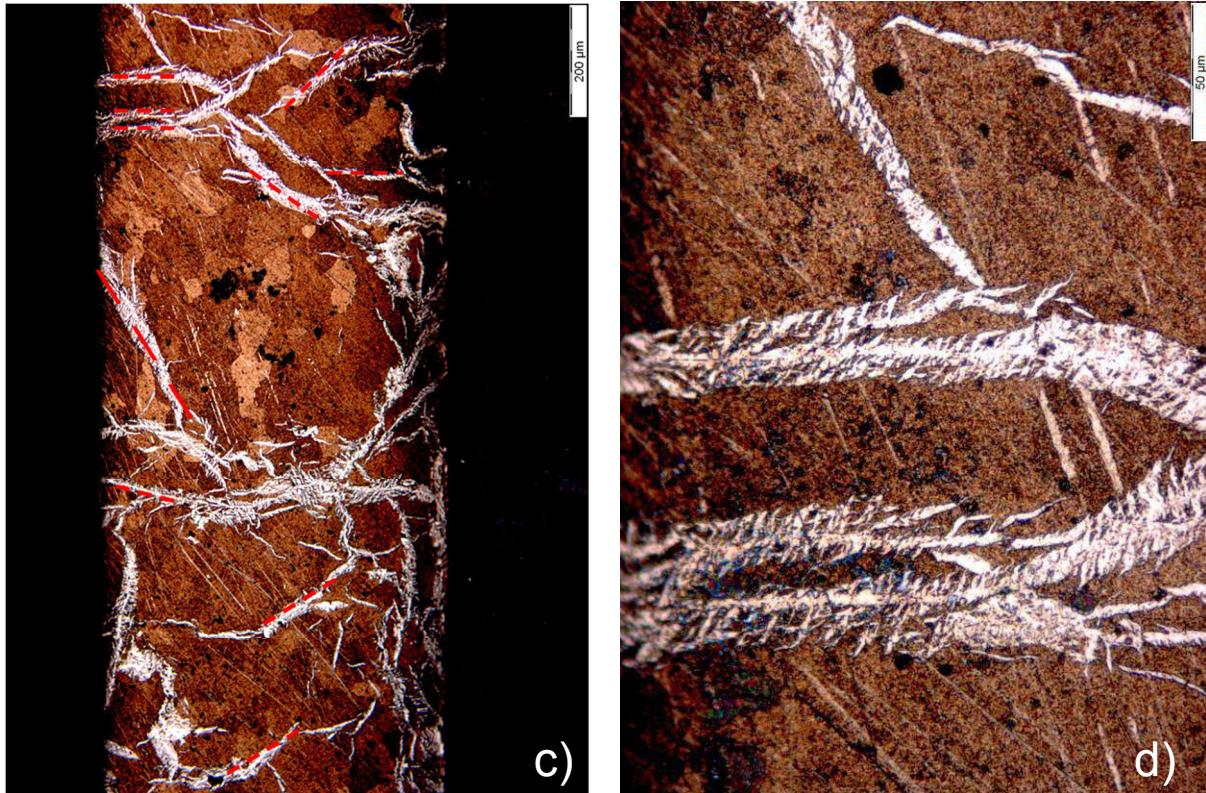


Figure III.47 : Microstructure de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  transformé à  $-13^{\circ}\text{C}$  (soit  $1^{\circ}\text{C}$  au-dessous de la température  $M_s$  mesurée à  $-12^{\circ}\text{C}$ ) sous compression uniaxiale de 24 MPa (porte-échantillon DRX). La Figure (a) correspond à la vue de face et les Figures (b,c,d) à une vue en coupe pour différents grossissements. Les pointillés rouges sont placés sur les orientations caractéristiques afin de faciliter leurs distinctions.

En résumé, l'application d'une sollicitation mécanique dans le domaine de déformation élastique d'un alliage PuGa 1at.% introduit une force motrice mécanique supplémentaire influant directement sur la cinétique de transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  : soit une variation de la température  $M_s$  et une modification des cinétiques de transformation isotherme.

Les résultats expérimentaux (variations de température  $M_s$ , orientation favorable des plaquettes) sont en accord avec les prévisions effectuées selon le formalisme de Patel et Cohen et ont mis en évidence l'importance majeure du type de contrainte appliquée. En effet, à niveau de contrainte équivalent, le gain d'énergie maximal engendré par un effort de compression uniaxiale est systématiquement supérieur à celui d'un effort de traction uniaxiale. Une compression uniaxiale favorise toujours la transformation martensitique ; par contre pour une traction uniaxiale, seules certaines orientations de lattes de martensite sont favorisées par la contrainte externe.

### III.2.2. Sollicitation dans le domaine de déformation plastique

L'étude de l'effet d'une contrainte générant une déformation plastique a été menée à température ambiante en complément de l'effet d'une sollicitation dans le domaine de déformation élastique. Différents échantillons ont été soumis à un effort de compression sous presse jusqu'à des contraintes maximales comprises entre 60 MPa et 250 MPa (Annexe II). Les échantillons ont été analysés par



diffraction des rayons X à température ambiante après sollicitation et décharge, afin d'identifier la nature des phases présentes voire les mécanismes mis en jeu.

La courbe contrainte/déformation de l'alliage PuGa 1at.% enregistrée pour une mise en charge jusqu'à 250 MPa à une vitesse de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  est présentée sur la Figure III.48. Cette courbe met en évidence une première étape de « déformation » sans augmentation de la contrainte qui correspond à une étape de correction du défaut de parallélisme des échantillons en début d'essai. Cette étape n'a aucune influence sur l'interprétation des résultats puisqu'elle ne concerne que les dix premiers MPa. Des précautions sont cependant à prendre quant à l'exactitude du niveau de contrainte appliqué. En effet, la surface analysée par diffraction des rayons X correspond à celle ayant été au contact des mors de la presse. Les frottements existants à l'interface peuvent ainsi avoir engendré un effort de contrainte supplémentaire.

Au-delà de cette étape, la courbe présente trois différents domaines. Un premier domaine (1) allant jusqu'à la contrainte de 100 MPa avec une pente plus élevée suivi d'un domaine (2) entre 100 et 150 MPa, où le matériau présente une déformation inélastique avec peu d'augmentation de la contrainte. Au-delà de 150 MPa (domaine 3), la contrainte augmente à nouveau fortement. Le comportement à la décharge illustre un comportement principalement élastique puis une décharge non linéaire pouvant traduire un comportement avec écrouissage cinématique.

Les courbes effort – déformation pour les contraintes maximales de 60 MPa, 80 MPa, 100 MPa, 120 MPa et 125 MPa ne présentent pas les domaines 2 et 3. Le domaine 3 est uniquement observé pour les contraintes maximales supérieures à 150 MPa. Les valeurs de pente dans le domaine 1 et dans le domaine 2 présentent une certaine variation, alors que le comportement à la décharge est similaire.

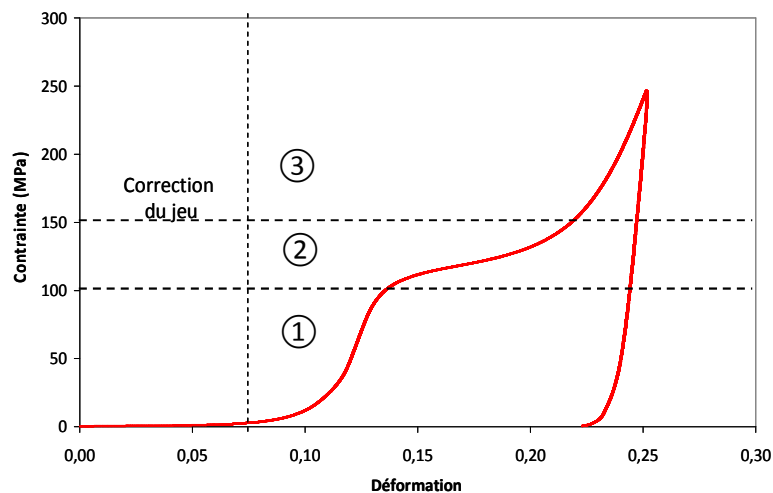


Figure III.48 : Courbe contrainte déformation au cours d'un essai de compression uniaxiale sous presse.

### III.2.2.1. Identification des phases

L'identification des phases formées à la suite de l'application de la compression uniaxiale a été réalisée à partir de l'affinement Rietveld de chacun des diagrammes de diffraction enregistrés. Les résultats ont systématiquement mis en évidence un état triphasé dont les structures cristallines sont de type  $\delta$  (cfc),  $\gamma$  (orthorhombique) et  $\alpha$  (monoclinique) (Figure III.49).

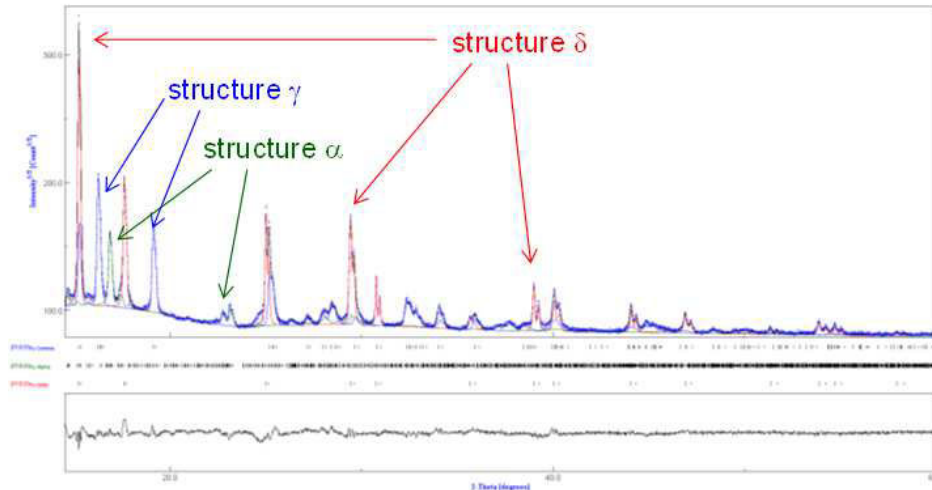


Figure III.49 : Diagrammes de diffraction expérimentaux obtenus par affinement Rietveld pour un échantillon d'alliage PuGa 1at.% sollicité par compression (100 MPa) dans le domaine de déformation plastique.

L'analyse des paramètres de maille (Tableau III.3) a ensuite permis de statuer sur la nature des phases en présence. Le paramètre de maille de la phase cubique faces centrées est équivalent à celui de la phase  $\delta$  de l'alliage PuGa 1at.% initial. De plus, la phase monoclinique formée suite à la compression uniaxiale présente un volume de maille très différent de celui de la phase  $\alpha$  du plutonium pur et relativement proche de celui de la phase  $\alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.% (résultant de la transformation martensitique à basse température). La phase monoclinique issue de la transformation sous déformation plastique est donc bien de la phase  $\alpha'$ . Les deux phases, CFC et monoclinique, ayant une composition atomique de 1%, par déduction, la teneur de 1at.% peut également être attribuée à la phase orthorhombique qui s'avère donc être de la phase  $\gamma$ . Aucune comparaison avec des données de la littérature n'a pu être réalisée étant donné que les volumes de maille de la phase  $\gamma$  ne sont pas disponibles à température ambiante hors charge.

	Paramètres structuraux à température ambiante			
	PuGa 1at.% triphasé	PuGa 1at.% monophasé $\delta$	PuGa 1at.% phase $\alpha'$	Pu pur Phase $\alpha$
$A_{cfc}$ (Å)	4,632	4,632		
$a_{monoc}$ (Å)	6,214		6,203	6,184
$b_{monoc}$ (Å)	4,847		4,845	4,824
$c_{monoc}$ (Å)	10,944		10,987	10,972
$\beta_{monoc}$ (°)	101,63		101,84	101,81
$V_{monoc}$ (Å <sup>3</sup> )	322,91		323,2	320,4
$A_{ortho}$ (Å)	3,173			
$b_{ortho}$ (Å)	5,692			
$c_{ortho}$ (Å)	10,037			
$V_{ortho}$ (Å <sup>3</sup> )	181,24			

Tableau III.3 : Paramètres structuraux (à température ambiante) associés aux phases  $\delta$ ,  $\alpha'$  et  $\gamma$  formées suite à l'application d'un effort de compression uniaxiale sous presse ainsi que des phases  $\delta$  et  $\alpha'$  (issue d'une transformation à basse température) de l'alliage PuGa 1at.% et de la phase  $\alpha$  du Pu pur.

Les diagrammes de diffraction ont mis en évidence une importante orientation préférentielle des plans cristallins des phases  $\gamma$  et  $\alpha'$ . La Figure III.50a montre précisément une orientation préférentielle des cristallites  $\gamma$  dans la direction  $[004]_{\gamma}$  correspondant à son axe c. La phase  $\alpha'$  présente quant à elle une orientation préférentielle de ses cristallites dans la direction  $[020]_{\alpha'}$  correspondant à son axe b (Figure III.50b).

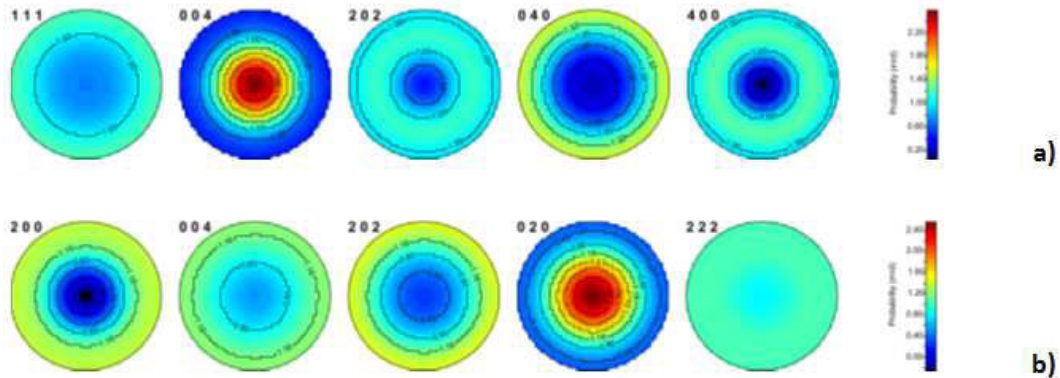


Figure III.50: Orientations préférentielles des phases (a)  $\gamma$  et (b)  $\alpha'$  suite à la compression uniaxiale sous presse de 100 MPa à température ambiante. L'analyse de l'orientation préférentielle a été réalisée sur la base d'un modèle de texture de fibre puisque le mode d'analyse par diffraction des rayons X ne permet d'étudier que les plans parallèles à la surface de l'échantillon.

**Remarque :** la prise en compte d'orientations préférentielles a été indispensable à la réalisation d'affinement Rietveld optimaux permettant une juste détermination de différents paramètres tels que les paramètres et volumes de maille, taux de phases.

### III.2.2.2. Influence du niveau de contrainte appliqué sur les taux de phases

Les diagrammes de diffraction nous ont permis de déterminer les variations de taux de phases en fonction de l'effort maximal appliqué. Nous rappelons que ces mesures sont faites en surface.

Les résultats présentés sur la Figure III.51 montrent que pour des valeurs de contrainte maximale de 60 MPa jusqu'à 100 MPa, l'alliage est constitué d'un mélange triphasé avec une présence quasi identique de chacune des phases. Pour ces niveaux de contrainte, il reste environ 33% de phase  $\delta$  ; les 67% se sont formés en phase  $\alpha'$  ou  $\gamma$ . Aux contraintes supérieures à 120 MPa (dans le domaine 2), la phase  $\delta$  disparaît au profit essentiellement de la phase  $\alpha'$ . La fraction de phase  $\gamma$  diminue progressivement. Au-delà de 150 MPa, il n'y a quasiment plus de phase  $\delta$  ; la fraction de phase  $\alpha'$  progresse alors que celle de phase  $\gamma$  décroît.

L'importante augmentation du taux de phase  $\alpha'$  avec le niveau de compression appliqué suppose l'existence d'une transformation  $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha'$ . En effet, la phase  $\gamma$  semble être une phase intermédiaire métastable nécessitant un apport d'énergie mécanique moins important que la phase  $\alpha'$  cependant thermodynamiquement plus stable. L'incertitude sur les taux de phases liées à l'importante orientation préférentielle ne permet cependant pas d'affirmer l'existence de cette unique transition  $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha'$ . En effet, la transition  $\delta \rightarrow \alpha'$  directe peut également intervenir lorsque l'apport d'énergie mécanique est suffisant.

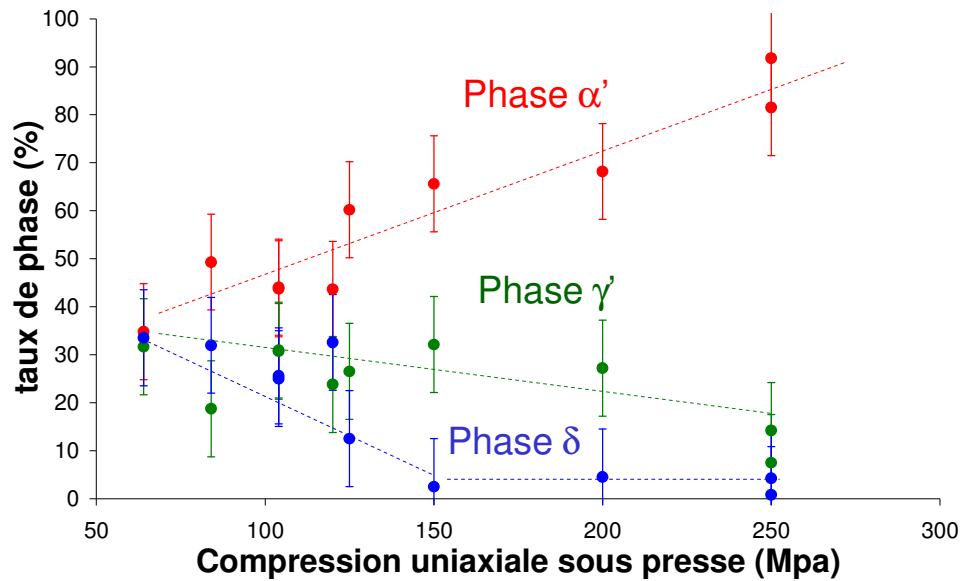


Figure III.51 : Evolution des taux de phase  $\delta$ ,  $\gamma'$  et  $\alpha'$  dans l'alliage PuGa 1at.% en fonction de la contrainte maximale de compression uniaxiale (sous presse)

### III.2.2.3. Influence de la déformation plastique sur les morphologies

Les microstructures des échantillons de PuGa 1at.% transformés après mise en charge dans le domaine de déformation plastique ont également été étudiées. Ainsi, la Figure III.52 présente la microstructure d'un échantillon ayant subi une compression uniaxiale de 104 MPa menant à un mélange triphasé, révélé par l'analyse DRX.

Les métallographies présentées sur les Figure III.52 (a et b) révèlent peu de phase transformée. La morphologie des produits de transformation est lenticulaire, différente de celle observée lors de la transformation martensitique à basse température. En effet, dans ce cas, les plaquettes sont contiguës suivant leur dimension la plus grande et présentent une orientation presque perpendiculaire à l'axe de compression. L'observation à plus fort grandissement révèle des grains sombres et clairs. Un même contraste semble observé dans un même grain  $\delta$ . La morphologie « plume » n'est pas détectée.

Des observations similaires ont été signalées par Goldberg *et al.* [GOL 75]. Selon les auteurs, les « plaquettes lenticulaires sont alternativement composées de phases  $\gamma'$  (partie brune) puis  $\alpha'$  (partie blanche) ». Il serait intéressant de pouvoir faire des observations par EBSD afin de préciser la cristallographie de ces zones et établir s'il s'agit de variants différents ou de phases différentes.

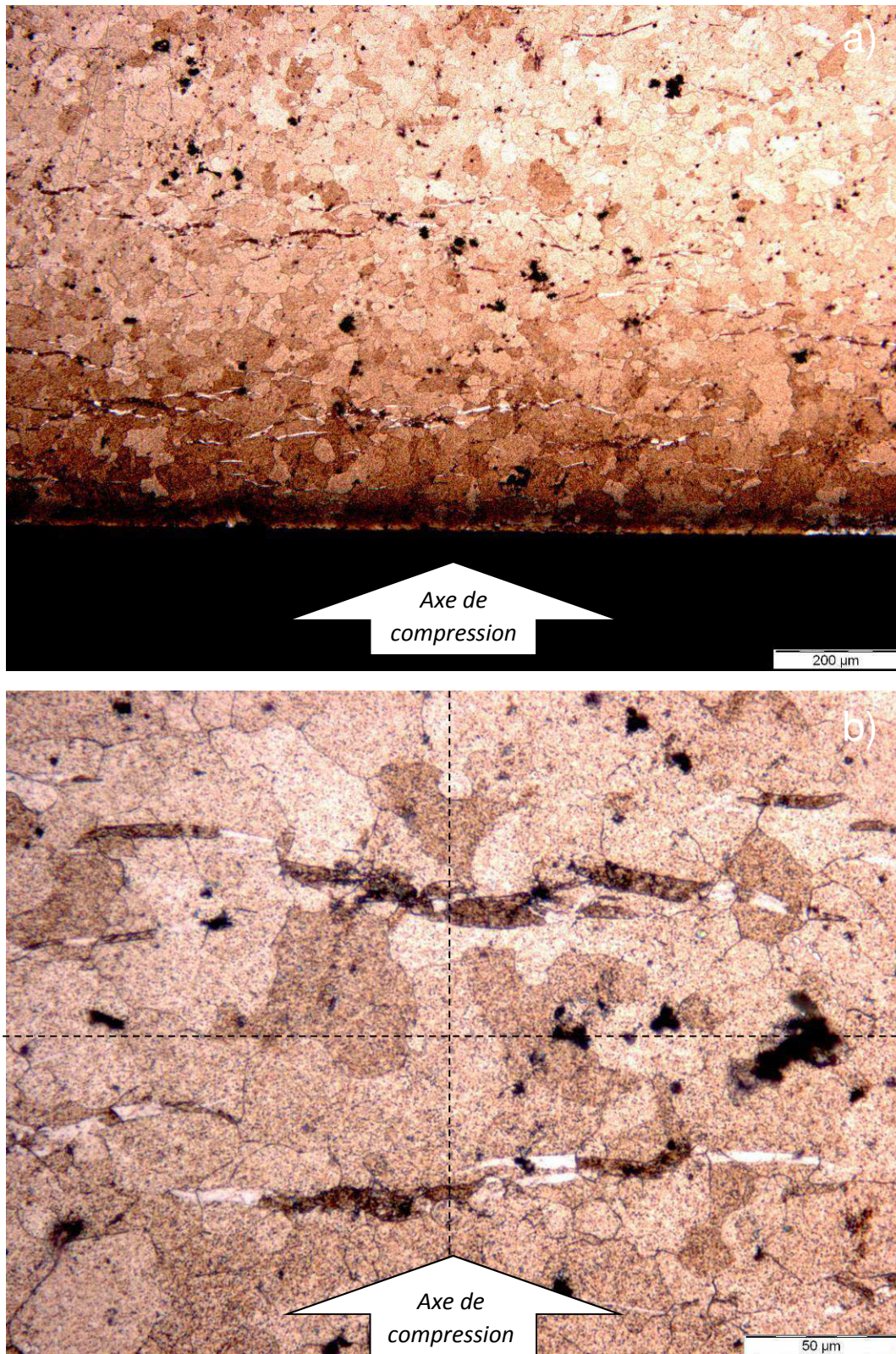


Figure III.52 : Microstructure de l'alliage triphasé  $\delta + \gamma + \alpha'$  engendrée par une compression uniaxiale sous presse à température ambiante. Deux grossissements différents sont présentés afin d'étudier précisément (a) l'orientation des plaquettes ainsi que (b) leurs morphologies.

### III.3. Discussion

Dans cette partie nous discutons les différents résultats obtenus en analysant tout d'abord la nature des phases, puis la morphologie de la martensite formée. La cinétique de transformation est enfin discutée comme l'effet d'une contrainte et d'une déformation plastique.

#### III.3.1. Nature des phases formées

Les études DRX *In Situ* des cinétiques de transformation dans l'alliage PuGa 1at.% indiquent clairement le caractère isotherme de cette transformation. Les paramètres de maille de la phase fille diffèrent de ceux de la phase  $\alpha$  du Pu pur. De plus, cette transformation est sensible à l'application d'une contrainte. L'approche simple développée par Patel et Cohen permet de calculer les variations de température  $M_s$  avec la contrainte appliquée. De plus, une orientation préférentielle macroscopique des lattes formées est observée. Ces différents éléments nous conduisent à considérer la transformation comme martensitique.

Nos résultats de transformation au cours des maintiens isothermes ont révélé l'absence de pics de diffraction caractéristiques de la phase  $\gamma'$  quelle que soit la température de transformation. Ceci révèle un mécanisme de transformation direct  $\delta \rightarrow \alpha'$  en opposition avec les hypothèses de Deloffre quant aux origines des deux domaines du diagramme TTT des alliages binaires PuGa [DEL 97]. Cependant, l'étude de l'état structural d'échantillons après mise en charge à température ambiante dans le domaine de déformation plastique a clairement montré la formation de phase  $\gamma'$  orthorhombique faces centrées. Cette structure disparaît progressivement lorsque la charge augmente alors que la fraction de phase  $\alpha'$  augmente. Ceci suggère que la phase  $\alpha'$  est thermodynamiquement plus favorable et ainsi que la phase  $\gamma'$  est intermédiaire à la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$ . Ainsi, la phase  $\gamma'$  observée par Deloffre est certainement liée aux contraintes mécaniques induites lors de la manipulation des échantillons telle que le polissage réalisé avant les analyses métallographiques.

La caractérisation des paramètres structuraux de la phase mère  $\delta$  a quant à elle clairement révélé l'apparition de contraintes internes dans les phases durant la transformation et après transformation. De plus, les échantillons transformés aux températures voisines de  $-20^\circ\text{C}$  à  $-60^\circ\text{C}$  présentaient des déformations macroscopiques signes de déformation plastique durant le changement de phase.

#### III.3.2. Microstructures observées et morphologies de la martensite

Les études expérimentales réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse ont révélé l'existence de deux morphologies différentes de la martensite entre les domaines supérieur et inférieur du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%. En effet, alors qu'une morphologie de type « plume » est observée à des températures relativement élevées [ $-20^\circ\text{C}$  ;  $-60^\circ\text{C}$ ], ce sont des plaquettes très fines et parallèles qui se forment aux températures les plus basses [ $-70^\circ\text{C}$  ;  $-196^\circ\text{C}$ ]. Il est à noter que cette dernière morphologie est similaire à celle formée à des températures inférieures à  $-110^\circ\text{C}$  dans les alliages de plutonium dont la teneur en gallium est plus élevée [MOO 07].

La morphologie « plume » peut être décrite comme un arrangement particulier de plaquettes lenticulaires. Elle est similaire à celle observée dans le cadre des travaux de Goldberg *et al.* [GOL 75] visant à étudier l'influence de sollicitations mécaniques sur la transformation.

Une comparaison directe avec les morphologies caractéristiques des aciers martensitiques laisse penser que la morphologie « plume » observée dans l'alliage PuGa 1 at.% présente une interface  $\delta/\alpha'$  irrégulière associée à un plan d'habitat variable le long de la plaquette lenticulaire [MIY 10]. La morphologie fine et parallèle est quant à elle comparable aux lattes de martensite se formant dans les aciers qui présentent habituellement une microstructure interne maclée.

Ces variations de morphologies sont généralement associées à des modifications au sein du mécanisme de transformation, et notamment une modification du mode d'accommodation des déformations de transformation : glissement ou non dans la phase fille et la phase parente, maclage (ou auto-organisation de variants en position de macles). De plus, les récents travaux EBSD de Miyamoto *et al.* [MIY 10], ont montré dans des alliages Fe-Ni-C que pour une morphologie en plaquette fine il n'y a pas de glissement plastique dans l'austénite voisine alors que pour une morphologie lenticulaire des désorientations du réseau cristallin sont observées au voisinage de la plaquette et dans la plaquette signes de glissement plastique dans les deux phases.

Les morphologies et microstructures de la martensite se formant dans les alliages PuGa 1at.% se sont avérées particulièrement sensibles à la température. Notons que l'importante sensibilité en température de la limite d'élasticité de la matrice  $\delta$  de ces alliages peut facilement gouverner les mécanismes d'accommodation des déformations induites lors de la transformation. Par conséquent, la morphologie « plume » apparaissant à des températures relativement élevées peut être associée à des mécanismes d'accommodation faisant intervenir du glissement plastique dans la phase parente et dans la phase fille comme pour les observations de Miyamoto *et al.* [MIY 10]. Une diminution de la température de transformation, entraînant une augmentation de la limite d'élasticité, réduit progressivement les mouvements de dislocation, et mène à des mécanismes d'accommodation principalement par maclage dans la latte et une accommodation élastique et plastique dans la phase parente, et les lattes restent très fines. Notons que les analyses MET réalisées par Moore *et al.* [MOO 07] sur un alliage de PuGa 2at.% trempé à  $-100^{\circ}\text{C}$  ont précisément mis en évidence une morphologie de plaquettes maclées. Les auteurs ont également observé une densité plus élevée de dislocations au voisinage des plaquettes montrant aussi une accommodation par glissement plastique.

Les variations de mécanismes d'accommodation avec la température, plus précisément, une diminution des glissements plastiques avec l'abaissement de la température, peuvent aussi être reliées aux observations macroscopiques des échantillons transformés. En effet, les états de surface observés pour une transformation de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $-40^{\circ}\text{C}$  ont révélé une déformation de l'échantillon, alors qu'à plus basse température cette distorsion de l'échantillon est moindre (Figure III.11) voire nulle.

L'ensemble de ces résultats soutient l'hypothèse de Moore *et al.* quant à une influence directe de la température de transformation sur l'orientation cristallographique des plans d'habitat. En effet, les variations de mécanismes d'accommodation sont aussi associées à des modifications du plan d'habitat comme de la morphologie des plaquettes/lattes de martensite dans les aciers.

L'ensemble des résultats suppose un lien direct entre les évolutions de morphologie de la martensite et des variations de mécanismes d'accommodation dans la phase  $\delta$  avoisinant la phase  $\alpha'$ , pouvant ainsi être à l'origine du double nez sur le diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%.

L'accommodation par glissement plastique envisagée pour la morphologie « plume » qui mènerait à une microstructure interne monovariante (accommodation par glissement plutôt que par

arrangement de variant en position de macule) n'a, à ce jour, jamais été mise en évidence. Des observations par MEB (EBSD) et MET seraient à mener pour analyser la structure interne des « plumes » comme l'existence de désorientation dans la matrice  $\delta$ .

L'étude des microstructures du matériau après une application de cycles thermiques a montré que la cinétique de transformation était accélérée par l'application de cycles multiples. Par contre le taux de martensite formée décroissait avec le nombre de cycles pour tendre vers une valeur nulle. Nous avons également montré une diminution conséquente de la taille des grains (ou sous grains) de phase  $\delta$  après applications de cycles thermiques. Une telle diminution tend à conforter la formation de défauts dans la phase parente dus à la transformation. L'accumulation de défauts et l'application de cycles thermiques successifs peuvent conduire à une microstructure de la phase delta déformée puis restaurée/recristallisée expliquant cette diminution de taille de grains.

Les effets de ces cycles sur la cinétique de transformation sont discutés (avancement et taux de transformation) dans le paragraphe suivant.

Enfin, nous pouvons considérer l'influence d'une contrainte et d'une déformation plastique de la martensite sur la morphologie de la phase formée. Nous avons montré qu'une contrainte appliquée conduit à des lattes de martensite dont l'orientation est telle que le travail associé à sa formation, soit maximal. Cet effet est la conséquence attendue d'une contrainte sur la morphologie des phases formées.

#### III.3.3. Etudes cinétiques

Dans les paragraphes suivants, nous discutons des différentes étapes de la cinétique de transformation martensitique isotherme (nature des sites de nucléation et mécanismes participant à l'avancement de la transformation) en intégrant nos essais sur la transformation au cours de cycles thermiques. En effet, alors que les dislocations et les inclusions  $\alpha/\beta$ -Pu peuvent être des sites potentiels de germination hétérogène, la présente étude se concentre sur la compétition existante entre l'effet auto-catalytique favorisant la transformation et les interactions qui au contraire tendent à la limiter.

##### III.3.3.1. Nature des sites hétérogènes de germination

Les transformations de phase solide-solide sont généralement caractérisées par des mécanismes de germination hétérogène puisque le cas idéal d'un matériau libre de tous défauts est extrêmement rare [PAT 69] ; ceci implique ainsi l'existence de sites préférentiels tels que les inclusions, les dislocations, les joints de grains et les lacunes. La nature exacte de ces sites de germination hétérogène dans les alliages de plutonium est encore controversée. En effet, certains auteurs observent la présence de dislocations tandis que d'autres mettent en évidence l'existence d'inclusions  $\alpha$  et/ou  $\beta$  dans la matrice.

Les analyses MET effectuées par Moore *et al.* [MOO 07] sur un alliage PuGa partiellement transformé suggèrent la présence de nombreuses dislocations dans l'échantillon initial. En effet, les auteurs ont déterminé la densité de dislocations à différents endroits de la phase  $\delta$  de l'alliage PuGa biphasé. Une valeur de  $7,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  est notée à proximité d'une plaquette de martensite  $\alpha'$ , alors qu'une valeur de  $2,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  est observée dans les zones plus éloignées. Ces observations supposent ainsi



la présence de dislocations dans la matrice initiale  $\delta$  et confirment l'apparition de plasticité locale au voisinage des plaquettes avec une densité moyenne de dislocations environ 35 fois plus importante.

Blobaum *et al.* [BLO 06A] et Jeffries *et al.* [JEF 09B] ont, au contraire, suggéré l'existence d'un autre type de site de germination préférentiel dans la phase  $\delta$ , à savoir l'apparition d'inclusions  $\alpha$  et/ou  $\beta$  pendant l'étape de conditionnement de l'échantillon. Les auteurs ont également remarqué l'influence directe de la température du conditionnement sur la nature et la quantité de précipités. En effet, alors qu'un conditionnement à une température proche de l'ambiante favorise l'apparition d'inclusions de type  $\alpha$ , un conditionnement réalisé à une température supérieure à 100°C donne lieu à la formation d'inclusions de type  $\beta$ . En complément, Platteau *et al.* [PLA 09] ont effectué des analyses PDF sur les alliages PuAl visant à repérer ces inclusions. Cependant, aucune conclusion précise sur la nature des inclusions n'a pu être émise, d'autant plus qu'aucune observation expérimentale directe de ces germes n'a été recensée à ce jour afin de confirmer l'existence de telles inclusions. Néanmoins, cette hypothèse n'a pas été réfutée.

En résumé, les dislocations et les inclusions sont considérées comme des sites de germination hétérogène favorables à la formation de martensite dans les alliages de plutonium. Cependant, tandis que la présence de dislocations a été clairement observée expérimentalement, le manque de données prouvant l'existence d'inclusions  $\alpha/\beta$ -Pu dans la matrice  $\delta$  après un traitement thermique de conditionnement conduit à l'hypothèse d'une coexistence de différents types de sites de germination préférentiels.

### III.3.3.2. Mécanisme pilotant les premiers instants de la cinétique de transformation martensitique isotherme: effet auto-catalytique

Sur la base de nos études cinétiques et microstructurales, il s'avère que la transformation martensitique isotherme dans les alliages PuGa est en partie contrôlée par un processus de germination auto-catalytique.

En effet, à des températures relativement élevées, la transformation débute avec un faible taux de nucléation caractérisé par la présence d'un temps d'incubation. Cette étape a été interprétée par Shih *et al.* [SHI 55], puis par Raghavan et Entwisle [RAG 65] pour les alliages ferreux, comme étant associée à une densité d'embryons favorables insuffisante. A des températures inférieures, le temps d'incubation est tellement réduit qu'il ne peut être caractérisé. Une importante accélération de la cinétique associée à une augmentation conséquente du taux de transformation est ensuite observée quelle que soit la température de transformation. Cette importante accélération de la cinétique de transformation peut être due à deux mécanismes différents : la stimulation de sites de germination supplémentaires, notamment ceux générés par les champs de contraintes locaux avoisinant les plaquettes de martensite formées, ou la croissance des plaquettes de martensite existantes.

La morphologie de la martensite de type « plume » observée dans le domaine supérieur du diagramme TTT souligne également l'existence d'un effet auto-catalytique. En effet, la distribution hétérogène des grains transformés (microstructure présentant un effet « toile d'araignée ») et plus particulièrement l'absence de phénomène d'épaississement lors de la transformation isotherme sont particulièrement caractéristiques de la stimulation de sites de germination supplémentaires. Les observations MET réalisées par Moore *et al.* [MOO 07] révélant une augmentation de la densité de dislocations à proximité des plaquettes de martensite conduisent à une augmentation de la densité de sites de germination ainsi qu'à l'existence de champs de contraintes locaux et supposent, de ce

fait, l'introduction d'une force motrice supplémentaire. En effet, la théorie de Patel et Cohen [PAT 53] complétée par les travaux d'Adler *et al.* [ADL 92], soulignent l'influence de différents types de sollicitation mécanique sur les cinétiques et les microstructures. Leurs observations présentent ainsi les gains énergétiques associés à l'orientation de la plaquette de martensite  $\alpha'$  dans la matrice  $\delta$ . Alors qu'un état de compression induit systématiquement un gain d'énergie favorisant la transformation, les conséquences de l'application d'un effort de traction est plus complexe. L'effort de traction uniaxial ou biaxial révélé par l'étude du paramètre de maille de la phase  $\delta$  en début d'isotherme agit comme une force motrice à certaines orientations spécifiques des cristallites.

L'influence majeure de la réaction auto-catalytique sur la cinétique de transformation martensitique isotherme a également été confirmée par l'analyse phénoménologique considérée. En effet, le modèle développé par Kaufman et Cohen n'a pas permis de restituer nos cinétiques expérimentales. L'impossibilité de restituer le temps d'incubation en début d'isotherme nous a permis de conclure que l'activation thermique des sites de germination préexistants n'était pas suffisante. En effet, ce formalisme ne considère qu'une germination hétérogène suivie par un processus de croissance des plaquettes formées correspondant à l'expansion des boucles de dislocation. Au contraire, le modèle développé par Pati et Cohen utilisé en seconde approche, puisqu'il permet de considérer une augmentation de la densité de sites de germination durant la transformation isotherme, reproduit parfaitement les cinétiques expérimentales. Le temps d'incubation ainsi que l'importante accélération de la transformation sont parfaitement reproduits. La constance de la barrière énergétique  $\Delta W$  en début de transformation implique inévitablement des énergies non chimiques constantes puisque la force motrice chimique est invariante durant le maintien isotherme. L'effet auto-catalytique introduit dans ce formalisme suffit donc à restituer le début de la cinétique.

Toutes ces observations soulignent le rôle majeur de l'effet auto-catalytique lors de la transformation martensitique isotherme dans l'alliage PuGa 1at.%. Cependant, il peut ne pas être le seul facteur contrôlant l'avancement de la transformation. En effet, si cet effet permet une parfaite restitution des premiers instants de la cinétique (temps d'incubation + accélération), il s'avère au contraire incompatible avec le caractère systématiquement partiel de la transformation puisqu'il ne permet pas une diminution du taux de transformation.

### III.3.3.3. Caractère systématiquement partiel de la transformation : apparitions progressives d'interactions défavorables

L'ensemble des études expérimentales réalisées dans le cadre de ces travaux a révélé le caractère systématiquement partiel de la transformation martensitique isotherme dans l'alliage PuGa 1at.%, quelles que soient la température et la durée du maintien. En effet, nos résultats montrent une diminution progressive récurrente du taux de transformation durant chaque maintien isotherme sachant qu'un taux de phase maximum d'environ 80% a été approché suite à une trempe à l'azote liquide. Ces observations suggèrent ainsi l'apparition d'interactions défavorables entre les plaquettes se formant successivement et le milieu de plus en plus biphasé  $\delta + \alpha'$  voyant sa rigidité augmenter avec l'avancement de la transformation. Ces interactions peuvent avoir un impact sur la cinétique de transformation puisqu'elles sont associées à une accumulation de déformations élastique/plastique dans la phase  $\delta$  avoisinant la phase  $\alpha'$  formée.

En effet, nous avons constaté que pour toutes les températures de transformation étudiées, une forte augmentation du paramètre de maille des cristallites  $\delta$  est introduite simultanément à

l'augmentation du taux de phase formé jusqu'à saturation (Figure III.7). Cela implique clairement un changement dans l'état de contrainte durant le maintien et souligne ainsi l'influence notable du milieu environnant (matériau biphasé  $\delta+\alpha'$ ). L'augmentation du paramètre de maille  $\delta$  semble être liée à un état de traction triaxial (tendant vers un état de traction hydrostatique) découlant de la présence de nombreuses cristallites  $\alpha'$  autour des cristallites  $\delta$  persistantes (i.e. dans la phase parente résiduelle). Selon la théorie Patel et Cohen [PAT 53], un état de traction relativement isotrope, soit hydrostatique ou triaxial, constitue un réel frein à la transformation car notre transformation se traduit par une diminution importante de volume atomique. De plus, plus le taux de phase  $\alpha'$  est important, plus le niveau de contrainte est élevé et mène à un état triaxial, limitant ainsi l'apport de force motrice pour la transformation martensitique.

Cette accumulation de contraintes dans l'alliage suite à la transformation martensitique a également été mise en évidence lors de l'étude de l'influence d'un cyclage thermique. En effet, l'étude des cinétiques a révélé l'existence d'un frein augmentant durant le cyclage, notamment à travers l'abaissement significatif du taux de phase  $\alpha'$  à la fin de l'isotherme (45% à la fin du premier cycle contre 5% à la fin du huitième). Il s'est avéré que les contraintes engendrées par l'importante variation de volume de 20% n'étaient pas sans conséquences puisque l'accumulation de celles-ci dans le matériau après chaque cycle a mené à une évolution progressive de la microstructure. La taille des grains de phase  $\delta$  initialement de 60  $\mu\text{m}$  a été réduite à 10  $\mu\text{m}$  à la fin de la série de 15 cycles. Cette diminution conséquente de la taille des grains de phase  $\delta$  durant le cyclage thermique peut contribuer à expliquer les variations de cinétiques de transformation caractérisées par DRX, d'une part un temps d'incubation diminué et d'autre part un taux de phase à saturation réduit.

En effet, la diminution de taille de grain est inévitablement accompagnée d'une augmentation de la densité de défauts dans la matrice  $\delta$  favorables à la nucléation hétérogène. De ce fait, le temps d'incubation est diminué puisqu'il est directement lié au nombre d'embryons favorables préexistants. Ces sites de germination préférentiels peuvent simplement correspondre aux joints de grains /joints triples voyant leur fraction augmentée suite à la diminution des tailles de grains et ainsi à l'augmentation du nombre de grain  $\delta$  dans l'alliage. Ils peuvent également être associés à une augmentation de la densité de dislocations due à la déformation plastique se produisant au cours de la transformation.

La diminution du taux de phase  $\alpha'$  formée à la saturation de la transformation cycles après cycles peut également s'expliquer par la diminution de la taille des grains de phase  $\delta$  puisqu'elle est systématiquement accompagnée d'une augmentation de la limite d'élasticité de la phase parente limitant les glissements plastiques. L'accommodation élastoplastique de la morphologie « plume » formée à relativement hautes températures, dans le premier domaine du diagramme TTT, est ainsi limitée.

Après un an d'attente, une partie des contraintes accumulées dans l'alliage s'est relaxée, laissant de nouveau place à la transformation martensitique puisque 30% de phase  $\alpha'$  ont ainsi pu être formés. Notons que le même cyclage réalisé sur un échantillon plus massif a engendré sa fissuration dès le quatrième cycle, confirmant l'accumulation de contraintes dans le matériau suite à la transformation martensitique.

En addition, bien que l'approche phénoménologique de Pati et Cohen ait donné une description précise du début de la transformation avec une énergie d'activation  $\Delta W$  constante, une divergence progressive a cependant été observée parallèlement au ralentissement de la cinétique. Notons que cet écart aux données expérimentales consiste plus particulièrement à une surestimation du taux de phase  $\alpha'$  formée en fin d'isotherme. Cette observation est très intéressante puisqu'elle révèle la

présence de freins supplémentaires à la transformation martensitique, actuellement non considérés dans le formalisme de Pati et Cohen, et ainsi la nécessité de considérer un  $\Delta W$  variable. En conséquence, une détermination de la barrière énergétique  $\Delta W$  nécessaire à la restitution des données expérimentales en chaque point de la cinétique de transformation isotherme a ensuite été réalisée afin d'appréhender les mécanismes réellement mis en jeu.

Les résultats montrent que la surestimation calculée du taux de martensite a été corrigée par une augmentation progressive de la barrière énergétique  $\Delta W$ . D'un point de vue physique, en l'absence de tout état de contrainte externe, le bilan énergétique associé à la transformation martensitique consiste globalement en l'addition d'une force motrice chimique favorisant la transformation ( $<0$ ) et d'énergies non chimiques (interface et déformation) limitant généralement l'avancement de la transformation ( $>0$ ). L'augmentation de  $\Delta W$  observée ne peut ainsi qu'être associée à une augmentation des énergies non chimiques dans l'alliage, et plus particulièrement à une accumulation de déformations élastiques et plastiques. De plus, au vu de l'importante contraction volumique de 20% induite lors du changement de phase  $\delta \rightarrow \alpha'$ , nous pouvons également considérer que l'énergie d'interface est négligeable devant les énergies de déformation élastique voire élastoplastique se formant autour des plaquettes de martensite  $\alpha'$ . Ainsi, nos résultats suggèrent l'apparition progressive de champs de contraintes locaux défavorables à l'avancement de la transformation puisque l'augmentation du taux de martensite induit, d'une part, un effort de traction triaxiale des cristallites  $\delta$  agissant comme un frein d'après la théorie de Patel et Cohen, et d'autre part, un durcissement de la matrice biphasée  $\delta + \alpha'$  puisque la phase  $\alpha'$  présente un module d'Young deux fois supérieur à celui de la phase parente  $\delta$  et contient des dislocations qui réduisent la mobilité de l'interface  $\alpha'/\delta$ . Notons que ce durcissement impacte directement les niveaux de contraintes des champs de contraintes locaux avoisinant les plaquettes de martensite formées et que l'augmentation du taux de phase engendre des interactions de plus en plus significatives, limitant la possibilité de poursuivre la transformation. En effet, une résistance supplémentaire au mouvement des dislocations due à un écrouissage de l'alliage ainsi qu'à une diminution continue de la taille des domaines  $\delta$  est introduite.

La considération d'une barrière énergétique  $\Delta W$  variable dans le modèle Pati et Cohen a été réitérée pour l'ensemble des températures isothermes étudiées expérimentalement. Les résultats se sont avérés similaires à ceux observés lors de l'analyse phénoménologique du maintien isotherme à  $-20^\circ\text{C}$ . En effet, une première tendance constante est systématiquement notée lorsque l'effet auto-catalytique est le facteur contrôlant la cinétique. Une augmentation significative est ensuite observée dès le premier ralentissement jusqu'à la saturation de la transformation.

Nos résultats ont clairement montré que l'abaissement de la température favorise la transformation. Cette observation est en accord avec la diminution globale de  $\Delta W$  puisqu'un gain de force motrice chimique est introduit par l'abaissement de la température. Cependant, l'amplitude des variations de  $\Delta W$  est bien plus étendue que celle de la force motrice chimique sur la plage de températures étudiée. La force motrice chimique ne peut, en conséquence, pas être le seul paramètre d'influence. D'un point de vue théorique, la diminution de la température peut également mener à une augmentation de la limite d'élasticité de la phase  $\delta$ , ce qui limite inévitablement la relaxation des contraintes par déformation plastique. Cette hypothèse est en l'occurrence soutenue par l'absence de déformation macroscopique des échantillons transformés dans le domaine inférieur du diagramme TTT, notamment à  $-196^\circ\text{C}$  (Figure III.11). Ainsi, la matrice  $\delta$  pourrait supporter des niveaux de contraintes de plus en plus élevés qui conduiraient à une contribution plus importante des champs de contraintes locaux sur l'avancement de la transformation isotherme ainsi que sur la diminution de  $\Delta W$ . En effet, une résistance limitée des mouvements de dislocations durant la

croissance de la plaquette de martensite serait engendrée par une accommodation par glissement plastique dans la phase mère moins importante.

Toutes ces observations tendent à conclure qu'une compétition entre l'état de contrainte local et l'énergie de déformation est à l'origine de l'avancement de la transformation. Les déformations engendrées lors de la transformation martensitique dans les alliages de plutonium semblent en effet plus ou moins accommodées plastiquement en fonction de la température du maintien isotherme. L'état de contrainte local est quant à lui lié à deux paramètres, la température et l'avancement de la transformation. D'après nos études expérimentales, l'avancement de la transformation peut être divisé en deux étapes successives. L'état de contrainte induit sur les cristallites  $\delta$  favorise tout d'abord la transformation. Cependant, la formation progressive de nouvelles plaquettes de martensite  $\alpha'$  au sein d'une matrice biphasée  $\delta+\alpha'$  de plus en plus rigide mène à l'apparition d'interactions défavorables puisque l'état de contrainte des cristallites  $\delta$  évolue vers un état de traction triaxial (voire hydrostatique), qui n'est thermodynamiquement pas du tout propice à la transformation. De plus, le blocage du mouvement des dislocations conduit également à une augmentation des forces non chimiques freinant la transformation.

#### III.3.3.4. Diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%

Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) de l'alliage PuGa 1at% déterminé à partir de l'étude de diffraction des rayons X *In Situ* des cinétiques de transformation martensitique isotherme présente deux domaines de transformation distincts. En effet, un premier domaine pouvant être associé à une première courbe en C (nez de transformation) est observé entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $-60^{\circ}\text{C}$ . Le deuxième domaine a été mis en évidence à des températures inférieures à  $-70^{\circ}\text{C}$ . Ce dernier semble correspondre à la partie haute d'une courbe en C puisque que seule une accélération de la cinétique est notée entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $-196^{\circ}\text{C}$ . Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature puisque la majorité des alliages binaires PuGa étudiés ont également révélé ce type de diagramme TTT en double C. Notons que plus la teneur en gallium est faible, plus le diagramme TTT s'étend sur des plages de températures importantes. Ainsi, alors que l'alliage PuGa 1,4at.% présente très distinctement les deux nez de transformation du diagramme TTT, l'alliage PuGa 0,85 at.% ne révèle qu'une partie de la première courbe en C. Le diagramme TTT de l'alliage PuGa 1 at.% semble alors être intermédiaire aux deux précédents.

En dépit des nombreuses hypothèses émises quant aux origines de l'existence de ce double nez de transformation sur le diagramme TTT des alliages binaires PuGa, aucune d'entre elles n'a à ce jour été validée. En effet, cette forme particulière en double C généralement caractéristique des transformations diffusives suscite encore de nombreuses controverses. Certains auteurs associent ce double nez à une différence au sein du mécanisme de transformation isotherme. Par exemple, Deloffre *et al.* [DEL 97] supposent une transformation martensitique indirecte passant par une phase intermédiaire  $\gamma$  de structure cristallographique orthorhombique faces centrées pour le premier nez et une transformation martensitique directe  $\delta \rightarrow \alpha'$  pour le deuxième nez. Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse invalident cette hypothèse puisque les analyses DRX *In Situ* couplées à l'ensemble des affinements Rietveld réalisés ont systématiquement révélé une transformation martensitique directe. De plus, la phase intermédiaire  $\gamma$  observée par Deloffre *et al.* semble être due aux contraintes mécaniques engendrées lors de la manipulation des échantillons ou du polissage effectué avant les analyses métallographiques. En effet, l'étude de l'influence d'une contrainte appliquée sur un alliage PuGa 1at.%, réalisée dans le cadre de cette thèse, a révélé l'apparition d'une

transformation  $\delta \rightarrow \delta+\gamma' \rightarrow \delta+\alpha'$  lorsque l'effort de compression ou de traction est supérieur à la limite d'élasticité de l'alliage, soit environ 60 MPa.

Récemment, Moore *et al.* [MOO 07] ont suggéré une différence d'orientation cristallographique pour les plaquettes formées dans l'un ou l'autre des deux nez du diagramme TTT, et plus particulièrement, l'existence de plans d'habitat différents. Cette hypothèse semble plausible au vu des observations métallographiques obtenues pour le PuGa 1at.%. De plus, comme nous l'avons rappelé au § III.3.2., une différence de mécanismes d'accommodation conduit à une différence de plan d'habitat des plaquettes de martensite.

#### III.3.4. Influence d'une contrainte appliquée

L'étude de l'influence d'une contrainte appliquée sur un échantillon de PuGa 1at.% a été réalisée afin de compléter l'étude de la transformation martensitique à basses températures. Elle a montré que l'alliage est extrêmement sensible aux conditions extérieures. Alors que les porte-échantillons développés dans le cadre de cette étude ont été utilisés afin d'appliquer de faibles niveaux de contraintes, les essais de compression uniaxiale sous presse ont permis d'étudier l'influence de sollicitations mécaniques beaucoup plus importantes.

Tout d'abord, les résultats obtenus dans le domaine élastique ont permis d'identifier précisément l'influence du type de sollicitation mécanique appliquée sur les cinétiques de transformation martensitique ainsi que sur la microstructure. A température ambiante, aucun changement de phase n'est engendré par la sollicitation externe. Cependant, un apport de force motrice supplémentaire d'origine mécanique est introduit puisqu'une augmentation plus ou moins significative de la température de transformation martensitique en fonction de l'effort appliqué est observée lors du refroidissement des échantillons. Notons qu'en accord avec les travaux de Patel et Cohen, l'application d'un effort de compression apporte un gain d'énergie supérieur à celui d'un effort de traction. Ceci a également été observé lors de l'étude des cinétiques isothermes à -20°C suite à l'application de sollicitations mécaniques. Alors qu'une accélération des cinétiques en début de maintien ainsi qu'une augmentation du taux de phase  $\alpha'$  à la saturation est systématiquement notée dans le cas d'un effort de compression, un effort de traction trop important peut au contraire engendrer une diminution du taux à la saturation. En effet, aucune influence sur le taux maximal de transformation n'a été introduit suite à l'application d'un effort de traction de 21 MPa. Cependant une réelle diminution de ce dernier a été observée pour une contrainte de 43 MPa.

D'un point de vue microstructural, une orientation préférentielle des plaquettes de martensite dans les directions relativement proches des prévisions du modèle est clairement engendrée par l'application d'une sollicitation mécanique.

Les résultats observés lors des premiers instants de la cinétique de transformation isotherme sont en accord avec la théorie. En effet, pour un niveau de contrainte appliqué en dessous de la limite d'élasticité (environ 60 MPa), la sollicitation mécanique apporte une force motrice supplémentaire sans influencer les sites de germination ; il est alors question de transformation assistée par la contrainte. Ainsi, les cinétiques expérimentales associées à l'application d'une contrainte uniaxiale suggèrent la formation de plaquettes orientées favorablement en début de transformation ( $\theta \in [37^\circ ; 90^\circ]$ ). De plus, quelles que soient les contraintes locales, l'effort externe de compression amène toujours une contribution plus importante que l'effort de traction. C'est ce qui peut expliquer le taux plus élevé de martensite pour la contrainte de compression. La diminution du taux de martensite

formée pour un effort croissant de traction peut être associée à une force motrice différente mais aussi à des effets résistifs plus élevés. En effet, la transformation martensitique sous contrainte s'accompagne d'une plasticité de transformation due d'une part, à l'orientation des plaquettes de martensite et, d'autre part, à du glissement plastique orienté dans le sens de la contrainte. L'augmentation du niveau de contrainte appliqué (essai sous traction de 21 MPa et essai sous traction de 43 MPa) peut conduire à une plasticité de transformation plus importante pour la contrainte plus élevée, i.e. une contribution du glissement plastique plus importante dans la phase parente. En conséquence le terme résistif à la transformation est augmenté et la transformation ralenti après les premiers instants de transformation (>15%).

L'augmentation de ce terme résistif peut également être observé au travers des évolutions des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction de rayons X en fonction de l'avancement de la transformation. Ces variations de FWHM sont portées sur la Figure III.53 en fonction du taux de phase pour les deux essais de transformation sous contrainte de traction de 21 MPa et de compression de 26 MPa. Nous voyons que les deux évolutions sont semblables quelle que soit la raie considérée même si le taux de phase est plus élevé pour l'essai de transformation sous compression comme nous l'avons précédemment souligné. Par contre la comparaison des évolutions de FWHM pour les contraintes appliquées de traction de 21 MPa et de 43 MPa (Figure III.54), montre qu'à même taux de transformation, les valeurs de FWHM sont plus élevées pour 43 MPa. De plus, la FWHM atteint la valeur maximale pour le taux de transformation maximale de 33%, en l'occurrence bien plus faible que dans le cas de l'effort de traction de 21 MPa.

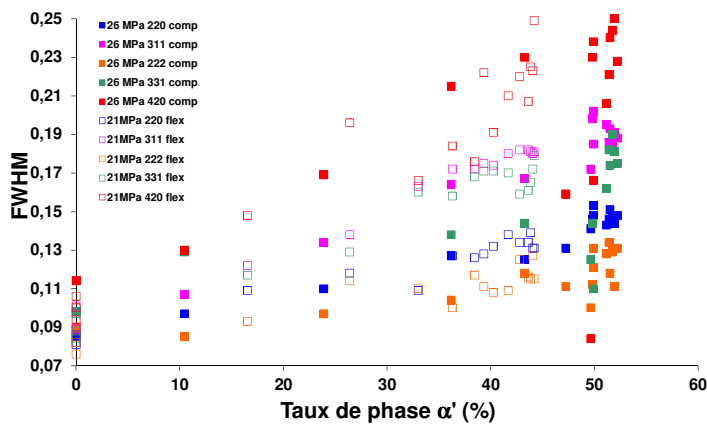


Figure III.53 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) associée aux raies 220, 311, 222, 331, 420 des diagrammes de diffraction enregistrés lors de l'application d'une compression de 26 MPa et d'une traction (via la flexion) de 21 MPa.

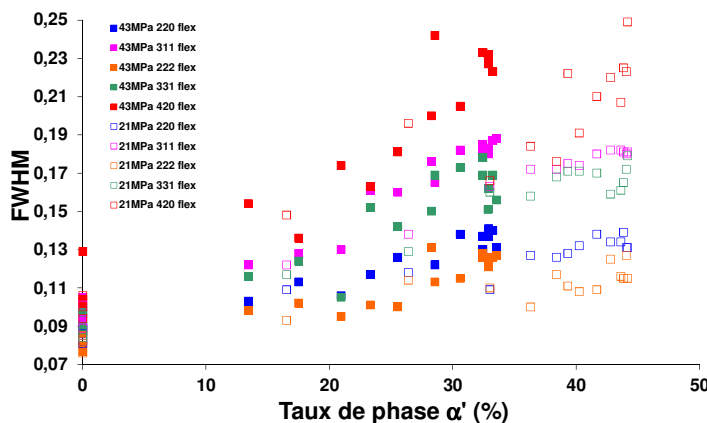


Figure III.54 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) associée aux raies 220, 311, 222, 331, 420 des diagrammes de diffraction enregistrés lors de l'application d'une traction (via la flexion) de 21 MPa et de 43 MPa.

Des études complémentaires liant la mesure globale de la plasticité de transformation et l'avancement de la transformation comme des observations EBSD permettraient de confirmer cette hypothèse.

Pour la transformation martensitique sous contrainte des alliages ferreux, il est généralement considéré que lorsque le niveau de contrainte appliqué est supérieur à la limite d'élasticité, la sollicitation dans le domaine de déformation plastique mène à la formation de nouveaux sites de germination ; dans ce cas, on parle de transformation induite par la déformation plastique.

Pour nos essais, l'application de sollicitations mécaniques dans le domaine plastique, à température ambiante, mène instantanément à une transformation  $\delta \rightarrow \delta + \gamma + \alpha'$ . Cette phase  $\gamma$  s'est avérée être une phase métastable intermédiaire à la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta + \alpha'$ , en accord avec les travaux de Faure *et al.* [FAU 10]. D'un point de vue énergétique, si la phase  $\gamma$  est plus stable que la phase  $\delta$  en présence de sollicitations externes, elle l'est moins que la phase  $\alpha'$  puisque l'augmentation du niveau de contrainte dans le domaine plastique tend à favoriser la formation de la phase  $\alpha'$  au détriment de la  $\gamma$ . La structure cristallographique des phases  $\delta$  (cubique faces centrées) et  $\gamma$  (orthorhombique faces centrées) est assez proche, ainsi le passage de l'une à l'autre nécessite de simples déformations (variations de longueurs) et coûte moins d'énergie que la transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$ . En effet, la transformation martensitique directe correspondant au passage de la phase  $\delta$  (cubique faces centrées) à la phase  $\alpha'$  (monoclinique) implique des phases de structures cristallographiques très différentes et ainsi une succession de déformations et cisaillements coûteuse en énergie.

Notons que l'analyse de la surface par DRX doit avoir vu des contraintes différentes de celle de l'ensemble de l'échantillon car le taux de transformation est bien plus élevé que dans le cœur de l'échantillon. A cœur, la microstructure de cet état triphasé semble être caractérisée par une succession de plaquettes lenticulaires de microstructure alternativement  $\gamma$  et  $\alpha'$  en accord avec les travaux de Goldberg [GOL 75]. Cette morphologie ne ressemble à aucune des deux morphologies de la martensite observées lors de l'étude à basses températures puisqu'elle n'est ni arrangée sous forme de « plume », ni composée de fines lattes parallèles.

La transformation induite par la contrainte correspondant à une transformation indirecte  $\delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta + \alpha'$ , implique ainsi des mécanismes différents de ceux rencontrés lors de la transformation martensitique isotherme  $\delta \rightarrow \alpha'$ . Des études par MEB et MET de la microstructure (structure interne des lattes, défauts...) et des relations cristallographiques (plan d'habitat, relation d'orientations, macles) seraient intéressantes à mener pour analyser plus avant ces évolutions des produits de transformations et de la matrice au cœur des échantillons.

#### III.4. Conclusions partielles

La sensibilité de la phase métastable  $\delta$  de l'alliage PuGa 1at.% aux sollicitations thermiques et mécaniques a été mise en évidence dans ce chapitre. Les études réalisées ont montré que les cinétiques de transformation ainsi que les morphologies de la martensite  $\alpha'$  présentent d'importantes variations en fonction des conditions expérimentales considérées.



Le caractère isotherme de la transformation martensitique a été vérifié par les analyses de diffraction des rayons X *In Situ* mettant en évidence des temps d'incubation significatifs à relativement hautes températures [-20°C ; -50°C].

Les mécanismes de transformation mis en jeu durant cette transformation isotherme ont été discutés à partir de l'analyse phénoménologique de Pati et Cohen. Sur la base de cette analyse et de nos résultats nous concluons que la cinétique de transformation isotherme est contrôlée dans un premier temps par une réaction exclusivement auto-catalytique puis par l'apparition progressive d'interactions défavorables entre la plaquette formée et le milieu biphasé augmentant avec l'avancement de la transformation. Ceci explique le caractère systématiquement partiel de la transformation isotherme puisque, contrairement aux champs de contraintes locaux agissant comme force motrice en début de transformation, les interactions sont des énergies non chimiques freinant la cinétique. De plus, le cyclage thermique a mis en évidence une accumulation de contraintes non négligeable dans le matériau suite à la transformation martensitique (évolution de microstructure, fissuration...).

L'origine du double nez de transformation martensitique isotherme observé sur le diagramme TTT des alliages binaires PuGa a ensuite été investiguée. Le caractère systématiquement direct de la transformation martensitique isotherme  $\delta \rightarrow \alpha'$  dans l'alliage PuGa 1at.% a dans un premier temps permis d'invalider l'hypothèse de Deloffre *et al.* [DEL 97] quant à l'existence de mécanismes de transformation différents entre les deux nez du diagramme TTT. En effet, l'auteur proposait une transformation martensitique indirecte passant par une phase intermédiaire  $\gamma$ . Cette phase n'a jamais été observée dans le cadre de nos études en température.

Les analyses microstructurales révélant des morphologies complètement différentes en fonction du nez du diagramme TTT supposent l'existence de mécanismes d'accommodation dépendants de la température de transformation. Le parallèle avec les aciers, nous conduit à proposer que pour la morphologie « plume » observée à relativement hautes températures, l'accommodation des déformations se fait par glissements plastiques alors que dans le deuxième nez du diagramme TTT, la morphologie fine de la martensite serait accommodée par formation de variants accommodants (en position de macles) et d'une accommodation élastique et plastique dont la contribution est bien plus faible puisque l'abaissement de la température tend à limiter les glissements plastiques.

Ces différences de mécanismes d'accommodation influent directement sur le plan d'habitat de la transformation. Nos observations et hypothèses se rapprochent ainsi de celles proposées par Moore *et al.* [MOO 07].

L'impact du type et du niveau de contrainte appliqués sur l'échantillon de PuGa 1at.% a finalement été étudié. L'ensemble des résultats obtenus est en accord avec la théorie et les calculs thermodynamiques réalisés. Alors qu'une sollicitation mécanique dans le domaine élastique apporte une force motrice supplémentaire à la transformation basse température, une sollicitation mécanique dans le domaine plastique engendre une transformation indirecte passant par une phase intermédiaire  $\gamma$ . L'apport de force motrice mécanique a dans un premier temps été vérifié à partir de l'élévation de la température  $M_s$  avec l'augmentation du niveau de contrainte. L'accélération des cinétiques isothermes ainsi que l'augmentation globale du taux de phase  $\alpha'$  à la saturation l'ont également mise en évidence. Finalement, la morphologie de la martensite précédemment identifiée comme température-dépendante s'est également avérée contrainte-dépendante. En effet, des orientations préférentielles ont été observées expérimentalement en fonction du type de sollicitation appliqué.

*Face à l'impossibilité de réaliser des analyses EBSD (orientations cristallographiques) ou MET (microstructure interne de la martensite), nous avons choisi d'orienter nos recherches vers une compréhension de la morphologie des produits de transformation au travers de simulations numériques FFT-Champ de Phase. Ces calculs ont été effectués afin de mieux comprendre l'inhabituelle morphologie « plume » observée à relativement haute température ainsi que de vérifier les hypothèses émises quant aux origines du double nez du diagramme TTT. Ceci fait l'objet du chapitre IV.*

## ***Chapitre IV***

***Modélisation de la microstructure issue de  
la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$   
dans un alliage PuGa 1at.%***



## IV. Modélisation de la microstructure issue de la transformation martensitique $\delta \rightarrow \alpha'$ dans un alliage PuGa 1at.%

Rappelons que deux types de morphologies et arrangements de la martensite ont été observés entre les deux domaines distincts du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.% (§III.1.1.4.2.). En effet, à relativement hautes températures [-20°C ; -60°C], nous avons observé une morphologie dite « plume », correspondant à un arrangement particulier de plaquettes lenticulaires qui présentent trois longueurs caractéristiques. Au contraire, aux plus basses températures [-70°C ; -196°C], on observe une morphologie différente correspondant à un arrangement parallèle de fines lattes. Cette morphologie est similaire à celle observée dans les alliages de plutonium plus riches en gallium.

On peut penser que ces variations de morphologie de la martensite en fonction de la température de transformation reflètent l'évolution des mécanismes d'accommodation, par analogie avec ce qui a été observé dans les aciers (§I.2.6.).

Ainsi, ces observations suggèreraient que la morphologie fine et parallèle formée à basse température s'accommode de manière purement élastique à l'aide d'une structure interne micro-maclée. C'est ce qu'ont observé Zocco *et al.* [ZOC 90] et Moore *et al.* [MOO 07] par Microscopie Électronique à Transmission dans les alliages PuGa 2at.% suite à une transformation de 10 heures à -120°C, température se situant dans le domaine du deuxième nez de transformation du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%. En revanche, la morphologie « plume » composée de plaquettes lenticulaires pourrait résulter d'une accommodation élasto-plastique, rendue possible par des températures plus élevées nécessaires au mouvement des dislocations thermiquement activé.

Il faut cependant noter que pour notre alliage (PuGa 1at.%), aucune observation de la structure interne des plaquettes n'a été présentée dans la littérature pour pouvoir conclure sur les mécanismes d'accommodation. De plus, aucune vérification par EBSD ou MET n'a pu être envisagée dans le cadre de la thèse, faute de dispositifs expérimentaux adéquats.

Nous nous sommes donc orientés vers la réalisation de calculs à l'échelle de la microstructure afin d'appréhender les mécanismes possibles à l'origine de cette morphologie « plume » inhabituelle, en privilégiant la piste d'une formation successive de plaquettes. Pour cela, nous avons procédé de manière progressive de la manière suivante.

Dans un premier temps, nous avons déterminé le tenseur de distorsion associée au passage de la structure cristalline de la phase  $\delta$  à celle de la phase  $\alpha'$ . Ensuite, nous avons recherché, par minimisation d'énergie, les plans d'accolement et rapports d'aspect que pourraient présenter des plaquettes monovariantes correspondant à ce tenseur de distorsion. Enfin, nous avons cherché les positions les plus propices à l'apparition de nouvelles plaquettes autour d'une plaquette préexistante afin de proposer un mécanisme possible de formation de la morphologie « plume ».

### IV.1. Cristallographie de la transformation martensitique dans les alliages PuGa

#### IV.1.1. Détermination de la matrice de distorsion

La transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$  a fait l'objet d'un certain nombre d'études à l'échelle atomique qui ont servi de base à notre travail. Dans la plupart des cas, la transformation est décrite par des modèles géométriques basés sur des déplacements élémentaires simples permettant de passer d'une struc-

ture à l'autre. Il faut souligner que les chemins de transformation ainsi proposés restent spéculatifs dans la mesure où ils ne reposent pas sur une comparaison systématique de tous les chemins possibles, soit à l'aide d'un critère de déplacement minimal comme dans Stokes et Hatch [STO 02], soit à l'aide d'un critère énergétique comme dans Trinkle *et al.* [TRI 05]. Lookman *et al.* [LOO 08] ont néanmoins montré que les relations d'orientation observées expérimentalement dans Zocco *et al.* [ZOC 90] induisent des contraintes de symétrie qui restreignent le nombre de possibilités : en effet, on ne peut obtenir le parallélisme des plans (111) de la phase CFC  $\delta$  et du plan (020) de la phase monoclinique  $\alpha'$  que par le biais d'une structure intermédiaire hexagonale (compacte ou simple) qui permet de transformer la symétrie d'ordre 3 des plans (111) $_{\delta}$  en une symétrie d'ordre 2 des plans (020) $_{\alpha'}$ . Par la suite, Groger *et al.* [GRO 09] ont montré par des calculs de statique moléculaire employant un potentiel interatomique empirique de type MEAM (Modified Embedded Atom Model) que la structure hexagonale semble être la plus favorable d'un point de vue énergétique. Ces études apportent ainsi une solide caution aux études précoces d'Adler et Olson [ADL 86], et à celle de Jin *et al.* [JIN 05] que nous avons suivies.

À partir de la connaissance du chemin de transformation en termes de déplacements atomiques, il est possible de définir une matrice qui décrit la distorsion homogène que les mailles cristallines de la matrice subissent lors de leur transformation vers celles de la phase fille. Cette matrice est essentielle dans la mesure où elle est employée dans tous les modèles de transformation martensitique où l'on cherche à minimiser implicitement (comme dans le cas de la théorie cristallographique, voir (§IV.1.2) ou explicitement (§IV.2) l'énergie élastique engendrée par la transformation.

Dans le cas de la transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$  dans les alliages de plutonium, en s'appuyant sur les travaux cités ci-dessus, cette matrice peut être décrite comme le résultat des deux étapes détaillées plus bas (Figure IV.1) : la première consistant en une combinaison de cisaillements partiels élémentaires (qualifiés de « shuffle » dans la littérature pour des raisons que nous expliquerons ensuite) transformant la structure CFC en une structure intermédiaire hexagonale compacte ; la seconde consistant en une distorsion homogène impliquant une forte contraction perpendiculairement aux plans basaux de la structure intermédiaire.



Figure IV.1 : Décomposition d'un chemin de transformation atomique reposant sur une structure intermédiaire hexagonale compacte.

#### IV.1.1.1. 1ère étape : CFC $\rightarrow$ HC

La première étape consiste à modifier l'empilement ABC des plans compacts {111} de la phase CFC  $\delta$  en un empilement ABA d'une structure intermédiaire hexagonale compacte. Pour cela, il suffit de traduire successivement des plans denses (111) adjacents suivant l'une des trois directions élémentaires  $\mathbf{h}_1 = 1/6[\bar{2}11]_{\delta}$ ,  $\mathbf{h}_2 = 1/6[1\bar{2}1]_{\delta}$  et  $\mathbf{h}_3 = 1/6[11\bar{2}]_{\delta} = -(\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2)$  représentées sur la Figure IV.2.

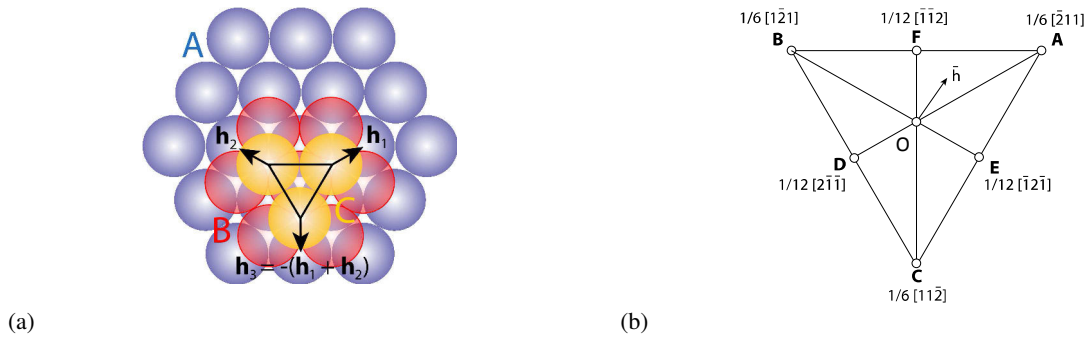


Figure IV.2 : (a) Direction des cisaillements partiels  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_3$  permettant de passer d'un empilement ABC des plans denses (111) d'une structure CFC à celui ABA d'une structure hexagonale compacte. (b) Cisaillement partiel moyen comme combinaison des cisaillements élémentaires représentés par les sommets A, B et C. Les points D, E, F correspondent à des combinaisons de deux cisaillements élémentaires.

Notons que le cisaillement moyen  $\bar{h}$  rapporté à deux couches successives et résultant de la succession des cisaillements partiels pour générer la structure HC n'est pas unique. En effet, il existe une multitude de combinaisons de translations élémentaires menant à la structure hexagonale compacte intermédiaire, caractérisées par les nombres  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  de chaque cisaillement élémentaire :

$$\bar{h} = (m_1 h_1 + m_2 h_2 + m_3 h_3) / (m_1 + m_2 + m_3) \quad (IV.1)$$

Les quatre combinaisons correspondant aux points A, B, C et O de la Figure IV.2b ont été étudiées par Jin *et al.* [JIN 05]. Les sommets A, B et C impliquent un seul type de cisaillement élémentaire  $h_1$ ,  $h_2$  ou  $h_3$ . Au contraire, le point O associe les trois cisaillements élémentaires en même proportion ( $m_1 = m_2 = m_3$ ).

Pour obtenir l'empilement ABA de la structure hexagonale compacte, les combinaisons de cisaillements partiels élémentaires impliquent  $2(m_1 + m_2 + m_3)$  plans denses successifs comme le montre la Figure IV.3. D'un point de vue macroscopique, un cisaillement plus ou moins important peut donc être induit par cette étape. Dans le cas où  $m_1 = m_2 = m_3$  (point O de la Figure IV.2b), généralement considéré dans les études précédentes, il n'y a pas de déformation « macroscopique » associée (c'est-à-dire à l'échelle d'un multiple de 3 plans denses  $(111)_\delta$ ) (Figure IV.3). Cette absence de déformation dans ce cas particulier a conduit de nombreux auteurs à qualifier ces déplacements élémentaires de « shuffle ». Mais il faut souligner qu'il ne s'agit que d'un cas particulier comme il apparaît dans le calcul de la matrice A(1) associée à cette étape.

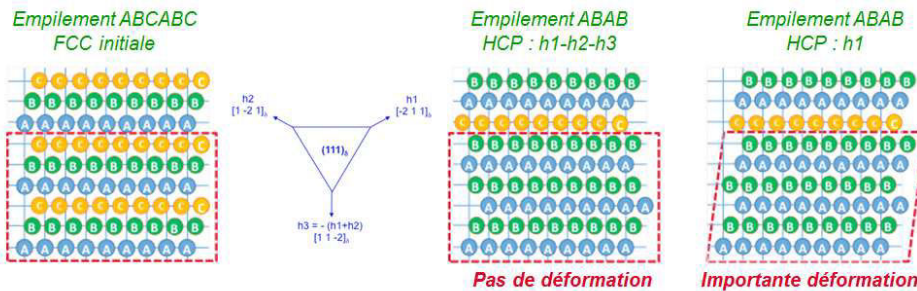


Figure IV.3 : Schématisation de l'application de plusieurs cisaillements élémentaires successifs suivant les plans denses  $(111)_\delta$  lors de la transition vers une structure intermédiaire hexagonale compacte. Les cisaillements « macroscopiques » correspondants sont représentés en pointillés rouges.

En effet, cette matrice s'écrit de la façon suivante :

$$\mathbf{A}(1)_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\sqrt{3}}{2} \bar{h}_i v_j^{[111]_\delta} \quad (\text{IV.2})$$

où  $\delta$  est la matrice identité dans le repère orthonormé dans lequel on choisit d'exprimer les vecteurs, et  $v^{[111]_\delta}$  un vecteur unitaire dans la direction  $[111]_\delta$ .

Cette première étape permet de définir l'une des trois relations composant les correspondances de réseau, associant trois vecteurs de translation de la structure cristalline de  $\delta$  à trois vecteurs de la structure d' $\alpha'$ , et permettant de définir la maille élémentaire sur laquelle opèrent les distorsions homogènes. En effet, à l'issue de cette première étape, on a :

$$\frac{2}{3}[111]_\delta - \bar{\mathbf{h}} \rightarrow [010]_{\alpha'} \quad (\text{IV.3})$$

#### IV.1.1.2. 2ème étape : HC $\rightarrow$ monoclinique

Lors de la deuxième étape, la structure hexagonale compacte intermédiaire se transforme en une structure monoclinique par la composition de deux distorsions homogènes, et d'un réarrangement atomique complexe dans les plans denses n'induisant aucune distorsion (véritable shuffle) [ADL 87].

En premier lieu, on peut compléter les correspondances de réseau impliquant les vecteurs dans les plans denses de la structure CFC. Pour cela, il faut examiner les motifs périodiques engendrés par le réarrangement atomique local. En effet, cet arrangement conduit à repérer un motif de 16 atomes, constitué de deux couches AB (correspondant à l'empilement ABA de la structure intermédiaire HC) de 8 atomes. Il existe donc une multitude de possibilités pour définir la maille élémentaire contenant ce motif. Néanmoins, il est raisonnable de choisir la maille impliquant la distorsion de transformation la plus faible dans le plan dense lors du passage HC  $\rightarrow$  monoclinique, comme l'ont proposé Olson et Adler [OLS 84] et Jin *et al.* [JIN 05].

Cette maille dont la base dans le plan dense est représentée sur la Figure IV.4 conduit aux correspondances suivantes :

$$\begin{aligned} [\bar{1}10]_\delta &\rightarrow [100]_{\alpha'} \\ \frac{1}{2}[31\bar{4}]_\delta &\rightarrow [001]_{\alpha'} \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

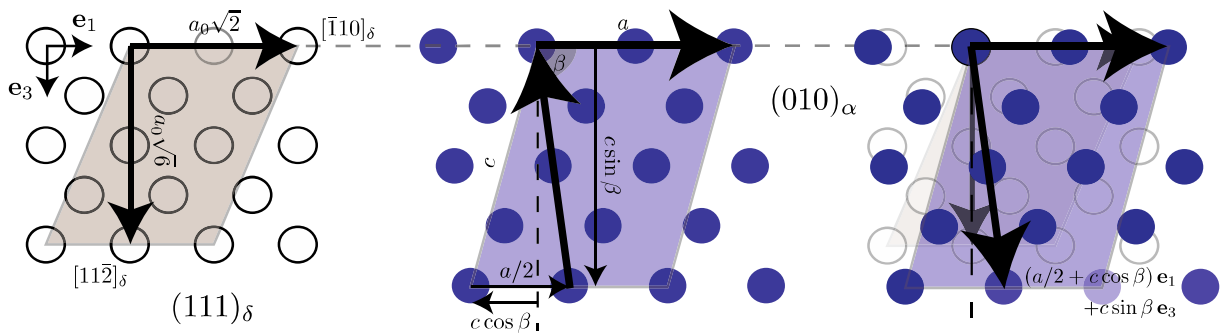


Figure IV.4 : Déformation homogène du plan dense  $(111)_\delta \parallel (010)_{\alpha'}$  (Eq. (IV.6)) : atomes blancs de la structure HCP inter-médiaire (ou FCC), et atomes bleus de la structure monoclinique avant le réarrangement local.



La première distorsion homogène pour passer d'HC à monoclinique consiste en un rapprochement des plans denses. La matrice  $\mathbf{A}(2)$  associée s'écrit :

$$\mathbf{A}(2)_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\sqrt{3}b_{\alpha'} - 2a_{\delta}}{2a_{\delta}} \nu_i^{[111]_{\delta}} \nu_j^{[111]_{\delta}} \quad (\text{IV.5})$$

La seconde distorsion, représentée sur la Figure IV.4, est décrite par la matrice suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(3)_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\sqrt{2}a_{\alpha'} - 2a_{\delta}}{2a_{\delta}} \nu_i^{[\bar{1}10]_{\delta}} \nu_j^{[\bar{1}10]_{\delta}} + \frac{\sqrt{6}c_{\alpha'} \sin \beta - 6a_{\delta}}{6a_{\delta}} \nu_i^{[11\bar{2}]_{\delta}} \nu_j^{[11\bar{2}]_{\delta}} \\ + \frac{\sqrt{6}a_{\alpha'} + 2\sqrt{6}c_{\alpha'} \cos \beta}{12a_{\delta}} \nu_i^{[\bar{1}10]_{\delta}} \nu_j^{[11\bar{2}]_{\delta}} \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

où  $\nu^{[\bar{1}10]_{\delta}}$  et  $\nu^{[11\bar{2}]_{\delta}}$  sont les vecteurs unitaires des directions  $[\bar{1}10]_{\delta}$  et  $[11\bar{2}]_{\delta}$  respectivement.

#### IV.1.1.3. Matrice de distorsion

Le produit de l'ensemble des distorsions détaillées précédemment donne la matrice de distorsion décrivant la totalité de la transformation. Il faut souligner la dépendance non négligeable des composantes 12 et 32 de cette matrice aux cisaillements partiels élémentaires :

$$\mathbf{D} = \mathbf{A}(3) \cdot \mathbf{A}(2) \cdot \mathbf{A}(1) \quad (\text{IV.7})$$

Dans le repère orthonormé  $(\nu^{[\bar{1}10]_{\delta}}, \nu^{[111]_{\delta}}, \nu^{[11\bar{2}]_{\delta}})$ , cette matrice s'écrit :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{a_{\alpha'}}{a_{\delta}\sqrt{2}} \left[ \frac{a_{\alpha'}\sqrt{3}}{a_{\delta}\sqrt{2}} \frac{1}{2} \frac{1}{2\sqrt{2}} (h_1 - h_2) \right] - \left[ \frac{a_{\alpha'} + 2c_{\alpha'} \cos \beta}{2\sqrt{6}a_{\delta}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{(h_1 + h_2)}{2} \right] & \frac{a_{\alpha'} + 2c_{\alpha'} \cos \beta}{2\sqrt{6}a_{\delta}} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}b_{\alpha'}}{2a_{\delta}} & 0 \\ 0 & -\frac{c_{\alpha'} \sin \beta}{a_{\delta}\sqrt{6}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{(h_1 + h_2)}{2} & \frac{c_{\alpha'} \sin \beta}{a_{\delta}\sqrt{6}} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

On obtient les matrices de distorsion des 24 variants possibles en appliquant les 24 symétries ponctuelles de la structure cubique de la phase parente  $\delta$  (Annexe III).

### IV.1.2. Influence des cisaillements partiels sur les plans invariants

#### IV.1.2.1. Détermination des plans invariants

Considérons une interface, supposée plane et infinie, entre la phase mère  $\delta$  et la martensite  $\alpha'$ . S'il existe une orientation particulière lui permettant d'assurer une cohérence parfaite entre les réseaux des deux phases afin d'être glissile et pouvoir se déplacer durant la transformation displacive, on peut raisonnablement supposer que l'interface l'adoptera pour constituer le plan d'accolement de la

plaquette de martensite. On rencontre cette situation lorsqu'il existe un plan qui reste invariant lors de la distorsion de transformation décrite par la matrice  $\mathbf{D}$ , comme le propose la PTMC (Phenomenological Theory of Martensite Crystallography) (§1.2.5.).

Pour exprimer les conditions assurant l'existence d'un tel plan invariant, on commence par décomposer la matrice de distorsion en une rotation  $\mathbf{R}$  et une déformation  $\mathbf{B}$ , qualifiée parfois de Bain (décomposition polaire) :

$$\mathbf{D} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{IV.9})$$

La matrice des déformations étant symétrique et définie positive, on peut la diagonaliser et l'exprimer dans sa base propre orthonormale de la façon suivante :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^T = \lambda_1 \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \lambda_2 \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2 + \lambda_3 \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3 \quad (\text{IV.10})$$

où  $\lambda_i$  et  $\mathbf{e}_i$  sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice.

Pour qu'un plan reste invariant durant la transformation, les valeurs propres de  $\mathbf{B}$  doivent satisfaire les conditions dites d'IPS (pour « Invariant Plane Strain ») exprimées comme suit :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &\leq 1 \\ \lambda_2 &= 1 \\ \lambda_3 &\geq 1 \quad \text{avec } \lambda_3 \neq \lambda_1 \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

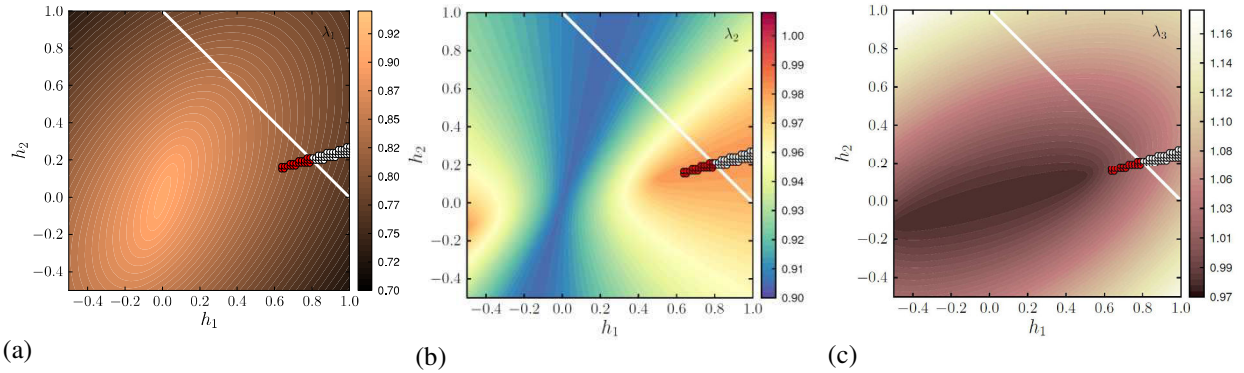
Si ces conditions sont réunies, il existe alors deux solutions pour le plan invariant dont les normales sont les vecteurs  $\mathbf{n}$  ci-dessous :

$$\mathbf{n} = \sqrt{\frac{\lambda_3^2 - 1}{\lambda_3^2 - \lambda_1^2}} \mathbf{e}_3 \pm \sqrt{\frac{1 - \lambda_1^2}{\lambda_3^2 - \lambda_1^2}} \mathbf{e}_1 \quad (\text{IV.12})$$

La démonstration de ces relations est détaillée dans Khachaturyan [KHA 83] et Jin *et al.* [JIN 05].

#### IV.1.2.2. Plans invariants pour l'alliage PuGa 1at.%

Dans la littérature les plans invariants ont déjà été déterminés pour les alliages PuGa 2at.% [MOO 07] et PuGa 3,4 at.% [JIN 05] [ZOC 90]. Ces études ont montré qu'il est nécessaire d'associer à la matrice de Bain des déformations à réseau invariant (LIS pour « Lattice Invariant Strain »), micro-maclage ou glissement, pour que les conditions d'IPS soient respectées. En particulier, en s'appuyant sur les observations MET de Zocco *et al.* [ZOC 90] et Moore *et al.* [MOO 07], elles ont conclu que le maclage interne des plaquettes est le mécanisme d'accommodation le plus plausible dans ces alliages. En revanche, le cas de l'alliage PuGa 1at.%, très métastable, n'a jamais été traité malgré les particularités que représentent les changements de morphologie avec la température de transformation martensitique. En particulier, il n'existe aucune étude relative à la morphologie « plume », expérimentale ou théorique.



**Figure IV.5 : Valeurs propres (a)  $\lambda_1$ , (b)  $\lambda_2$  et (c)  $\lambda_3$  associées aux cisaillements partiels élémentaires d'amplitudes  $h_1$  et  $h_2$ . Les points correspondent aux amplitudes qui s'approchent le plus des conditions d'IPS.**

Nous avons donc calculé les valeurs propres de la déformation de Bain correspondant à la distorsion de transformation donnée par l'équation (IV.8) en suivant la méthode présentée précédemment, et en choisissant les paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X *In Situ* après un maintien à  $-20^\circ\text{C}$  (§ Tableau III.1). Contrairement à Jin *et al.* [JIN 05], nous avons considéré toutes les combinaisons de cisaillements partiels possibles dans le triangle ABC de la Figure IV.2. Les trois valeurs propres  $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$  sont représentées sur la Figure IV.5. On remarque que pour  $h_1 = h_2 = 0$ , c'est-à-dire pour une succession aléatoire de glissements partiels dans les plans denses, toutes les valeurs propres sont inférieures à 1. On retrouve les conclusions de Moore *et al.* [MOO 07] et Jin *et al.* [JIN 05], à savoir qu'une plaquette monovariante ne peut pas présenter de plan invariant dans ces conditions, et qu'il est nécessaire d'invoquer des déformations supplémentaires à réseau invariant, notamment le maillage interne.

En revanche, il existe des combinaisons de glissements partiels représentées par les points rouges de la Figure IV.5 permettant d'approcher raisonnablement des conditions d'IPS : ces points sont en effet dans une région autour de  $h_1 \approx 0,7$  et  $h_2 \approx 0,2$  où  $\lambda_1 < 0,82$ ,  $\lambda_2 \geq 0,98$  et  $\lambda_3 > 1$ . Pour chacun des triplets de valeurs propres appartenant à cet ensemble, nous avons calculé les normales aux plans d'accolement qu'on obtiendrait si  $\lambda_2$  était réellement unitaire, en utilisant l'équation (IV.12). Nous les avons reportées sur la sphère des orientations de la Figure IV.6, dans le repère cubique de la phase  $\delta$ . Les deux ensembles de normales possibles sont représentés respectivement en rouge et jaune.

Pour les cisaillements moyens  $\bar{\mathbf{h}}$  les plus internes au triangle ABC ( $m_3 > 0$ ), l'une des familles de plans d'accolement (points rouges) est assez proche de  $(100)_\delta$ , à  $15^\circ$  près  $(-3,9 \ 1 \ 0)_\delta$ . Lorsque les cisaillements moyens s'approchent de la frontière AB du triangle de la Figure IV.2 (c'est-à-dire pour  $m_3 = 0$  dans Eq.(IV.1)), les plans d'accolement hypothétiques s'approchent à  $9^\circ$  près d'un plan de type  $\{123\}_\delta$ , souvent mentionné pour les alliages plus chargés et les morphologies micro-maillées [ADL 86][ZOC 90][MOO 07].

On peut noter que des combinaisons situées en dehors du triangle, représentés en blanc sur la Figure IV.6 dans la continuité des points internes rouges, donneraient des conditions d'IPS légèrement meilleures, bien que les accroissements de  $\lambda_2$  soient très modérés (au plus de l'ordre de  $10^{-3}$ ). D'autre part, en reportant les normales aux plans d'accolement correspondant à ces cisaillements sur la sphère d'orientation (points blancs sur la Figure IV.6), on observe que le plan d'accolement hypothétique s'approche du plan  $\{123\}_\delta$  à  $5^\circ$ . Il faut cependant souligner que de tels cisaillements impliquent plusieurs glissements partiels dans un même plan  $\{111\}_\delta$ , ce qui correspondrait à une transformation accompagnée ou assistée par un mécanisme d'accommodation

plastique. Même si les glissements concernés sont différents de ceux répertoriés dans l'étude d'Adler *et al.* [ADL 87], ils n'en constituent pas moins une piste intéressante s'ajoutant à la liste des déformations à réseau invariant établie par ces auteurs.

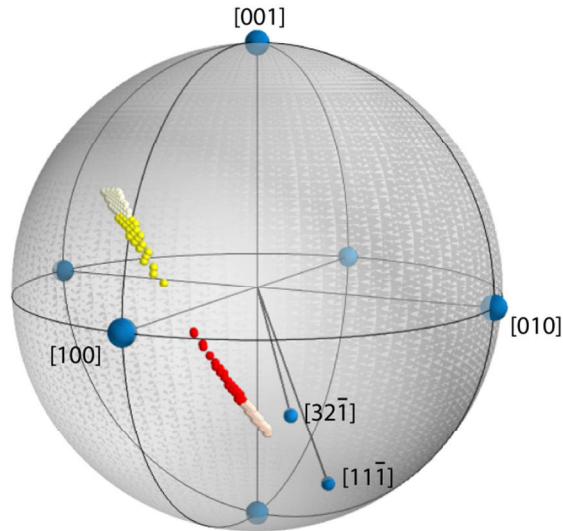


Figure IV.6 : Sphère des orientations dans le repère cubique de  $\delta$  du plan d'accolement (les directions indiquées sont normales aux plans) pour les cisaillements moyens respectant le mieux les conditions d'IPS.

### IV.1.3. Conclusion partielle

En l'absence d'information expérimentale précise concernant le plan d'accolement des plaquettes constituant la morphologie « plume », il est difficile de tirer des conclusions définitives de ces premiers calculs. Ceci est d'autant plus délicat que l'estimation des plans d'accolement est approximative puisque l'équation (IV.12) n'est valable en toute rigueur que lorsque les conditions d'IPS sont parfaitement remplies (en particulier lorsque  $\lambda_2 = 1$ ).

Néanmoins, nous mettons clairement en évidence l'extrême sensibilité du plan d'accolement au mode de cisaillement partiel. Ainsi, contrairement aux études plus anciennes [OLS 84][ADL 87] tenant ce cisaillement partiel pour un mécanisme ne participant pas à la sélection du plan d'accolement, ou celle plus récente [JIN 05] qui asservit le choix du mode de cisaillement à celui du micro-maclage, nos premiers résultats suggèrent que les cisaillements partiels pourraient jouer un rôle fondamental dans la sélection du plan d'accolement des plaquettes de martensite. Par ailleurs, nous montrons qu'il n'est pas exclu que des plaquettes monovariantes puissent apparaître, éventuellement assistées par un mode de relaxation par glissement de dislocations partielles.

Dans la suite de ce chapitre, devant la gamme relativement large de cisaillements moyens favorisant l'existence de plaquettes monovariantes, nous avons choisi d'étudier principalement le cas du cisaillement le moins favorable d'après les conditions d'IPS. En effet, s'il s'avère que les conditions énergétiques relatives à ce cas rendent tout de même possible les mécanismes que nous suspectons être à l'origine des morphologies « plumes », il est très probable que les mêmes conclusions pourront être tirées pour des cisaillements plus favorables.

## IV.2. Minimisation de l'énergie élastique

Dans un second temps, nous avons mis en place des calculs permettant d'évaluer l'énergie élastique associée à la transformation, d'une part afin de vérifier si l'estimation précédente des plans d'accrolement est plausible, et d'autre part pour proposer un ordre de grandeur de l'énergie d'interface compatible avec les rapports d'aspect des plaquettes observées.

### IV.2.1. Énergie élastique d'un matériau biphasé

La microstructure est décrite par des répartitions spatiales différentes des propriétés qui caractérisent le comportement élastique des deux phases, à savoir les constantes élastiques  $\mathbf{C}^{\alpha'}$  et  $\mathbf{C}^{\delta}$  et la déformation libre  $\varepsilon^{\alpha'}$  associée à la transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$  en prenant la phase  $\delta$  comme référence. Ainsi, si l'on note  $\Omega^{\alpha'}$  le domaine de l'espace occupé par la martensite et  $\Omega^{\delta}$  celui occupé par la phase  $\delta$ , la microstructure est définie par les champs suivants :

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\mathbf{x}) &= \mathbf{C}^{\alpha'} \text{ et } \varepsilon^*(\mathbf{x}) = \varepsilon^{*\alpha'} \text{ pour } \mathbf{x} \in \Omega^{\alpha'} \\ \mathbf{C}(\mathbf{x}) &= \mathbf{C}^{\delta} \text{ et } \varepsilon^*(\mathbf{x}) = 0 \text{ pour } \mathbf{x} \in \Omega^{\delta} \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

La déformation libre  $\varepsilon^{*\alpha'}$  est calculée à partir de la distorsion  $\mathbf{D}$  (Éq. (IV.8)) :

$$\varepsilon^{*\alpha'} = \frac{1}{2} (\mathbf{D}^T \cdot \mathbf{D} - \delta) \quad (\text{IV.14})$$

Pour déterminer l'énergie élastique il faut résoudre l'équilibre mécanique (supposé statique et en l'absence de toute force volumique) :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (\text{IV.15})$$

où  $\boldsymbol{\sigma}$  est le tenseur des contraintes de Cauchy dont la symétrie exprime l'équilibre des moments.

Si l'on néglige dans un premier temps toute relaxation plastique, on postule une loi de comportement élastique linéaire, dans l'hypothèse des petites transformations :

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) = \mathbf{C}(\mathbf{x}) : (\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\varepsilon}^*(\mathbf{x})) \quad (\text{IV.16})$$

La résolution du problème avec les conditions limites appropriées donne les champs de déformation et contrainte. Dans tous les calculs qui suivent, nous avons la plupart du temps considéré des systèmes périodiques dans lesquels les contraintes moyennes sont nulles. La connaissance des champs de déformations et contraintes permet alors de calculer l'énergie élastique du système :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \int \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) : (\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\varepsilon}^*(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \quad (\text{IV.17})$$

Dans le cadre de cette étude, tous les calculs ont été réalisés en considérant d'une part les constantes d'élasticité de l'alliage PuGa 1at. % (§II.2.4.), et d'autre part les déformations libres du Tableau IV.1 calculées avec l'équation (IV.14) à partir des paramètres de maille mesurés à -20°C et des deux cisaillements partiels moyens correspondant aux bornes de l'ensemble déterminé au §IV.1.2.

$\mathbf{h}_a : h_1 = 0,63 \text{ et } h_2 = 0,15$	$\mathbf{h}_b : h_1 = 0,803 \text{ et } h_2 = 0,197$
$\boldsymbol{\varepsilon}_a^{\alpha'} = 10^{-2} \times \begin{pmatrix} -15,82 & -3,248 & 0,192 \\ & -1,835 & 1,143 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$\boldsymbol{\varepsilon}_b^{\alpha'} = 10^{-2} \times \begin{pmatrix} -17,46 & -3,643 & 0,265 \\ & -0,982 & 2,463 \\ \text{Sym} & & 1,144 \end{pmatrix}$

Tableau IV.1 : Déformations libres de la martensite  $\alpha'$  à  $-20^\circ\text{C}$  pour deux cisaillements partiels moyens.

## IV.2.2. Détermination du plan d'accolement

### IV.2.2.1. Modèle d'une plaquette infinie

Considérons le cas d'un laminé constitué d'une alternance de plaquettes infinies de martensite et de matrice. Il est facile de montrer que les contraintes et déformations sont homogènes dans chaque phase. Trouver ces contraintes et déformations se résume alors à résoudre le système d'équations suivant (où les 6 composantes des deux tenseurs des contraintes dans  $\alpha'$  et  $\delta$  en sont les variables) :

$$\begin{cases} f \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{\alpha'} + (1-f) \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{\delta} = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{\alpha'} n_j = \boldsymbol{\sigma}_{ij}^{\delta} n_j \\ \mathbf{u}_i^{\alpha'} = \mathbf{u}_i^{\delta} \end{cases} \quad (\text{IV.18})$$

où  $f$  est la fraction de martensite, et  $\mathbf{u}^{\alpha'}$  et  $\mathbf{u}^{\delta}$  sont les déplacements aux interfaces  $\alpha'/\delta$ , fonctions des déformations et donc des contraintes. Les 6 premières équations expriment que les contraintes moyennes sont nulles, les 3 suivantes la continuité des vecteurs contraintes aux interfaces  $\alpha'/\delta$ , et les 3 dernières la continuité des déplacements à ces mêmes interfaces supposées parfaitement cohérentes.

Nous avons considéré le cas d'une plaquette infiniment fine en choisissant  $f = 10^{-6}$ , fraction suffisamment petite pour que les résultats n'en dépendent plus.

### IV.2.2.2. Résultats

Nous avons calculé l'énergie élastique (Eq.(IV.17)) en résolvant le système (IV.18) pour toutes les orientations possibles d'une plaquette de martensite par rapport au repère cubique de la phase  $\delta$ , les relations d'orientation entre  $\alpha'$  et  $\delta$  portées par le tenseur de déformation libre restant toujours les mêmes. Pour cela, nous avons discrétisé l'espace des orientations avec des pas de  $2^\circ$  pour chacun des angles d'Euler. Nous avons représenté sur le graphe polaire de la Figure IV.7 la densité d'énergie élastique en fonction de l'orientation de la plaquette, pour le cisaillement moyen  $\mathbf{h}_a$ . On peut remarquer que cette densité d'énergie élastique (rapportée au volume d'une plaquette) est très anisotrope : les maxima ( $E_{el} \sim 1,9 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ ) se distribuent sur une couronne à peu près perpendiculaire à  $[100]_\delta$  (Figure IV.7b), et les valeurs minimales constituent un bassin faisant un cône de section elliptique, d'axe  $\sim [100]_\delta$  et d'angle solide  $\sim 40^\circ$  (Figure IV.7c).

À la précision de la discrétisation des angles d'orientation près, il semble n'y avoir qu'un unique minimum global ( $E_{el} = 2,119 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ), repéré par le point rouge, pour l'orientation  $\sim (15 \ 3 \ 1)_\delta$ . Il est proche de l'une des orientations prédites par les conditions d'IPS (point rouge de la Figure IV.6 proche de l'équateur).

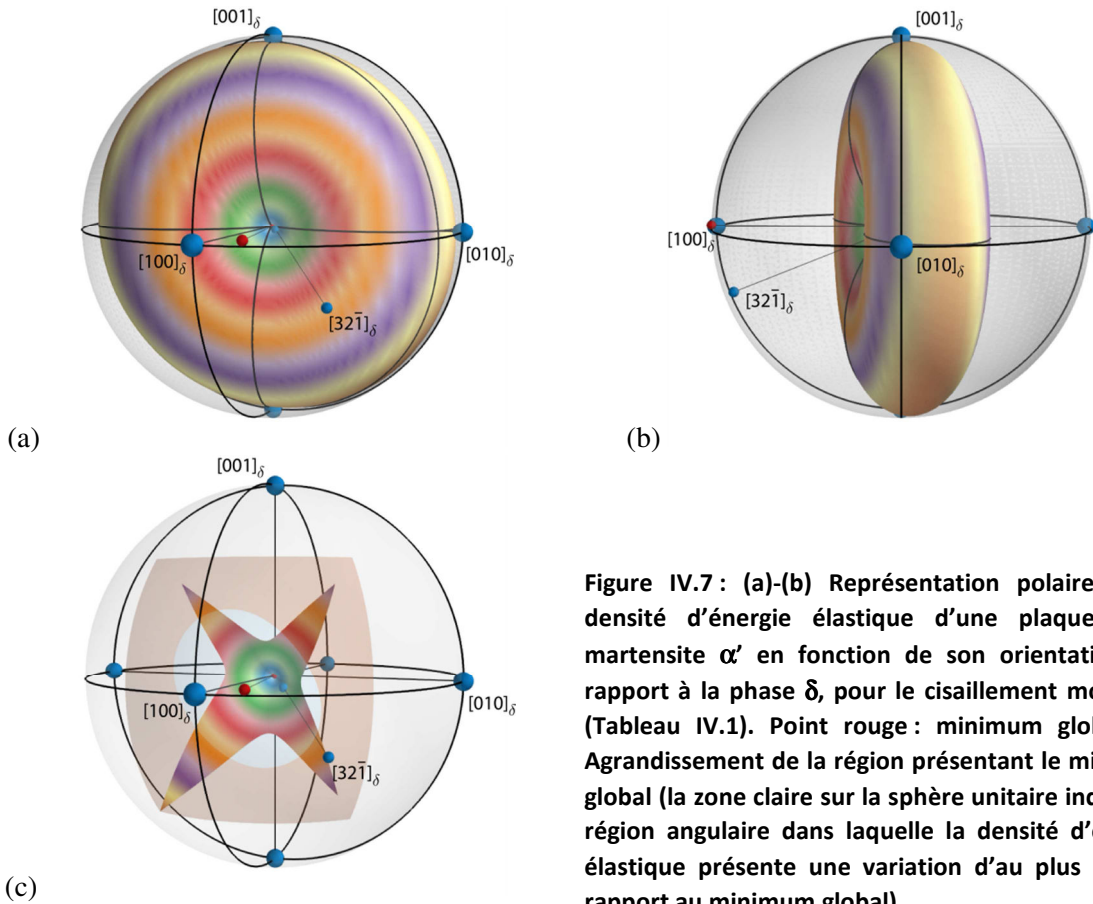


Figure IV.7: (a)-(b) Représentation polaire de la densité d'énergie élastique d'une plaquette de martensite  $\alpha'$  en fonction de son orientation par rapport à la phase  $\delta$ , pour le cisaillement moyen  $h_a$  (Tableau IV.1). Point rouge : minimum global. (c) Agrandissement de la région présentant le minimum global (la zone claire sur la sphère unitaire indique la région angulaire dans laquelle la densité d'énergie élastique présente une variation d'au plus 2% par rapport au minimum global).

Nous avons réitéré ce type de calcul pour le cisaillement moyen  $h_b$ . On observe que la forme globale de la densité d'énergie élastique en fonction de l'orientation est très similaire à celle obtenue pour  $h_a$  (Figure IV.8). En revanche, deux minima globaux sont clairement apparus (points rouges) correspondant aux plans  $\sim (3,7 \ 1,7 \ \bar{1})_\delta$  et  $\sim (3 \ 0 \ 1)_\delta$ . L'agrandissement de la région contenant ces deux minima fait apparaître le changement local de topologie de la surface d'énergie à l'origine de l'éloignement des deux plans d'accolement possibles. À nouveau, ces minima sont proches des plans d'accolement prédits par les conditions d'IPS (Figure IV.6). La densité d'énergie élastique  $\gamma$  est de  $2,11 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , c'est-à-dire très légèrement inférieure ( $\sim 0,6\%$ ) à celle obtenue pour le cisaillement  $h_a$ .

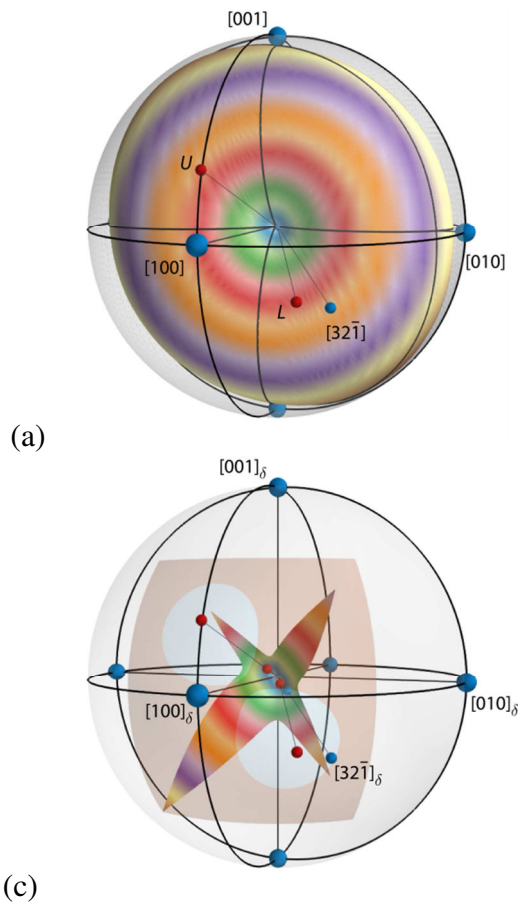


Figure IV.8 : (a)-(b) Représentation polaire de la densité d'énergie élastique d'une plaquette de martensite  $\alpha'$  en fonction de son orientation par rapport à la phase  $\delta$ , pour le cisaillement moyen  $h_b$  (Tableau IV.1). Point rouge : minimum global. (c) Agrandissement de la région présentant le minimum global (la zone claire sur la sphère unitaire indique la région angulaire dans laquelle la densité d'énergie élastique présente une variation d'au plus 2% par rapport au minimum global).

### IV.2.3. Détermination du rapport d'aspect

#### IV.2.3.1. Inclusion d'Eshelby

Afin d'estimer l'incidence de la forme finie des plaquettes sur les énergies mises en jeu, nous avons réalisé des calculs à l'aide du modèle d'Eshelby d'un précipité ellipsoïdal dans une matrice infinie libre de contrainte, utilisant pour cela le code développé par Amico Settefrati [SET 12].

Eshelby a montré dans le cas d'inclusions ellipsoïdales soumises à des déformations libres homogènes, d'une part que les contraintes et déformations étaient homogènes dans les inclusions, et d'autre part qu'on peut relier formellement la déformation  $\varepsilon^I$  dans l'inclusion à la déformation libre  $\varepsilon^{**}$  de la façon suivante [ESH 57] :

$$\varepsilon^I = \mathbf{S}^E : \varepsilon^{**} \quad (\text{IV.19})$$

où  $\mathbf{S}^E$  est le tenseur d'ordre 4 dit d'Eshelby dont on peut calculer les composantes, soit analytiquement ou semi-analytiquement dans des cas simples (élasticité homogène isotrope) [MUR 87]; soit numériquement dans le cas plus général en intégrant la fonction de Green des déplacements sur la surface d'une sphère unitaire comme proposé par Lee *et al.* [LEE 77] et repris par Settefrati [SET 12] (voir aussi [KHA 83]). Lorsque les constantes élastiques entre matrice et inclusion



sont différentes, la déformation libre  $\varepsilon^{**}$  est une déformation effective prenant en compte la différence de constantes élastiques de la façon suivante (solution dite de l'inclusion équivalente) :

$$\mathbf{C}^M : (\varepsilon^I - \varepsilon^{**}) = \mathbf{C}^I : (\varepsilon^I - \varepsilon^*) \quad (IV.20)$$

où  $\varepsilon^*$  est la déformation libre réelle dans l'inclusion. Ainsi, la résolution du problème consiste à déterminer en premier lieu les composantes du tenseur d'Eshelby, fonction des rapports d'aspect de l'ellipsoïde, de son orientation et des constantes élastiques de la matrice, puis de déterminer la déformation dans l'inclusion en combinant les équations (IV.19) et (IV.20).

On déduit par la suite la densité d'énergie élastique par volume d'inclusion [LEE 77][MUR 87] :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \varepsilon^* : \mathbf{C}^I : (\varepsilon^I - \varepsilon^*) \quad (IV.21)$$

Finalement, on peut calculer l'énergie totale du système en incluant la contribution  $\gamma$  de l'interface, supposée homogène et isotrope :

$$E_{tot} = E_{el} + S_v \gamma \quad (IV.22)$$

où  $S_v$  est la surface spécifique de l'inclusion.

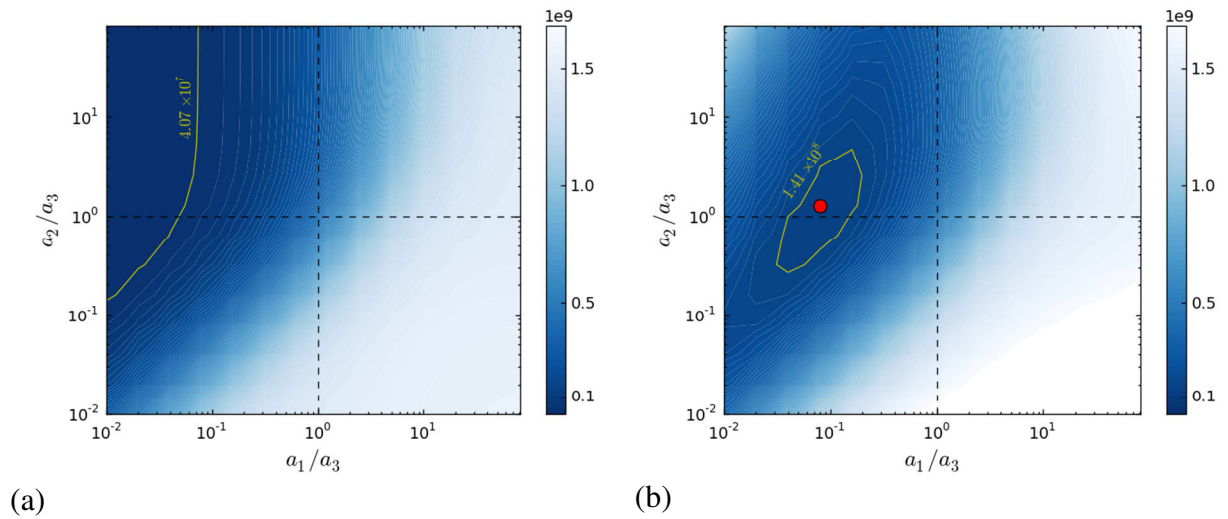


Figure IV.9 : Densité d'énergie totale  $E_{tot}$  ( $J/m^3$ ) en fonction des rapports d'aspect  $a_2/a_3$  et  $a_1/a_3$  d'une plaquette ellipsoïdale orientée de manière optimale ( $\mathbf{e}_1 \parallel \sim [100]_\delta$ ) pour deux énergies d'interface (a)  $\gamma = 0$   $J/m^2$  ( $E_{tot} = E_{el}$ ) ; (b)  $\gamma = 0,1$   $J/m^2$ .

#### IV.2.3.2. Résultats

Nous avons réalisé une série de calculs avec le tenseur de déformation libre relatif au cisaillement  $\mathbf{h}_a$  (Tableau IV.1). Après avoir choisi l'orientation des axes de l'ellipsoïde ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ ) correspondant aux axes d'une plaquette orientée suivant la direction prédite par les calculs précédents,  $\mathbf{e}_1 \parallel \sim [100]_\delta$ , nous en avons fait varier les rapports d'aspect  $a_1/a_3$  et  $a_2/a_3$  en suivant des progressions géométriques  $10^{-2} \times 2^n$  où  $n \in [0;13]$ . Sur la Figure IV.9, nous avons tracé les densités d'énergie

élastique en fonction de ces rapports d'aspect. Lorsqu'il n'y a pas de contribution de l'interface, le minimum se situe à la frontière du domaine balayé, c'est-à-dire en  $a_1/a_3 = 10^{-2}$  et  $a_2/a_3 \sim 10^2$ , correspondant à une latte très fine (Figure IV.9a). Cette position particulière indique que nous obtiendrions vraisemblablement  $a_1/a_3 \rightarrow 0$  si nous repoussions les bornes du domaine des rapports d'aspect étudié.

Cela conforte, dans une certaine mesure, nos calculs précédents sur une plaquette infiniment fine. La densité d'énergie élastique au minimum,  $E_{el} = 2,45 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ , est en revanche plus grande que dans le cas d'une plaquette infinie. Cette différence s'explique par l'influence des interfaces mal orientées dans le cas d'une inclusion de taille finie.

En ajoutant une contribution de l'interface de  $0,1 \text{ J/m}^2$  (ordre de grandeur pour une interface cohérente), la Figure IV.9b montre que l'énergie minimale est observée pour  $a_2 \sim 1,3 a_3$  (quasi sphéroïde), et que si le rapport  $a_1/a_3$  reste bien inférieur à 1 (plaquette), il s'éloigne des conditions extrêmes pour lesquelles la surface spécifique  $S_v$  tend vers l'infini. Ainsi, on trouve  $a_1 \sim a_3/25$ , ce qui correspond à une plaquette fine. Nous avons réitéré ce genre de calcul en ajoutant des énergies d'interface croissantes (jusqu'à  $0,5 \text{ J/m}^2$ , ordre de grandeur pour des interfaces semi-cohérentes), et il est apparu que les rapports d'aspect restent sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour  $\gamma = 0,1 \text{ J/m}^2$  (avec un léger épaissement à mesure que  $\gamma$  augmente).

Si ce résultat reste à consolider (i) par des calculs complémentaires à l'aide de méthodes permettant de déterminer à la fois l'orientation et la forme comme le champ de phase, et (ii) par des comparaisons à des observations expérimentales extensives, il semblerait que le rapport d'aspect prédit par ces calculs n'est pas en contradiction avec des estimations grossières que l'on peut faire sur des observations expérimentales 3D préliminaires (Figure III.25).

#### IV.2.4. Conclusion partielle

Nous avons montré que les calculs basés sur la minimisation de l'énergie élastique corroborent les premiers résultats reposant sur l'analyse du tenseur de distorsion. En particulier, nous avons retrouvé la sensibilité des plans d'accrolement au mode de cisaillement partiel. Il faut cependant souligner que les changements de plan d'accrolement n'induisent que de faibles variations d'énergie élastique, et ce quel que soit le modèle considéré.

Par ailleurs, comme attendu, le rapport d'aspect est le résultat d'une compétition entre énergie élastique et énergie d'interface. Dans le cas où cette dernière est isotrope et homogène sur toute l'interface, la martensite se présenterait sous la forme de plaquettes peu épaisses et assez peu allongées. Cette prédiction n'est pas contradictoire avec des observations expérimentales préliminaires.

#### IV.3. Nucléation auto-catalytique

La dernière étape de notre démarche consiste à étudier les interactions élastiques entre une plaquette monovariante préexistante et des germes de nouvelles plaquettes, afin d'établir si une nucléation auto-catalytique pourrait être à l'origine de l'arrangement des plaquettes au sein de la morphologie « plume ».

### IV.3.1. Méthode en « champs complets » à base de FFT

Dans l'hypothèse des petites perturbations, le problème mécanique dans une microstructure quelconque constitué par les équations (13) à (17) peut être reformulé sous une forme intégrale à l'aide des fonctions de Green adéquates. Moulinec et Suquet [MOU 98] ont ainsi proposé un algorithme original reposant sur la relation :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle - \int \Gamma^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) : \boldsymbol{\tau}(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \quad (\text{IV.23})$$

où  $\langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle$  est la déformation moyenne imposée, et où le champ de déformation local résulte de la convolution d'un opérateur de Green  $\Gamma^0$  d'ordre 4 pour les déformations associé à un milieu infini homogène de raideur  $\mathbf{C}^0$ , et d'un tenseur d'ordre 2  $\boldsymbol{\tau}$  dit de polarisation défini par :

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}) = (\mathbf{C}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}^0) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}) - \mathbf{C}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}^*(\mathbf{x}) \quad (\text{IV.24})$$

Pour des conditions périodiques, ce problème intégral se résout facilement dans l'espace de Fourier en exploitant le fait qu'un produit de convolution s'y exprime comme un simple produit. Ainsi, l'algorithme de Moulinec et Suquet s'écrit comme suit [MOU 98][SET 12]:

(1) Estimation du champ de polarisation  $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x})$ .

(2) Calcul de la transformée de Fourier discrète (TF)  $\hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{q})$  de la polarisation.

(3) Calcul de la TF du champ de déformation en utilisant la TF de (IV.23) :

$$\begin{cases} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{q}) = \hat{\Gamma}^0(\mathbf{q}) : \hat{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{q}) & \text{pour } \mathbf{q} \neq 0 \\ \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(0) = \langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

(4) Estimation du champ de déformation par TF inverse de  $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{q})$ .

(5) Itération des étapes (1) à (4) jusqu'à convergence de l'équilibre mécanique sous une certaine tolérance :  $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} / \max(\mathbf{C}^0) \leq \zeta$  où  $\zeta$  est typiquement de l'ordre de 0,1%.

Pour imposer un chargement en contrainte moyenne  $\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle$ , on doit ajouter à l'algorithme ci-dessus une boucle d'itérations au cours desquelles la déformation moyenne  $\langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle$  est ajustée. Les détails de la procédure sont donnés dans [MOU 98].

Il est possible d'enrichir le comportement des phases (Eq. IV.16), en introduisant un champ de déformation plastique  $\boldsymbol{\varepsilon}^p$  qui vient s'ajouter à la déformation libre  $\boldsymbol{\varepsilon}^*$  dans l'expression (IV.24) de la polarisation, et dont l'évolution suit une loi visco-plastique de type Norton :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^p(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{2} \gamma_0 \left( \frac{\boldsymbol{\sigma}_{\text{eq}}}{\boldsymbol{\sigma}_{y0}} \right)^n \frac{\boldsymbol{\sigma}'}{\boldsymbol{\sigma}_{\text{eq}}} \quad (\text{IV.26})$$

où les constantes  $\gamma_0$ ,  $n$  (fixant le caractère visqueux) et la limite d'écoulement  $\boldsymbol{\sigma}_{y0}$  dépendent de la phase. Par ailleurs,  $\boldsymbol{\sigma}'$  est le tenseur des contraintes  $\boldsymbol{\sigma}' = \boldsymbol{\sigma} - \text{trace}(\boldsymbol{\sigma})/3$ , et  $\boldsymbol{\sigma}_{\text{eq}}$  la contrainte équivalente de Von Mises  $\boldsymbol{\sigma}_{\text{eq}} = \sqrt{3/2 \boldsymbol{\sigma}' : \boldsymbol{\sigma}'}$ .

On intègre cette loi d'évolution de manière explicite à partir des champs de déformation et de contrainte calculés précédemment avec l'algorithme (IV.25) et l'on met à jour la déformation plastique qui entre dans le calcul de l'équilibre mécanique au prochain incrément de temps.

Nous avons utilisé un code développé au Laboratoire d'Étude des Microstructures (UMR 104 CNRS/ONERA) basé sur cette méthode et dans lequel la microstructure est décrite par un champ de phase  $\phi(\mathbf{x})$  prenant une valeur nulle dans la matrice  $\delta$ , et la valeur 1 dans la phase  $\alpha'$ . Afin de supprimer les oscillations qu'on peut rencontrer lorsqu'il y a de forts gradients de propriétés et que la discrétisation est grossière, nous avons appliqué une centaine d'itérations d'un modèle d'Allen-Cahn pour « lisser » les aspérités des interfaces et adoucir la transition d'une phase à l'autre ( $\phi(\mathbf{x})$  présente alors des profils en tanh en traversant l'interface s'étendant sur 3 voxels). Aussi, dans l'interface diffuse les constantes élastiques et le tenseur de déformation libre sont interpolés de la façon suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{C}(\mathbf{x}) = h(\phi(\mathbf{x}))\mathbf{C}^{\alpha'} + [1 - h(\phi(\mathbf{x}))]\mathbf{C}^{\delta} \\ \boldsymbol{\varepsilon}^*(\mathbf{x}) = h(\phi(\mathbf{x})) \boldsymbol{\varepsilon}^{*\alpha'} \end{cases} \quad (\text{IV.27})$$

Où  $h(\phi) = \phi^3(3\phi(2\phi-5) + 10)$  est un polynôme monotone croissant entre  $\phi = 0$  et  $\phi = 1$ .

De la même manière que pour les paramètres de la loi de Norton,  $n$ ,  $\gamma_0$  et  $\sigma_{\gamma 0}$ , les constantes élastiques sont interpolées dans chacune des phases.

### IV.3.2. Énergie élastique d'interaction

On peut dissocier l'énergie élastique totale d'un système multiphasé (libre de toute contrainte appliquée) en une partie intrinsèque à chaque inclusion  $E_{\text{self}}$  et une contribution  $E_{\text{int}}$  due aux interactions entre les inclusions. Eshelby a montré [ESH 61] (voir aussi [MUR 87]) que l'interaction élastique entre deux inclusions 1 et 2 fait intervenir le produit  $-\boldsymbol{\sigma}^1(\mathbf{x}_2) : \boldsymbol{\varepsilon}^{*2}$ , où  $\boldsymbol{\sigma}^1(\mathbf{x}_2)$  est la contrainte générée par l'inclusion 1 à la position  $\mathbf{x}_2$  de la seconde et  $\boldsymbol{\varepsilon}^{*2}$  la déformation libre de l'inclusion 2.

Ainsi, en ayant déterminé au préalable le champ de contrainte généré par une microstructure préexistante, on peut calculer l'énergie d'interaction entre cette microstructure et un nouveau germe de taille infinitésimale d'un variant quelconque (noté  $\alpha'(i)$ ) en fonction de la position où il apparaîtrait :

$$E_{\text{int}}(\mathbf{x}) = -\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}^{*\alpha'(i)} \quad (\text{IV.28})$$

Lorsque  $E_{\text{int}} < 0$ , l'interaction est favorable à l'apparition d'un germe à la position considérée. D'un point de vue qualitatif, on comprend bien qu'il sera plus facile d'insérer une phase dilatée  $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^{*\alpha'(i)} > 0$  (resp. contractée  $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^{*\alpha'(i)} < 0$ ) à un endroit de la matrice en tension  $\sigma_{kl}(\mathbf{x}) > 0$  (resp. en compression  $\sigma_{kl}(\mathbf{x}) < 0$ ).

### IV.3.3. Résultats

Nous avons réalisé des calculs en considérant une plaquette ellipsoïdale, d'épaisseur  $a_1$ , dans laquelle la déformation libre correspond au tenseur  $\boldsymbol{\varepsilon}_a^{\alpha'}$  du Tableau IV.1 ( $\mathbf{h}_a$ ). Nous l'avons disposée au

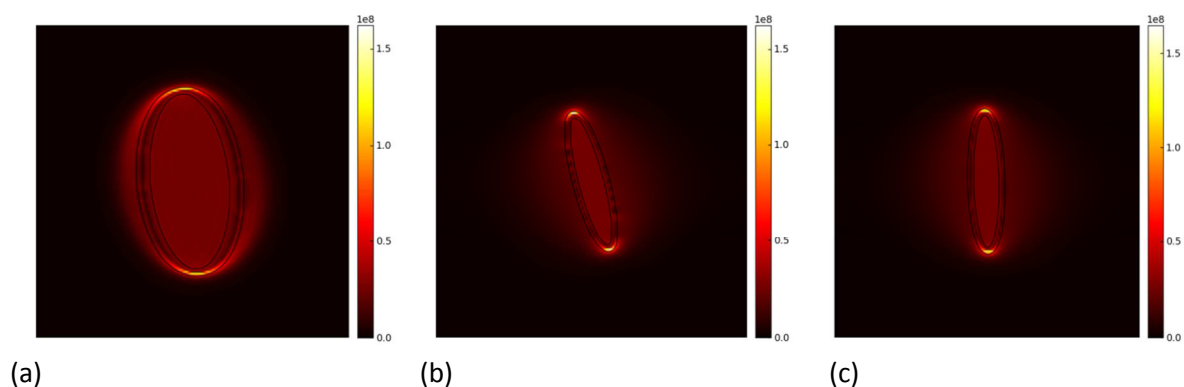
centre d'une boîte de simulation cubique de côté  $L = 160$  nœuds, dont les axes correspondent au repère de la maille cubique de la phase mère  $\delta$ . En nous basant sur l'analyse de l'IPS (§IV.1.2), nous avons orienté le plan de la plaquette suivant  $\sim (3,9 \ 1 \ 0)_\delta$ . Par ailleurs, nous avons choisi des rapports d'aspect  $a_1/a_3 = 1/5$  et  $a_2/a_3 = 1,3$  s'approchant au mieux des valeurs prédites par la minimisation des énergies élastique et interfaciale (§IV.2.2), les capacités de calcul limitant la finesse qu'on peut imposer à la plaquette. Les lois de comportement élastique ou élasto-visco-plastique classiques ne présentant pas d'échelle de longueur, les résultats ne dépendent pas de la taille réelle de la plaquette. Nous avons donc fixé arbitrairement  $a_3 = 0,3 L$ , correspondant à une fraction volumique faible de 1,4%.

#### IV.3.3.1. Cas élastique

Dans un premier temps, nous avons considéré un comportement purement élastique, en tenant compte de l'inhomogénéité des constantes élastiques. Le calcul a convergé en 10 itérations pour atteindre un résidu sur l'équilibre mécanique de  $\zeta = 1,2 \times 10^{-7}$ , et des contraintes moyennes inférieures à  $10^{-3}$  MPa. De très légères oscillations des contraintes proches des interfaces ont été détectées (par ex. Figure IV.10a), engendrées par les très faibles marches résiduelles sur l'interface (Figure IV.10d).

Conformément à la solution d'Eshelby, les contraintes et déformations sont uniformes dans la plaquette, avec des contraintes principales de l'ordre de 1,5 GPa. Nous avons tracé sur la Figure IV.10 la répartition spatiale de la densité d'énergie élastique (§ Tableau II.7). De manière globale, la martensite concentre l'essentiel de l'énergie élastique, avec une valeur d'environ  $5 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>, du même ordre de grandeur que la densité prédite par le modèle d'Eshelby (Figure IV.9a). D'autre part, la répartition dans la matrice est hétérogène et anisotrope : la plus forte densité d'énergie élastique est localisée aux bords de la plaquette dans l'interface diffuse (maxima à  $\sim 1,5 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup>), alors qu'elle décroît à  $\sim 2 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> sur les faces. Ces résultats sont en accord avec les sections précédentes puisqu'ils caractérisent une accommodation des déformations libres par les faces de la plaquette, correspondant ainsi à des plans d'accolement acceptables.

À partir des champs de contraintes, nous avons calculé l'énergie d'interaction entre la plaquette de variant 1 et des germes des 23 autres variants (Annexe III) susceptibles d'apparaître en chaque point du système.



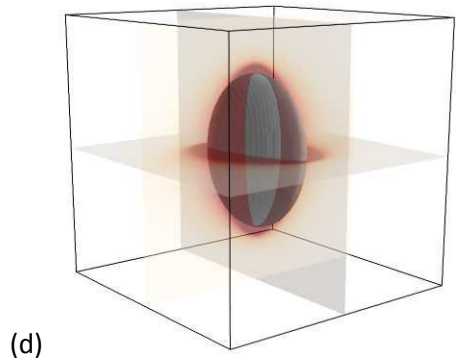
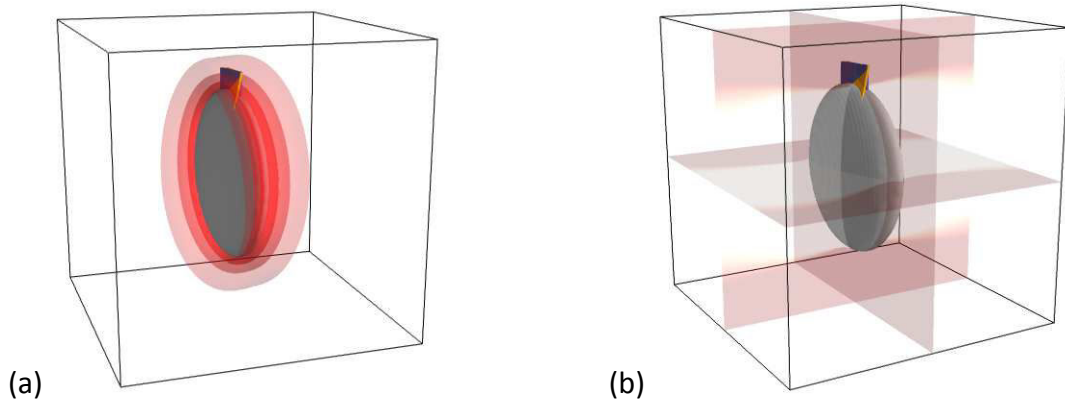


Figure IV.10: Densité d'énergie élastique ( $\text{J/m}^3$ ) générée par une plaquette de martensite  $\alpha'$  orientée suivant  $(3,9 \ 1 \ 0)_\delta$  dans les plans (a)  $(100)_\delta$  (b)  $(010)_\delta$  et (c)  $(001)_\delta$  passant par le milieu de la plaquette (d). Les lignes de niveaux à  $\varphi = 0,05$  et  $\varphi = 0,95$  sont représentées en (a)-(c) pour délimiter l'interface diffuse. En (d) la ligne de niveau  $\varphi = 0,5$  représente le précipité.

Sur la Figure IV.11, nous avons reporté cette énergie d'interaction entre la plaquette et un germe du même variant (1). Les zones d'interaction favorable correspondant aux valeurs négatives de  $E_{\text{int}}$  sont distribuées en couronne le long des bords de la plaquette (Figure IV.11a). Au contraire, les faces sont défavorables à l'apparition du même variant, comme en témoignent les zones où  $E_{\text{int}} > 0$ , apparaissant en blanc sur les coupes  $(100)_\delta$ ,  $(010)_\delta$  et  $(001)_\delta$  passant par le milieu de la plaquette Figure IV.11c-e. Cette zone d'exclusion s'étend perpendiculairement aux faces.

Il faut souligner que les valeurs atteintes sur les bords sont de l'ordre de  $-5 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ , plus fortes d'un ordre de grandeur que les densités d'énergie élastique locales dans la matrice, indiquant que la force motrice d'origine élastique est localement très forte et promouvrait l'agrandissement de la plaquette dans le plan d'accrolement, par germination sympathique ou par croissance. Rappelons que la forme imposée à la plaquette provenait de la minimisation de l'énergie dite totale au §IV.2.2 (en absence néanmoins de toute force motrice chimique) où le coût de l'énergie d'interface limitait l'extension de la plaquette.



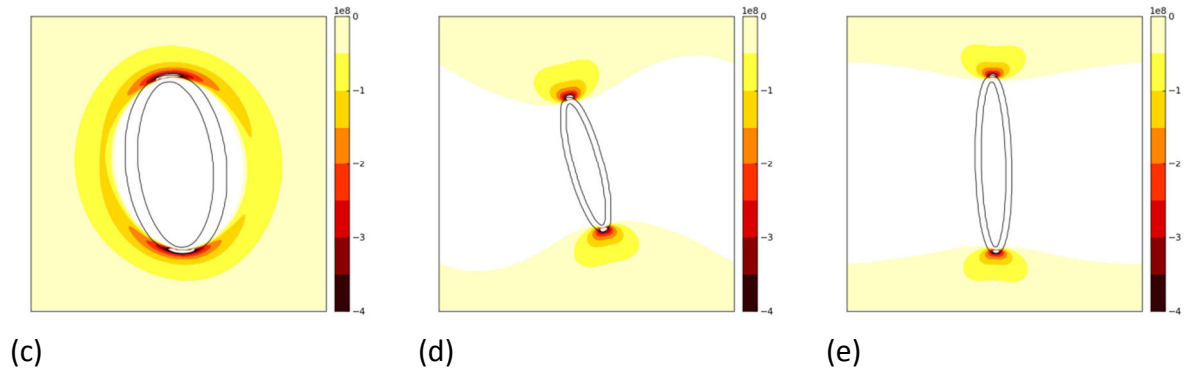
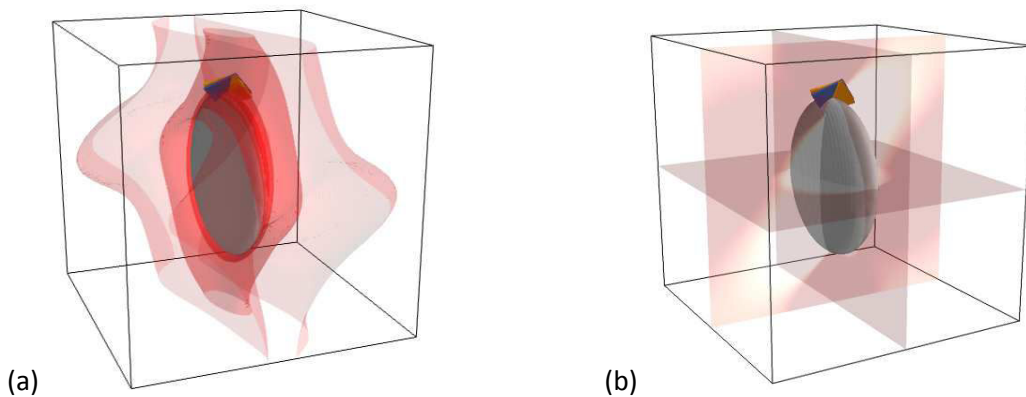


Figure IV.11 : Densité d'énergie d'interaction ( $\text{J/m}^3$ ) entre la plaquette de variant 1 et des germes de même variant, dont les deux orientations possibles sont représentées par les carrés orange et bleu (équivalent à la plaquette préexistante). En (a) les iso-surfaces rouges du plus foncé au plus clair correspondent à  $-2 \times 10^8$ ,  $-10^8$  et  $-5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$  respectivement. Coupes dans les plans (c)  $(100)_\delta$  (d)  $(010)_\delta$  et (e)  $(001)_\delta$  passant par le milieu de la plaquette (b).

En présence d'une force motrice chimique non nulle, il est probable que des calculs dynamiques (par la méthode des champs de phase par exemple) prédiraient la croissance continue d'une plaquette, même en présence d'énergie d'interface. On obtient des résultats similaires pour les variants dont les plans d'accolement présentent des désorientations faibles avec le plan de la plaquette ( $\leq 32^\circ$ ) (variants surlignés en bleu dans le Tableau AIII.a de l'Annexe III et encadrés sur les Figures AIV.a-b-c-d de l'Annexe IV). On peut rapprocher ces résultats de certaines micrographies (Figure III.12) qui suggèreraient un allongement des plaquettes primaires par apparition de nouvelles entités aux extrémités.

Pour les variants présentant de plus fortes désorientations, les énergies d'interaction sont différentes. En premier lieu, les niveaux sont plus faibles d'un facteur 2 par rapport au premier groupe de variants : les maxima sont de l'ordre de  $-2 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ . Ces valeurs restent cependant toujours plus grandes d'un ordre de grandeur que les densités d'énergie élastiques locales. En second lieu, leurs distributions spatiales sont plus complexes, comme le montre la Figure IV.12. En effet, si les bords sont toujours des endroits propices à l'apparition de germes, les maxima ne sont plus distribués de manière homogène sur tout la circonférence, mais restent localisés autour d'une direction qui est propre à chaque variant du groupe (Annexe IV).



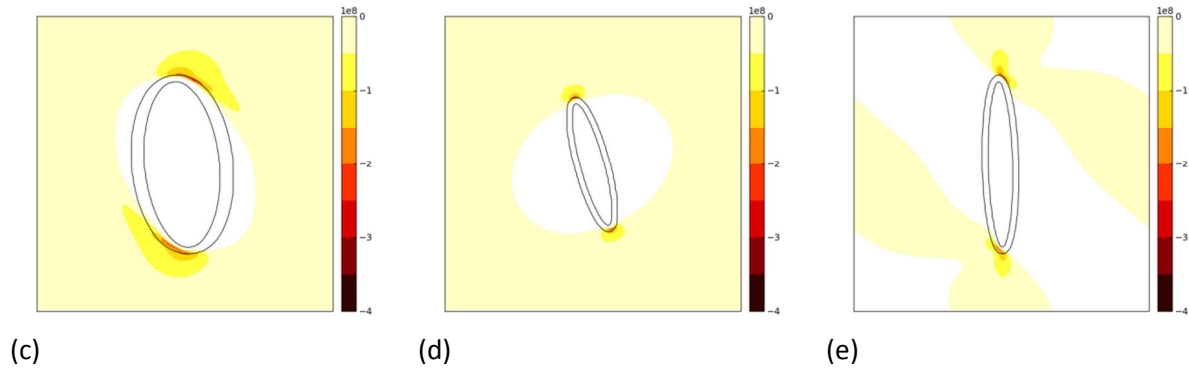


Figure IV.12 : Densité d'énergies d'interaction ( $\text{J/m}^3$ ) entre la plaquette de variant 1 et des germes de variant 14 (voir Annexe III), dont les deux orientations possibles sont représentées par les carrés bleu et orange. En (a) les iso-surfaces rouges du plus foncé au plus clair correspondent à  $-2 \times 10^8$ ,  $-10^8$ ,  $-2,5 \times 10^7$  et  $-1,5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$  respectivement. Coupes dans les plans (c)  $(100)_\delta$  (d)  $(010)_\delta$  et (e)  $(001)_\delta$  passant par le milieu de la plaquette (b).

Par ailleurs, les zones d'exclusion ne sont plus orientées perpendiculairement mais suivent un axe qui dépend de la nature du variant (Figure IV.12e). Nous avons également reporté sur la

Figure IV.13, les maxima des énergies d'interaction pour les différents variants en fonction de l'angle  $\theta$  que font leurs plans d'accolement théoriques (§IV.1.2) avec le plan de la plaquette. Les deux groupes de variants repérés par leurs distributions spatiales d'énergie d'interaction se distinguent nettement. En reliant les fréquences de germination aux énergies d'interaction, ces calculs suggèrent que les variants dont les plans d'accolement sont proches de celui de la plaquette auraient la plus grande probabilité d'apparaître dans son prolongement.

Si ces calculs semblent montrer que la nucléation auto-catalytique est possible grâce aux interactions élastiques, on peut néanmoins s'interroger sur leur validité dans la mesure où les niveaux de contraintes atteints (de l'ordre du GPa) sont supérieurs aux limites d'élasticité macroscopiques, assez basses, mesurées dans ces alliages [GOL 75][HEC 00B].

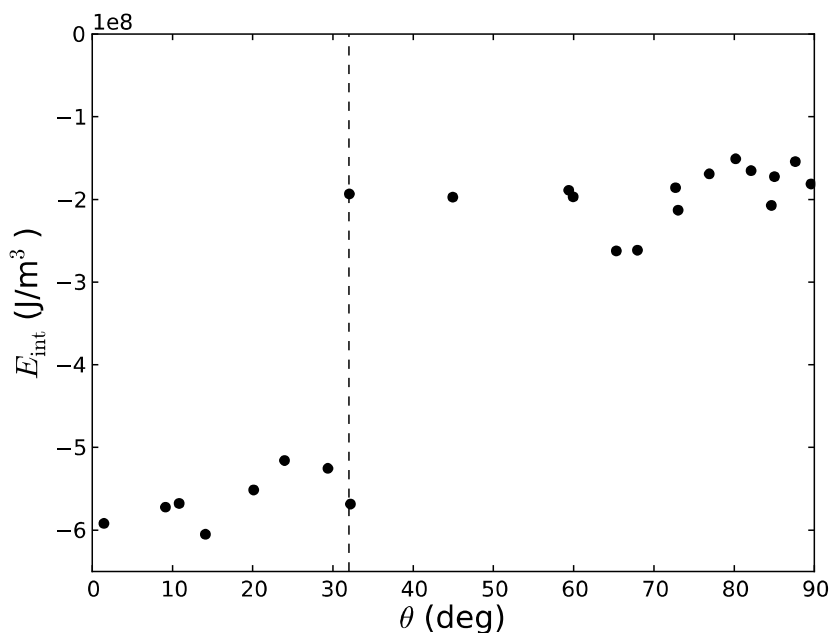


Figure IV.13: Énergie d'interaction entre la plaquette de variant 1 et des germes de 24 variants cristallographiques de la phase  $\alpha'$  en fonction de la désorientation entre leurs plans d'accolement respectifs (Annexe IV).



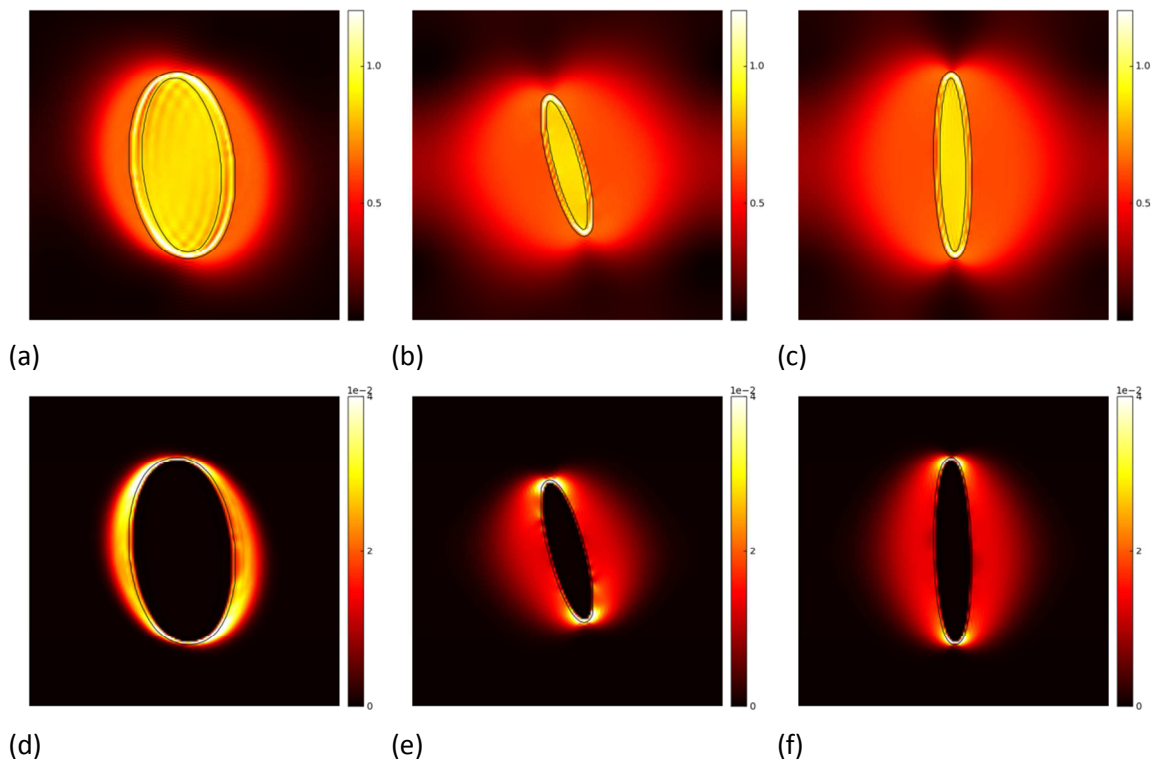
IV.3.3.2. Cas visco-plastique

Dans un second temps, nous avons donc considéré un comportement visco-plastique pour les deux phases. Ne connaissant pas exactement le comportement des monocristaux, et sachant que la loi de Norton est rudimentaire à cette échelle, nous avons pris le parti d'étudier seulement qualitativement l'influence de la relaxation des contraintes sur la distribution des énergies élastiques d'interaction. Pour cela, nous avons choisi les paramètres du Tableau IV.2 où les contraintes d'écoulement ont été prises égales aux limites d'élasticité des phases données dans la littérature [GOL 75][HEC 00B]. Nous avons réalisé des calculs de relaxation que l'on a arrêtés lorsque les déformations plastiques locales maximales dépassent 5%, pour rester dans le cadre des petites déformations. Il faut noter toutefois que la relaxation n'est pas complète à l'issue du calcul.

	$\alpha'$	$\delta$
$n$	5	5
$\gamma_0$ ( $s^{-1}$ )	1	1
$\sigma_{y0}$ (MPa)	400	50

Tableau IV.2 : Paramètres de la loi de Norton pour les phase  $\alpha'$  et  $\delta$ .

Comme attendu, la relaxation de l'énergie élastique par la déformation plastique est significative : même si la distribution spatiale n'a globalement pas changé (Figure IV.14 g) avec des maxima localisés aux bords de la plaquette, les valeurs sont plus faibles d'un facteur 3 par rapport au cas élastique après relaxation partielle. Il est probable que des valeurs plus faibles puissent être atteintes pour des temps de relaxation impliquant des déformations plastiques plus conséquentes (>5%).



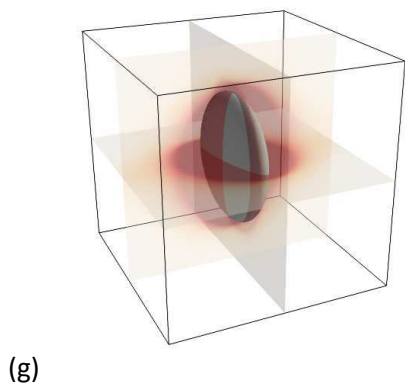


Figure IV. 14: (a)-(c) Contrainte équivalente de Von Mises (GPa) et (d)-(f) déformation plastique cumulée dans les plans  $(100)_\delta$  (gauche)  $(010)_\delta$  (milieu) et  $(001)_\delta$  (droite) passant par le milieu de la plaquette ; (g) densité d'énergie élastique. Les mêmes conventions que dans la Figure IV.10 sont utilisées.

Nous avons tracé la distribution de la contrainte équivalente de Von Mises et celle de la déformation plastique cumulée correspondante sur la Figure IV. . Cette dernière est localisée principalement dans la matrice, indiquant que la plaquette ne s'est plastifiée que de manière marginale (invisible à l'échelle de la Figure). En effet le rapport  $\sigma_{eq}/\sigma_{y0}$  pilotant l'écoulement plastique dans la loi de Norton présente un contraste très marqué entre la matrice et la plaquette : alors qu'il est de l'ordre de 3 dans cette dernière, il peut atteindre des valeurs de 15 dans la matrice proche de la plaquette (Figure IV. a-c). La déformation plastique entoure donc la plaquette et s'étend de manière prépondérante depuis les bords, dans les zones où la contrainte de Von Mises est bien supérieure à 50 MPa (Figure IV.14 d-f). Elle atteint des valeurs supérieures à 5% aux bords de la plaquette (zones blanches).

La distribution spatiale des énergies d'interaction élastique est très semblable au cas élastique pour tous les variants (nous ne la reportons donc pas ici) : les zones favorables s'étendent toujours depuis les bords. En revanche, comme attendu, leurs valeurs sont plus modérées, autour de  $-10^7$  J/m<sup>3</sup>, de l'ordre de grandeur des énergies propres (« self ») associées à des germes cohérents ( $2 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup>). On retrouve la même hiérarchie entre les différents variants. Ils se distribuent toujours en deux groupes : les variants dont les plans d'accrolement sont faiblement désorientés par rapport au plan de la plaquette présentent des énergies d'interaction, en valeurs absolues, plus fortes d'un facteur 3 par rapport aux variants dont les plans d'accrolement forment des angles plus grands que 32° avec la plaquette.

Ainsi, le scénario qu'on pouvait imaginer à partir des calculs élastiques est confirmé en présence de relaxation plastique. Il semblerait qu'il est toujours plus favorable de faire croître une plaquette préexistante que de faire germer des variants dont les plans d'accrolement font un angle significatif avec la plaquette, à l'opposé de ce qu'on pourrait imaginer à partir des micrographies de la morphologie « plume » (Figure III.12, Figure III.25). Néanmoins, les niveaux d'énergie d'interaction ne sont plus suffisants par rapport aux énergies élastiques de germes cohérents pour promouvoir une croissance ou une germination sympathique sans l'apport d'une force motrice chimique, et sans l'aide de fluctuations thermiquement activées pour franchir les barrières d'énergie auxquelles contribuent également les énergies d'interface ou de faute d'empilement. Enfin, il est bon de rappeler que les dislocations générées peuvent aussi agir sur la germination de nouvelles plaquettes. Ceci n'a pas été considéré et ne peut l'être avec le modèle utilisé.

#### IV.3.4. Conclusion partielle

Les calculs de micromécanique réalisés dans cette partie ont montré la cohérence des résultats de la minimisation de l'énergie élastique (§IV.2) en prédisant des ordres de grandeur similaires pour les énergies élastiques. D'autre part, l'analyse des interactions élastiques entre une plaquette préexistante de martensite et des germes des différents variants cristallographiques suggère que la transformation peut exploiter des synergies entre ces différents variants.

Qu'une relaxation plastique soit opérante ou non, ce sont les bords des plaquettes de martensite qui constituent la région la plus favorable à l'apparition de nouvelles unités. Les variants dont les plans d'accolement sont proches (c'est-à-dire pour des désorientations d'au plus 30°) présentent les interactions les plus favorables et seraient ainsi les plus susceptibles d'apparaître conjointement. Cette dernière constatation semble cohérente avec les arrangements de plaquettes parallèles observés dans les morphologies « plume » formées aux plus hautes températures.

Malgré tout, nous n'apportons pas d'arguments définitifs pour expliquer comment se forme cette morphologie. On peut invoquer plusieurs raisons à cela.

Tout d'abord, nous avons montré au §IV.1.2 qu'un léger changement du mode de cisaillement partiel à l'échelle atomique pouvait induire une modification conséquente du plan d'accolement théorique. En particulier, nous avons trouvé un mode qui permettait de s'approcher des plans de type  $\{123\}_\delta$ , plus communément mesurés que celui que nous avons choisi ( $\sim\{100\}_\delta$ ). Ainsi, il est possible que certaines combinaisons favorables de variants puissent changer en considérant cet autre mode.

De la même façon, on peut s'interroger sur l'influence de l'anisotropie des constantes élastiques, très forte pour la phase  $\delta$  et que nous avons négligée dans un premier temps, sur les interactions entre variants et donc leurs combinaisons.

Il apparaît encore plus critique de prendre en compte l'anisotropie du comportement plastique, dans la mesure où nous avons montré que l'amplitude de la relaxation plastique peut être très importante aux bords des plaquettes. Cela demanderait un travail conséquent avec la mise en œuvre d'un modèle de plasticité cristalline, et la calibration conjointe de ses paramètres.

Enfin, on peut se demander quelle est l'incidence de la plasticité sur l'adaptation des plans d'accolement. Si cette incidence s'avérait forte, il faudrait avoir recours à des méthodes capables de décrire l'évolution de la microstructure, comme la méthode des champs de phase.



## ***Chapitre V***

***Etude du processus de réversion au  
chauffage des phases formées à basses  
températures et sous contrainte***



## V. Etude du processus de réversion au chauffage des phases formées à basses températures et sous contrainte

A la suite de l'étude de la transformation martensitique au refroidissement (§ III.1.1.1) et sous contrainte (§ III.2.1.2 et § III.2.2.2), les mécanismes de réversion des phases formées ont été étudiés à partir d'analyses *In Situ* de diffraction des rayons X et de dilatométrie durant le chauffage de l'échantillon jusqu'au domaine de stabilité de la phase  $\delta$ .

### V.1. Etude du processus de réversion de la martensite $\alpha'$ formée à basses températures

#### V.1.1. Etude générale du processus de réversion

##### V.1.1.1. Comportement dimensionnel de l'alliage PuGa 1at.%

###### V.1.1.1.1. Lors du refroidissement

L'échantillon a tout d'abord été refroidi, dans le dilatomètre, de la température ambiante jusqu'à  $-150^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Comme le montre la Figure V.1, entre la température ambiante et  $-20^\circ\text{C}$ , la phase  $\delta$  présente une légère variation de volume avec l'abaissement de la température correspondant à une contraction exclusivement thermique. A  $-20^\circ\text{C}$ , température de transformation martensitique, une chute brutale de longueur résultant du changement de phase  $\delta \rightarrow \alpha'$  est observée sur la courbe dilatométrique. Le refroidissement de l'échantillon jusqu'à  $-150^\circ\text{C}$  induit ensuite une variation relative de longueur associée à la formation de phase  $\alpha'$  de 3,72%. Considérant les variations de volume des atomes de plutonium dans l'alliage PuGa 1at.% lors du changement de phase (Tableau V.1), cette variation de longueur peut être associée à un taux de transformation de 58% volumique, dans l'hypothèse d'une déformation isotrope exclusivement liée au changement de phase.

Phase	Température (°C)	Volume de maille ( $\text{\AA}^3$ )	Volume at ( $\text{\AA}^3/\text{at.}$ )	Transformation (théorique)	$ \Delta L /L_{0(\delta)}$ (%) (théorique)
$\alpha'_{1\text{at.}\%}$	20	* 320.4	20.02	–	–
	120	* 328.03	20.50	$\alpha'_{1\text{at.}\%} \rightarrow \delta_{1\text{at.}\%}$	5.84
	120	–	–	$\alpha'_{1\text{at.}\%} \rightarrow \beta_{\alpha'}$	2.33
$\beta_{\alpha'}$	120	† 756.22	22.24	–	–
	215	† 765.64	22.52	$\beta_{\alpha'} \rightarrow \gamma_{\alpha'}$	0.76
$\gamma_{\alpha'}$	215	* 184.66	23.08	–	–
$\delta_{1\text{at.}\%}$	20	* 99.35	24.84	$\delta_{1\text{at.}\%} \rightarrow \alpha'_{1\text{at.}\%}$	6.46
	120	* 99.41	24.85	–	–

\* Données mesurées

† Données extrapolées

**Tableau V.1 : Volumes de maille et volumes atomiques des phases  $\alpha'$ ,  $\beta_{\alpha'}$  (phase de structure  $\beta$  issue de la réversion de la phase  $\alpha'$ ),  $\gamma_{\alpha'}$  (phase de structure  $\gamma$  issue de la réversion de la phase  $\alpha'$ ), et  $\delta$  de l'alliage PuGa 1at.% à différentes températures. Ces résultats sont déduits des analyses de diffraction des rayons X ainsi que des variations théoriques de longueurs associées à chaque changement de phase dans l'alliage PuGa 1at.%. Notons que les différences de variation relative de longueur concernant la transformation  $\alpha'_{1\text{at.}\%} \rightarrow \delta_{1\text{at.}\%}$  (et inversement) présentées dans le tableau résultent des variations de dilatation de ces deux phases à  $20^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ .**

Plusieurs analyses DRX, complémentaires aux études cinétiques en condition isotherme, ont également été réalisées afin d'obtenir des informations sur la nature et les taux de phase présents au cours d'un refroidissement progressif (Figure V.2a). Le refroidissement a été réalisé jusqu'à une température de  $-150^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $0,08^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . L'application d'une vitesse de refroidissement beaucoup plus lente que celle utilisée dans le dilatomètre a induit un taux de phase  $\alpha'$  plus élevé. En effet, comme le montre la Figure V.3, 85% de martensite a été formée dans ce cas.

#### V.1.1.1.2. Lors du chauffage

Le comportement au chauffage de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  a ensuite été étudié en parallèle par dilatométrie et diffraction des rayons X.

Le premier échantillon a été chauffé de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $360^{\circ}\text{C}$  dans le dilatomètre avec une vitesse de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La Figure V.1 présente le comportement dimensionnel durant ce traitement thermique. Tout d'abord, contrairement aux alliages PuGa contenant des teneurs en gallium plus élevées [BLO 06B], aucun effet de burst n'est observé. De plus, si l'on s'intéresse plus précisément au comportement de l'alliage PuGa 1at.% lors de la montée en température, plusieurs domaines distincts peuvent être identifiés. En effet, si la plupart correspondent à de faibles variations de longueur uniquement liées à la dilatation thermique de l'alliage, 3 domaines majeurs présentant des variations de longueur plus abruptes sont notés. Ces derniers sont au contraire associés à des changements de phase. Les températures de début de transformation ont été déduites de la dérivée tracée sur la Figure V.1; ces températures égales à  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $210^{\circ}\text{C}$  et  $270^{\circ}\text{C}$  sont proches des températures de transformation allotropique observées pour le plutonium pur (§ I.1.1. Figure I.3).

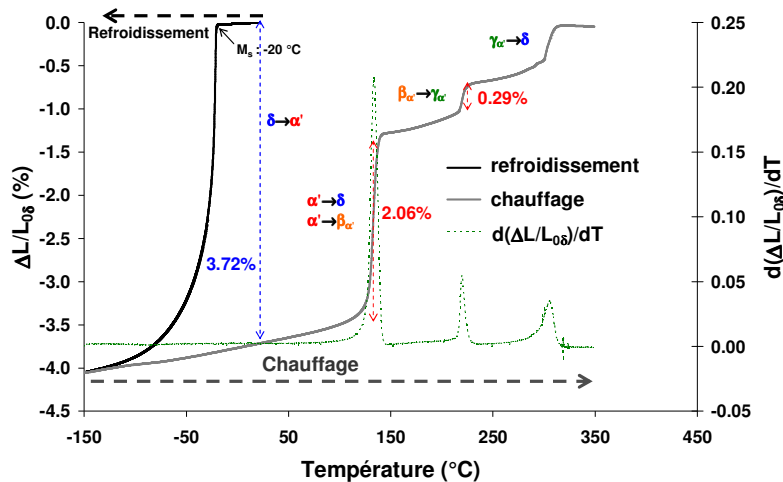


Figure V.1 : Comportement macroscopique de l'alliage PuGa 1at.% refroidi jusqu'à  $-150^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  puis chauffé jusqu'à  $360^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Le deuxième échantillon a été chauffé dans le diffractomètre. Des enregistrements de 2 heures tous les  $10^{\circ}\text{C}$  ont été réalisés afin d'étudier précisément les transformations de phases observées sur la courbe dilatométrique (Figure V. 1). Notons que l'échantillon a été chauffé à une vitesse de  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre chaque acquisition. L'analyse et l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction ont permis de mettre en évidence les transformations suivantes :

- à  $120^{\circ}\text{C}$ , une transformation  $\delta+\alpha' \rightarrow \delta+\beta_{\alpha'}$  est observée. La phase  $\beta_{\alpha'}$  présente une structure cristalline monoclinique centrée similaire à la structure  $\beta$  du Pu (Figure V. 2b) ;



- à 210°C, une transformation  $\delta + \beta_{\alpha'} \rightarrow \delta + \gamma_{\alpha'}$  est notée. La phase  $\gamma_{\alpha'}$  présente une structure cristalline orthorhombique à faces centrées similaire à la structure  $\gamma$  du Pu (Figure V. 2c) ;
- à 270°C, une transformation  $\delta + \gamma_{\alpha'} \rightarrow \delta$  est finalement constatée.

Les phases apparues ont été notées  $\beta_{\alpha'}$  et  $\gamma_{\alpha'}$  (phases issues de la martensite  $\alpha'$  générée à basses températures) compte tenu de l'incertitude sur la présence de gallium dans chacune d'elles. Ces premières observations montrent ainsi que la réversion de la martensite  $\alpha'$  formée à basses températures implique des phases intermédiaires  $\beta_{\alpha'}$  et  $\gamma_{\alpha'}$ .

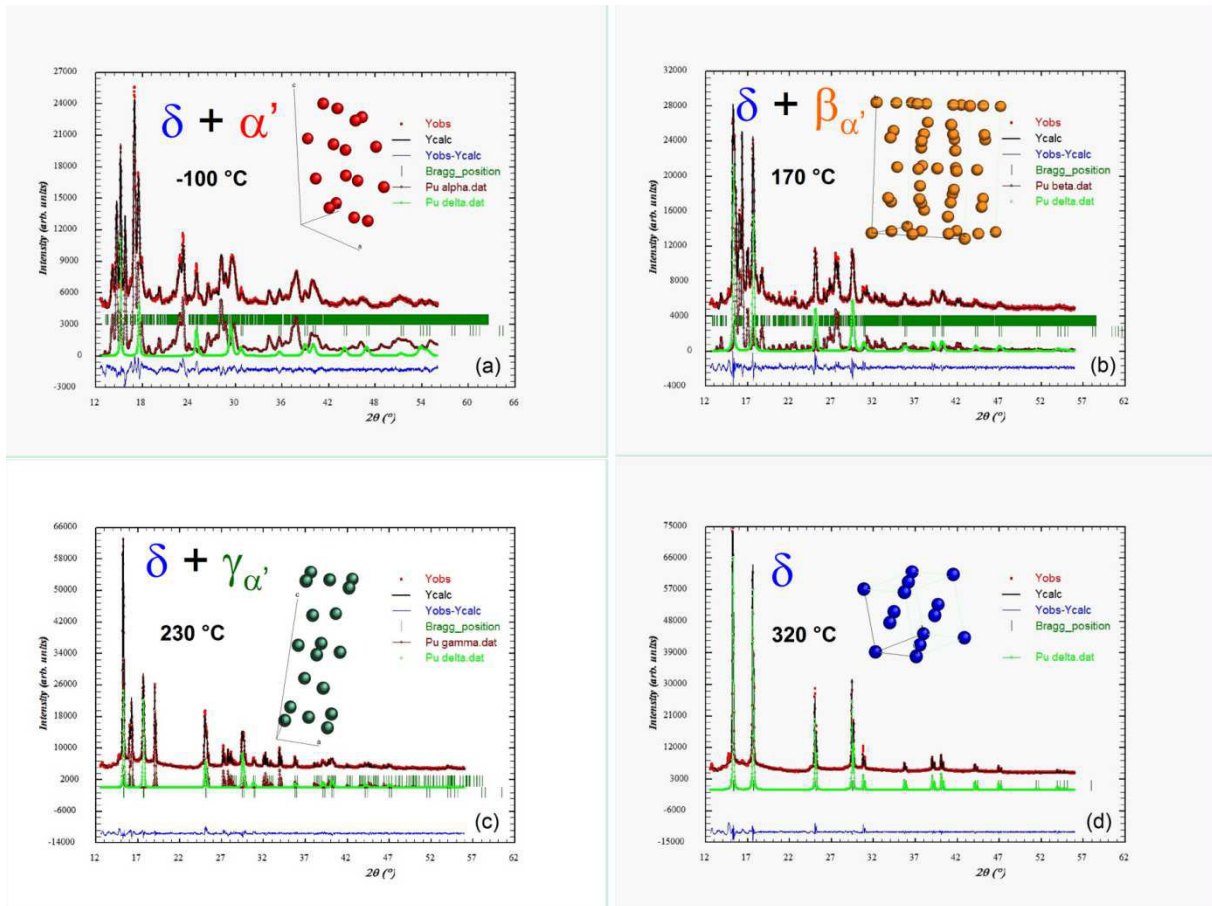


Figure V.2 : Affinement Rietveld des diagrammes de diffraction enregistrés dans les différents domaines de transformation identifiés. (a) A -100°C à la suite de la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \delta + \alpha'$ , (b) à 170°C dans le domaine biphasé  $\delta + \beta_{\alpha'}$ , (c) à 230°C dans le domaine biphasé  $\delta + \gamma_{\alpha'}$ , (d) à 320°C lorsque l'alliage est totalement réversé en phase  $\delta$ .

Deux approches différentes ont été proposées quant à une identification optimale des mécanismes de transformation mis en jeu lors de la réversion au chauffage de l'alliage biphasé  $\delta + \alpha'$ .

Tout d'abord, connaissant la nature cristallographique des phases présentes à chaque température, il est possible d'étudier précisément le comportement dimensionnel de l'alliage lors du chauffage (Figure V.1) en faisant l'hypothèse que les déformations mesurées sont représentatives des seules variations de volume atomique associées aux changements de phases identifiées par DRX. La variation de longueur de 2,06% vers 120°C révèle que la transformation n'est pas exclusivement associée à la transition  $\alpha' \rightarrow \beta_{\alpha'}$ .

En effet, si les 58% de martensite  $\alpha'$  formée lors du refroidissement à  $-150^{\circ}\text{C}$  s'étaient réversés complètement en phase  $\beta_{\alpha'}$ , une variation de longueur de seulement 1,35% aurait été observée (Tableau V.2). Ainsi, l'écart observé ( $2,06\% - 1,35\% = 0,71\%$ ) suggère l'existence d'une transformation supplémentaire.

Considérons maintenant la transformation  $\delta + \beta_{\alpha'} \rightarrow \delta + \gamma_{\alpha'}$  à  $210^{\circ}\text{C}$  où une déformation égale à 0,29% est observée. La variation relative de longueur associée à la transformation  $\beta \rightarrow \gamma$  et estimée à partir des paramètres de maille (Tableau V.1) est de 0,76% pour une fraction transformée de 100%. Dans l'hypothèse d'une transformation directe et complète de  $\beta_{\alpha'}$  en  $\gamma_{\alpha'}$ , la déformation mesurée (0,29%) correspondrait donc à la transformation de 38% de phase  $\beta_{\alpha'}$  en phase  $\gamma_{\alpha'}$ . En conséquence, la fraction de phase  $\delta$  devrait être de 62% ; or elle n'est que de 42%. Ceci nous amène à proposer que la transformation supplémentaire existante à  $120^{\circ}\text{C}$  correspondrait à la formation directe de 20% de phase  $\delta$  à partir de la phase  $\alpha'$ . Notons qu'une transformation  $\alpha' \rightarrow \delta$  de 100% s'accompagnerait d'une variation de longueur de 5,85%. Ainsi, les 20% de transformation directe  $\delta \rightarrow \alpha'$  à  $120^{\circ}\text{C}$  seraient associés à une variation de longueur de  $0,20 \times 5,85 = 1,17\%$ . Ces suppositions sont en parfait accord avec la déformation de 2,06% mesurée expérimentalement à  $120^{\circ}\text{C}$  puisque la formation de 38% de phase  $\beta_{\alpha'}$  (déformation de 0,89%) ajoutée à la réversion directe de 20% de la phase  $\alpha'$  en phase  $\delta$  (déformation de 1,17%) mène à un taux de déformation total de 2,06%.

Transformation de phase	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	$ \Delta L /L_{0(\delta)}$ (%)	Taux de phase (% en volume)
$\delta_{1at.\%} \rightarrow \alpha'_{1at.\%}$	<sup>#</sup> 20	<sup>&amp;</sup> 3.72	57.6
$\alpha'_{1at.\%} \rightarrow \beta_{\alpha'} + \delta_{1at.\%}$	<sup>†</sup> 120	<sup>&amp;</sup> 2.06	—
$\alpha'_{1at.\%} \rightarrow \beta_{\alpha'}$	—	<sup>‡</sup> 0.89	38.3
$\alpha'_{1at.\%} \rightarrow \delta_{1at.\%}$	—	<sup>‡</sup> 1.13	19.3
$\beta_{\alpha'} \rightarrow \gamma_{\alpha'}$	<sup>†</sup> 215	<sup>&amp;</sup> 0.29	38.3

<sup>#</sup>Température d'analyse

<sup>†</sup>Température de début de transformation

<sup>&</sup>Données mesurées

<sup>‡</sup>Données calculées

**Tableau V.2 : Variations de longueur relative et taux de changement de phase de l'alliage PuGa 1at.% au chauffage à la suite de à une transformation martensitique de 58% à  $-150^{\circ}\text{C}$ .**

Ensuite, l'évolution des taux de phases est également accessible directement à partir des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction obtenus par diffraction des rayons X *In Situ*. Ces résultats sont présentés Figure V.3. Une augmentation significative du taux de phase  $\delta$  est en effet observée à  $120^{\circ}\text{C}$  confirmant ainsi l'existence d'un processus de réversion directe de la phase  $\alpha'$  en phase  $\delta$ , parallèlement à sa réversion indirecte en phase  $\beta_{\alpha'}$ . Les taux de phase  $\delta$  et  $\beta_{\alpha'}$  restent ensuite constants jusqu'à  $200-210^{\circ}\text{C}$ . A delà de cette température, alors que le taux de phase  $\delta$  reste sensiblement invariant, la phase  $\beta_{\alpha'}$  disparaît, quant à elle, au profit de la phase  $\gamma_{\alpha'}$ . Il y a donc réversion complète de la phase  $\beta_{\alpha'}$  en phase  $\gamma_{\alpha'}$ . A partir de  $250^{\circ}\text{C}$ , une disparition progressive de la phase  $\gamma_{\alpha'}$  au profit de la phase  $\delta$  est finalement observée, avec une évolution rapide entre  $270^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ . En effet, la comparaison des analyses dilatométriques et DRX permet d'associer ce saut, moins abrupt que les précédents, à la transformation progressive de la phase  $\gamma_{\alpha'}$  en phase  $\delta$ . Notons que la dérivée de la courbe de dilatométrie associée à cette transition présente un large pic illustrant également le caractère progressif de cette transformation. Le caractère complet de la réversion en phase  $\delta$  a finalement été vérifié par DRX à  $320^{\circ}\text{C}$  ; le diagramme de diffraction obtenu correspond à celui d'un alliage monophasé  $\delta$  (Figure V.2d).

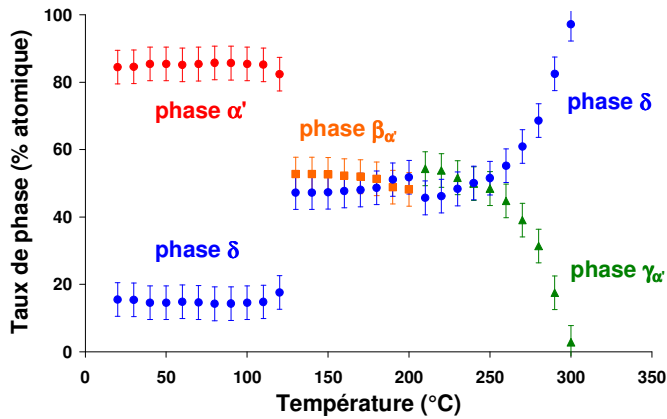


Figure V.3 : Evolution des taux de phase déduits des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction enregistrés durant le traitement thermique de réversion de l'alliage PuGa 1at.% biphasé  $\delta+\alpha'$ .

En résumé, cette étude du comportement de l'alliage a mis en évidence deux processus de réversion, l'un direct ( $\alpha' \rightarrow \delta$ ) et l'autre indirect ( $\alpha' \rightarrow \beta_{\alpha'} \rightarrow \gamma_{\alpha'} \rightarrow \delta$ ), semblant ainsi opérer en parallèle puisque la phase  $\alpha'$  se transforme conjointement en phase  $\delta$  et en phase  $\beta_{\alpha'}$ . Afin d'identifier précisément ces processus de réversion, une analyse fine de la structure cristalline de chacune des phases présentes en fonction de la température a été réalisée.

#### V.1.1.2. Comportement microscopique de l'alliage PuGa 1at.%

Similairement à l'étude de la transformation observée lors du refroidissement à basses températures, une analyse de l'évolution des paramètres de maille est réalisée. Un rappel de ceux caractérisés lors de la formation de phase  $\alpha'$  est présenté au préalable afin de pouvoir comparer par la suite ceux liés à la transformation au chauffage.

##### V.1.1.2.1. Comportement à basses températures ( $T < 25^\circ\text{C}$ )

Le suivi de l'évolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  ( $a_\delta$ ) durant le refroidissement est présenté sur la Figure V.4a. La Figure V.4b montre en parallèle son évolution en fonction du taux de phase martensitique  $\alpha'$  formée. Lors du refroidissement de l'échantillon jusqu'à  $-150^\circ\text{C}$ , durant lequel la transformation  $\delta \rightarrow \alpha'$  se produit, une augmentation du paramètre de maille de la phase  $\delta$  de  $4,632 \text{ \AA}$  à  $4,643 \text{ \AA}$  est observée. Cette variation de paramètre de maille a été liée à la mise en contrainte des cristallites  $\delta$  (§ III.1.1.2.). Lors du chauffage, le paramètre de maille  $a_\delta$  augmente légèrement de  $-150^\circ\text{C}$  à  $-90^\circ\text{C}$ , puis est sensiblement constant jusqu'à  $25^\circ\text{C}$ .

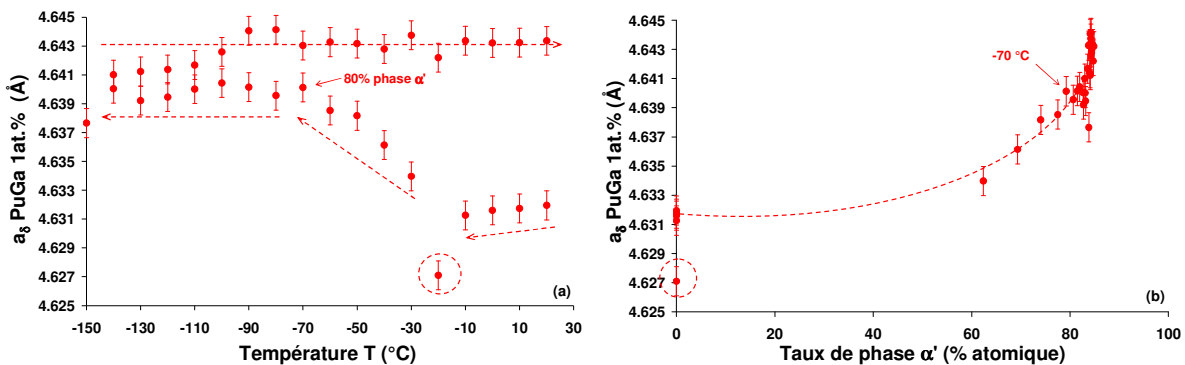


Figure V.4 : Paramètre de maille de la phase  $\delta$  en fonction (a) de la température et (b) du taux de martensite  $\alpha'$  formé.

V.1.1.2.2. Comportement de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  entre 25°C et 120°C

Lors du chauffage de 25°C à 120°C, la valeur du paramètre de maille de la phase  $\delta$  de l'alliage PuGa 1at.% biphasé  $\delta+\alpha'$  évolue notablement, en revenant progressivement à celle de l'alliage monophasé  $\delta$  (points bleus sur la Figure V.5). Cette variation peut être associée à un changement de composition de la phase  $\delta$  ou à une modification des états de contrainte. La forte diminution et le retour à la valeur du paramètre de maille de l'état monophasé  $\delta$  semble montrer que les contraintes introduites dans la phase  $\delta$  lors de l'apparition de la phase  $\alpha'$  sont progressivement relaxées lors de la montée en température.

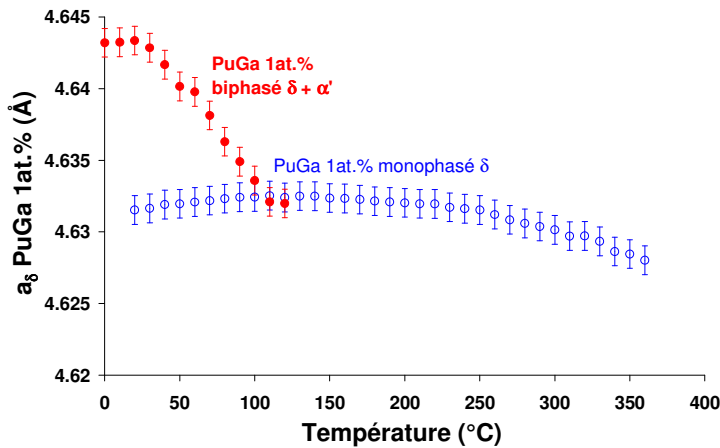


Figure V.5 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  entre 25°C et 120°C.

Afin de vérifier cette hypothèse, un nouvel échantillon a été transformé en condition isotherme à -50°C pendant 47 heures induisant un taux de martensite de 70%. L'échantillon a ensuite été chauffé jusqu'à 110°C, puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Comme le montre la Figure V.6, lors de la montée en température, le paramètre de maille de la phase  $\delta$  de ce nouvel échantillon biphasé  $\delta+\alpha'$  décroît de manière similaire à celui observé lors de l'étude précédente. Puis au cours du refroidissement de 110°C à la température ambiante, le paramètre de maille ( $a_{\delta}$ ) de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  suit celui d'un alliage monophasé  $\delta$ , montrant que l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  est devenu libre de toutes contraintes. Le chauffage jusqu'à 110°C permet ainsi le recuit des contraintes générées lors de la transformation ainsi qu'une restauration de la phase  $\delta$  ayant subsisté à la trempe.

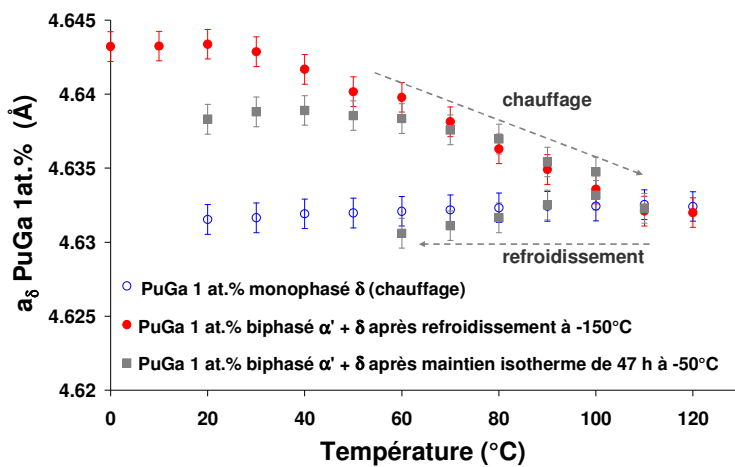


Figure V.6 : Evolution des paramètres de maille de la phase  $\delta$  ( $a_{\delta}$ ) entre 0°C et 120°C d'un alliage monophasé  $\delta$  et d'alliages biphasés  $\delta+\alpha'$  résultant de transformations à -150°C et -50°C. Ces résultats mettent en évidence le recuit des contraintes dans l'alliage au cours de la montée en température.

Les paramètres de maille de la phase martensitique  $\alpha'$  ont également été étudiés. La Figure V.7 présente l'évolution du volume de maille ainsi que celle des paramètres structuraux de cette phase en fonction de la température. Une comparaison de ces grandeurs est faite avec ceux de la phase  $\alpha$

du plutonium pur, déterminés dans le cadre de cette étude et également publiés par Zachariassen [ZAC 63]. Les résultats indiquent très clairement que les paramètres et volume de maille de la phase monoclinique  $\alpha'$  de l'alliage biphasé sont supérieurs à ceux du plutonium pur. En effet, un écart constant d'environ  $3\text{\AA}^3$  est observé entre le volume de maille des phases  $\alpha'$  et  $\alpha$  en fonction de la température (Figure V.7a). Ceci nous permet de confirmer qu'une addition de gallium dans la structure cristalline monoclinique engendre une expansion de son paramètre de maille comme l'a proposé Hecker [HEC 04A].

Notons que l'expansion du volume de maille de la phase  $\alpha'$  ne peut être due à l'accumulation de contraintes dans cette phase puisque les volumes de maille au refroidissement et au chauffage sont relativement similaires.

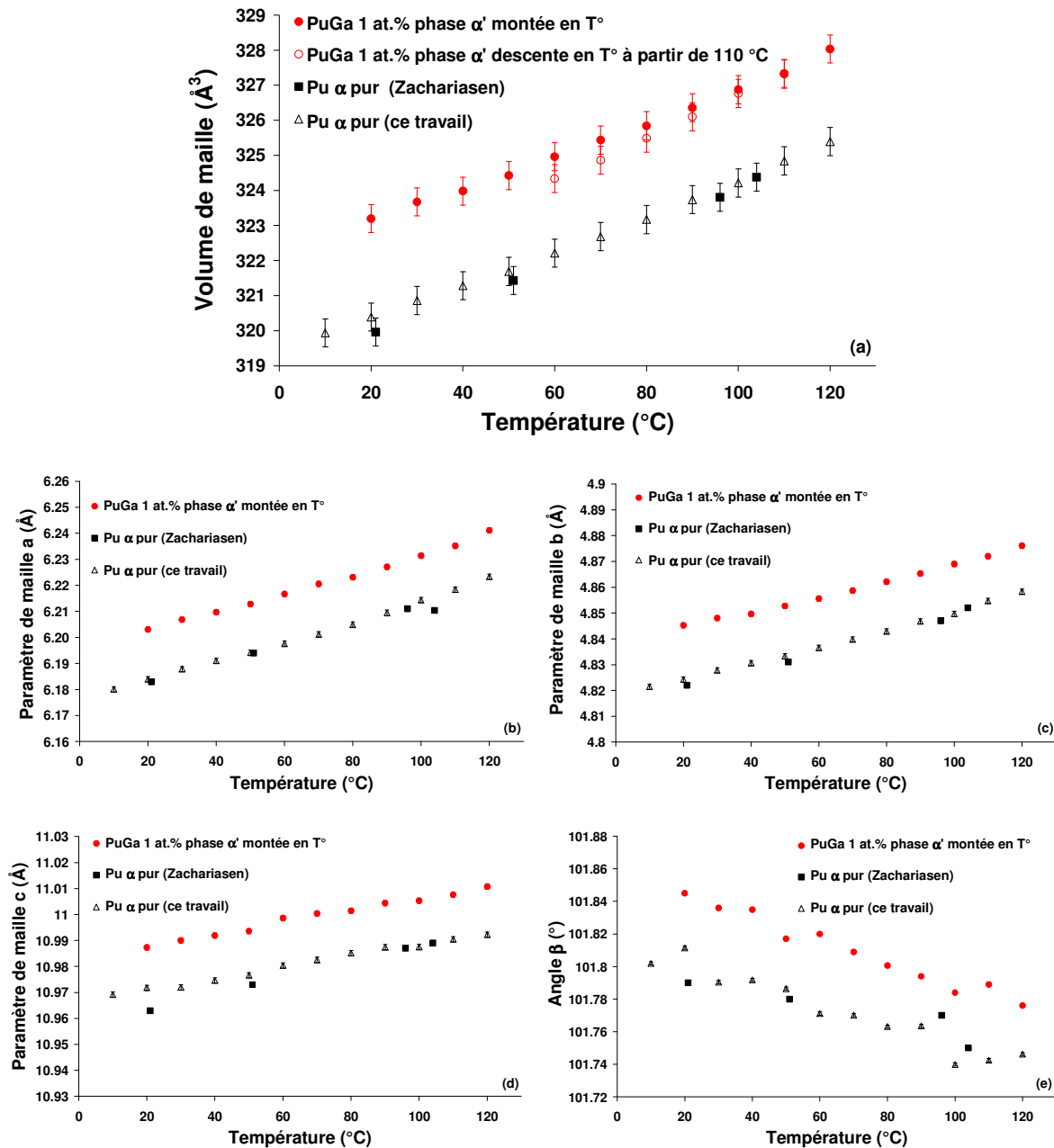


Figure V.7 : Volume et paramètres de maille de la phase  $\alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.% comparés à ceux de la phase  $\alpha$  du plutonium pur en fonction de la température [HEC 04A].

V.1.1.2.3. Comportement de l'alliage biphasé  $\delta+\beta_{\alpha'}$  entre 120°C et 210°C

Dans la plage de température [120°C-210°C], les caractérisations dilatométriques et DRX ont mis en évidence le changement de phase  $\delta+\alpha' \rightarrow \delta+\beta_{\alpha'}$ .

Comme le montre la Figure V.8, le paramètre de maille de la phase  $\delta$  présente une chute brutale entre 120°C et 130°C lors du changement de phase  $\alpha' \rightarrow \beta_{\alpha'}$ . Une variation de 0,009 Å est observée. Ce paramètre de maille reste ensuite constant jusqu'à 210°C. Cette diminution du paramètre de maille peut être attribuée à des contraintes générées au cours du changement de phase ou à une variation de composition chimique. En effet, Ellinger *et al.* [ELL 64] avaient montré dans le cadre de leurs travaux que le paramètre de maille de la phase  $\delta$  diminue linéairement avec la concentration en gallium.

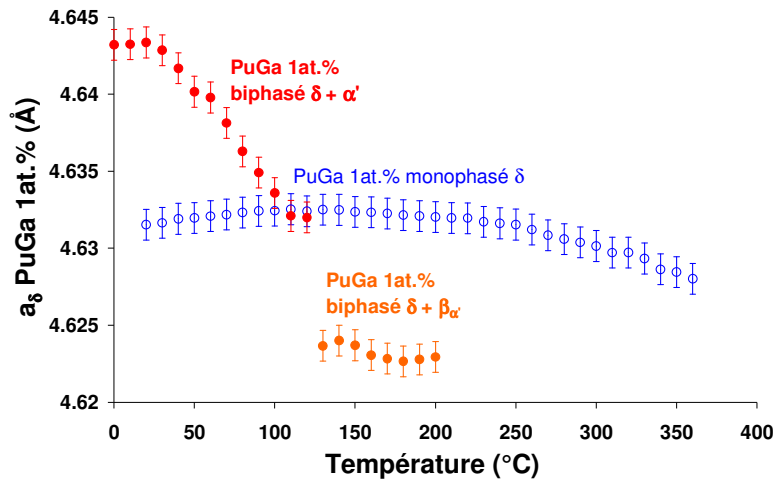
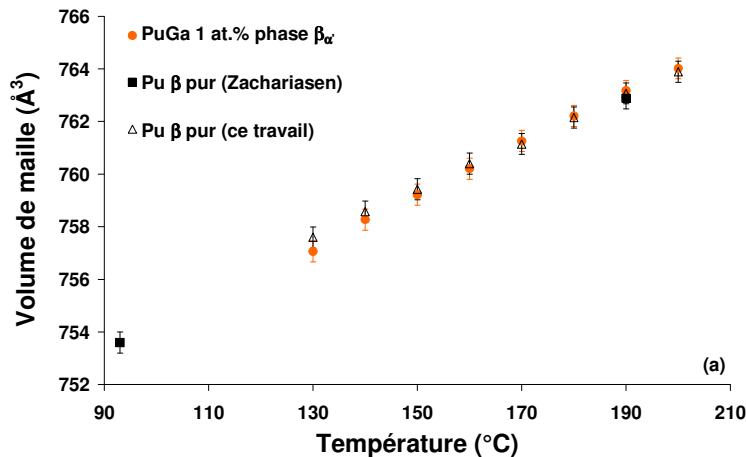


Figure V.8 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  entre 120°C et 210°C.

L'évolution du volume ainsi que celle des paramètres de maille de la phase  $\beta_{\alpha'}$  en fonction de la température sont reportées sur la Figure V.9. Toutes les valeurs relatives à la phase  $\beta_{\alpha'}$  sont similaires à celles de la phase  $\beta$  du Pu pur tant pour nos données que pour celles publiées par Zachariasen [ZAC 63]. Ceci nous amène à conclure que la phase  $\beta_{\alpha'}$  ne contient que du Pu pur.



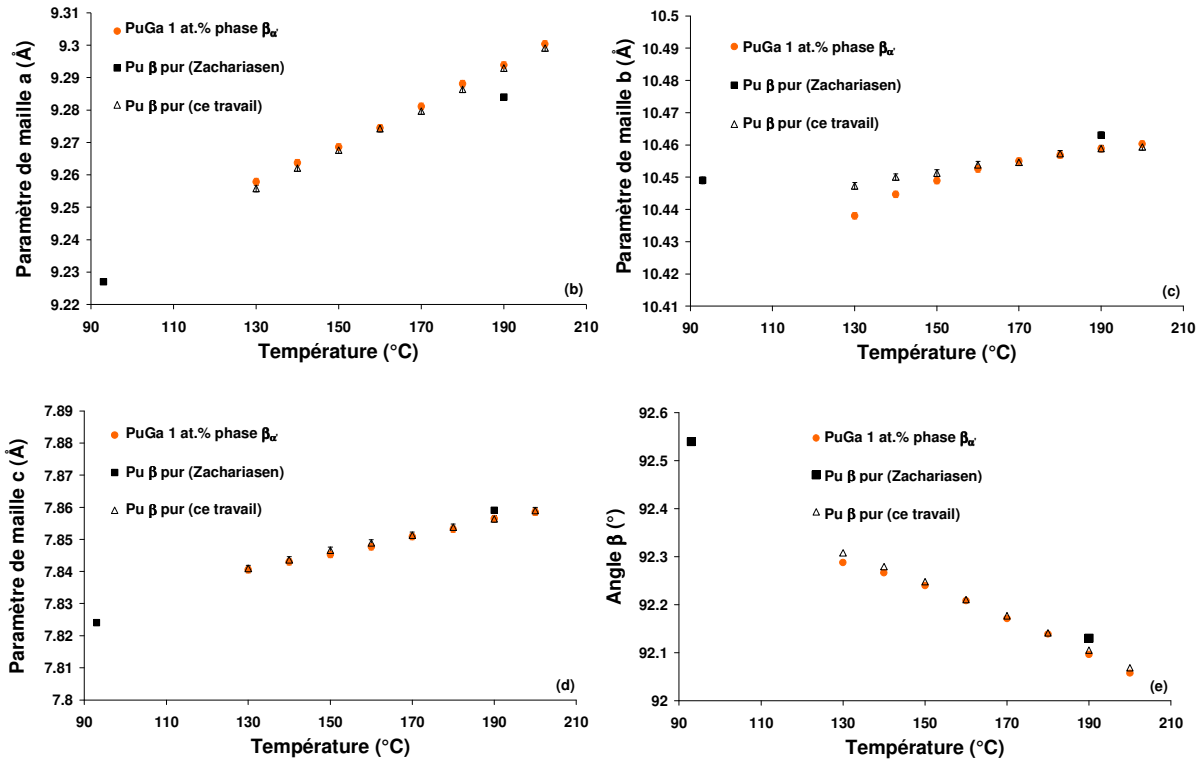


Figure V.9 : a) Volume et b)-e) paramètres de maille a, b, c et angle  $\beta$  (°) de la phase  $\beta_\alpha$  de l'alliage PuGa 1at.% comparés à ceux de la phase  $\beta$  du plutonium pur en fonction de la température [ZAC 63].

Notons également, qu'après un refroidissement jusqu'à la température ambiante faisant suite à une montée en température à 180°C, la phase  $\alpha_\beta$  (phase monoclinique issue de la réversion de la phase  $\beta_\alpha$ ) présente un volume de maille similaire à celui de la phase  $\alpha$  du Pu pur (Figure V.10).

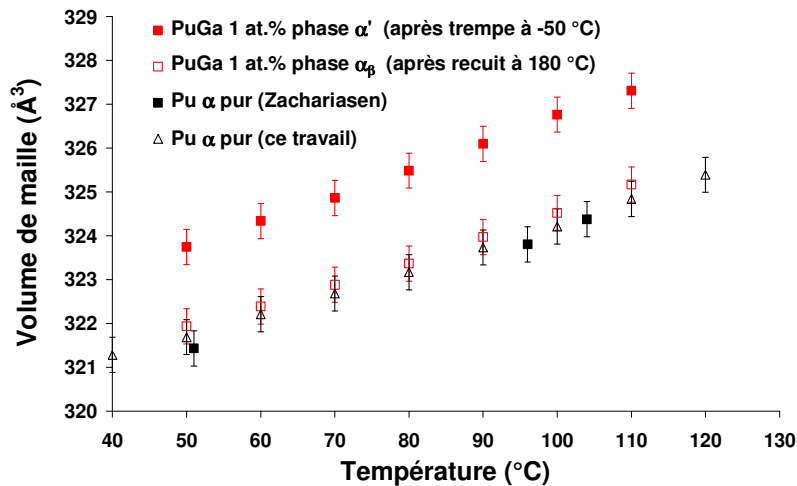


Figure V.10: Volumes de maille des phases  $\alpha'$  et  $\alpha_\beta$  (phase monoclinique issue de la réversion de la phase  $\beta_\alpha$  à température ambiante) de l'alliage PuGa 1at.% comparés à ceux de la phase  $\alpha$  du plutonium pur en fonction de la température [HEC 04A].

L'ensemble de ces résultats suggère un processus de diffusion du gallium initialement contenu dans la phase  $\alpha'$  vers la phase  $\delta$  lors de la transformation  $\alpha' \rightarrow \beta$  à 120°C. En conséquence, il en résulte un enrichissement en Ga de la phase  $\delta$  (notée  $\delta_e$ ) se traduisant expérimentalement par la chute brutale de la valeur de son paramètre de maille  $a_\delta$ .

#### V.1.1.2.4. Comportement de l'alliage biphasé $\delta + \gamma_{\alpha'}$ entre 210°C et 360°C

Comme montré précédemment par les mesures dilatométriques et DRX, la plage de température [210°C-290°C] correspond au domaine de température où il y a transformation de la phase  $\beta$  en phase  $\gamma_{\alpha'}$ , qui se transforme ensuite en phase  $\delta$  jusqu'à sa complète disparition.

L'étude du paramètre de maille de la phase  $\delta$  montre que celui-ci est resté invariant lors du changement de phase  $\beta \rightarrow \gamma_{\alpha'}$ . Une augmentation progressive de ce paramètre est cependant observée lors de l'augmentation ultérieure de température, pour finalement atteindre la valeur de paramètre de maille d'un alliage PuGa 1at.% monophasé  $\delta$  à partir de 300°C (Figure V.11).

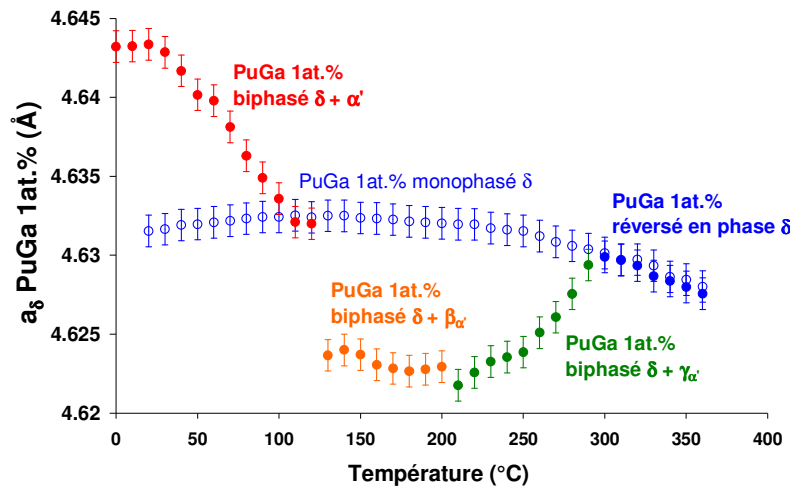


Figure V.31 : Evolution du paramètre de maille de la phase  $\delta$  de l'alliage biphasé  $\delta + \alpha'$  entre 210°C et 290°C et de l'alliage réversé en phase  $\delta$  au-delà de 300°C.

Le volume et les paramètres de maille de la phase  $\gamma_{\alpha'}$  ont été analysés puis comparés à ceux de la phase  $\gamma$  du plutonium pur [ZAC 55]. Les résultats présentés sur la Figure V.12 mettent clairement en évidence une similarité des valeurs obtenues. Le changement de phase à 210°C semble donc correspondre à la transition  $\beta \rightarrow \gamma$  de grains constitués de Pu pur. Cette observation est également en accord avec l'invariance de la valeur du paramètre de maille de la phase  $\delta$  lors de cette transition de phase. Aucune migration du gallium n'a ainsi été observée durant cette étape. L'augmentation progressive du paramètre de maille de la phase  $\delta$  observée lors de la montée en température entre 210°C et 300°C (Figure V.11) suggère qu'il se produit un processus de dilution du gallium au sein de la phase  $\delta$  voyant sa fraction volumique augmenter progressivement lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ . En effet, une « homogénéisation » du gallium a lieu entre la phase  $\delta$  préalablement enrichie à 120°C et celle libre de tout atome de gallium issue de la phase  $\gamma$  du plutonium pur.



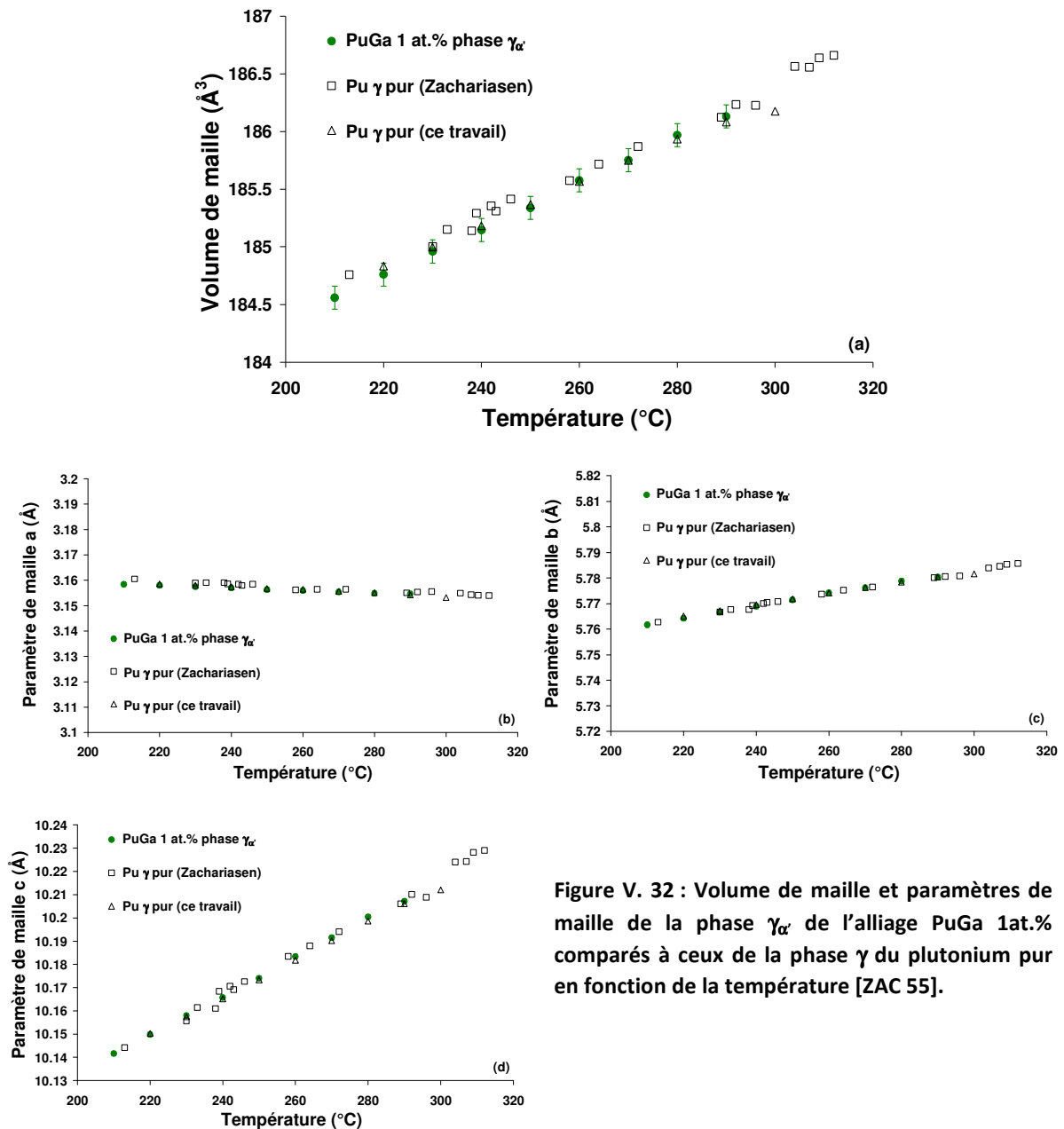


Figure V. 32 : Volume de maille et paramètres de maille de la phase  $\gamma_\alpha$  de l'alliage PuGa 1at.% comparés à ceux de la phase  $\gamma$  du plutonium pur en fonction de la température [ZAC 55].

### V.1.2. Etude de la compétition entre les processus de réversion directe et indirecte

Afin de mieux comprendre les origines de la réversion directe  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta$  et la première étape de la réversion indirecte  $\delta + \alpha' \xrightarrow{(1)} \delta_e + \beta \xrightarrow{(2)} \delta_e + \gamma$  se produisant vers 120°C, des calculs thermodynamiques et cinétiques ont été réalisés avec les logiciels Thermo-Calc et DICTRA. Une comparaison avec les résultats expérimentaux (DRX et dilatométrie) a ensuite été effectuée afin d'élucider les mécanismes complexes mis en jeu durant la réversion.

V.1.2.1. Simulation thermodynamique

V.1.2.1.1. Nature des calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques réalisés permettent la détermination de l'énergie de Gibbs pour chaque phase et la recherche de l'état minimisant l'énergie de Gibbs dans un système multiphasé, à partir de la méthode CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Le principe de cette méthode repose sur l'expression de l'énergie libre de Gibbs de chaque phase en fonction de la composition, de la température et de la pression. En pratique, CALPHAD est une méthode itérative qui consiste en l'ajustement de plusieurs paramètres décrivant l'énergie de Gibbs des phases considérées au sein d'un système afin de construire un diagramme de phase en accord avec les données expérimentales. Le logiciel Thermo-Calc utilise des bases de données thermodynamiques permettant de calculer l'énergie de Gibbs pour chaque phase et recherche l'état minimisant l'énergie dans un système multiphasé de sorte à construire le diagramme de phase du système considéré.

Les bases de données thermodynamiques utilisées dans le cadre de ces travaux, pour le plutonium pur ainsi que pour les alliages binaires PuGa, ont été publiées par Dinsdale *et al.* [DIN 91] ainsi que par Turchi *et al.* [TUR 07]. Ces bases de données ont largement prouvé leur efficacité puisqu'elles permettent une bonne restitution du diagramme de phase expérimental du système PuGa comme le montre la Figure V.13. Dans nos calculs, nous n'avons pas considéré la formation du composé Pu<sub>3</sub>Ga puisque les travaux de Timofeeva *et al.* [TIM 01] ont montré que 10<sup>4</sup> années étaient nécessaires à sa formation étant donnée la faible diffusion du gallium dans la phase δ à basses températures.

De plus, des calculs complémentaires de profil de diffusion ont été réalisés avec le logiciel DICTRA couplé au logiciel Thermocalc. Les bases de données nécessaires aux calculs des cinétiques ont notamment été publiées par Andersson *et al.* [AND 02], Engström *et al.* [ENG 94] et Borgenstam *et al.* [BOR 00]. Elles contiennent des informations sur la mobilité d'espèces au sein d'une phase. Notons que les bases de données associées à la phase δ des alliages binaires PuGa, utilisées dans le cadre de cette étude, sont déduites des affinements réalisés par Turchi *et al.* [TUR 07].

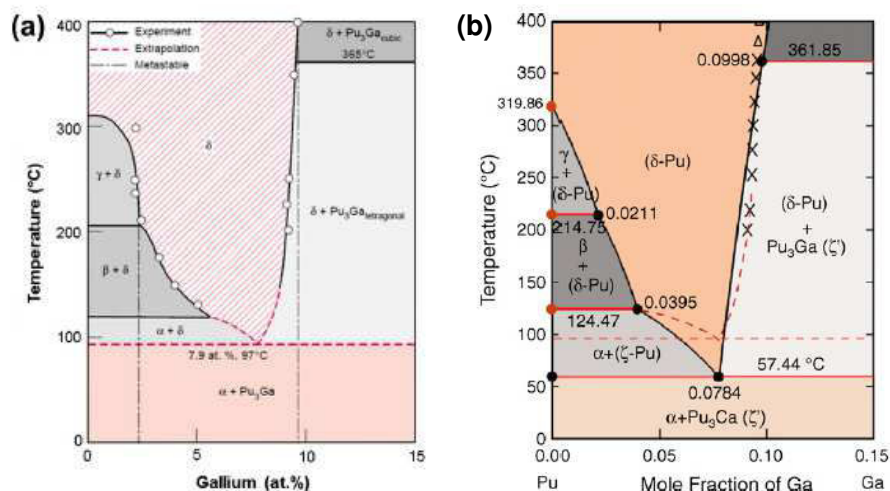


Figure V.13 : (a) Diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système PuGa obtenu par extrapolation de données expérimentales. (b) Diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système PuGa calculé à partir du logiciel Thermo-Calc et des bases de données publiées par Dinsdale *et al.* [DIN 91] et Turchi *et al.* [TUR 07].

Pour analyser plus en avant les deux mécanismes de réversion préalablement identifiés, nous avons calculé les variations d'énergie de Gibbs (molaire) des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du plutonium pur, de la phase  $\alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.%, et de la phase  $\delta$  associée à plusieurs teneurs en gallium (1 à 3at.%) en fonction de la température. Les résultats sont présentés sur la Figure V.14 et sont commentés pour chaque mécanisme de réversion.

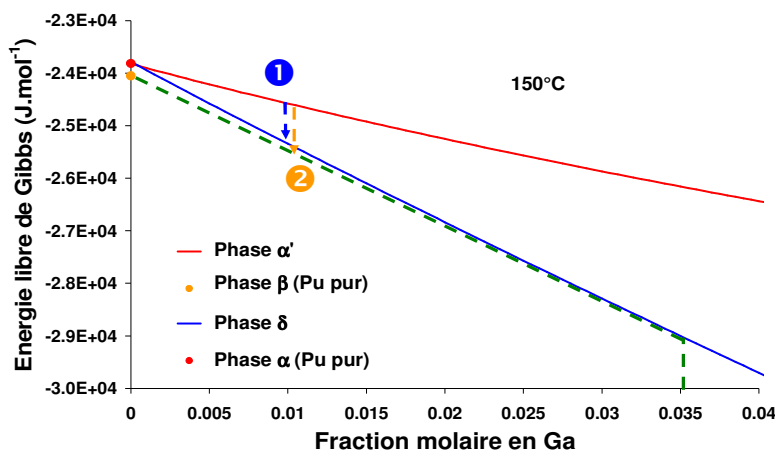
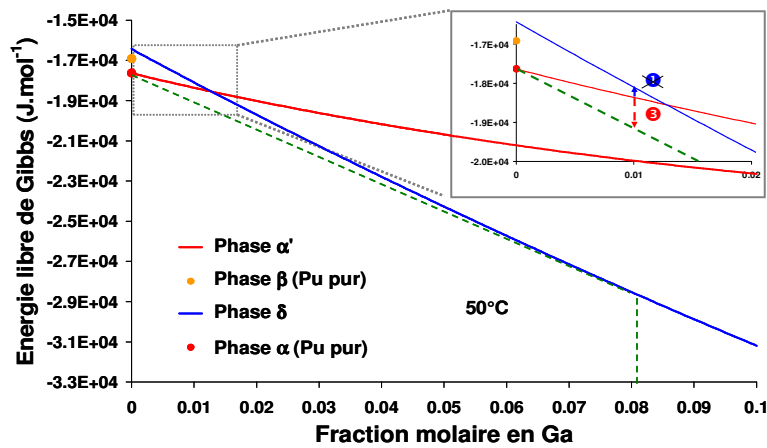
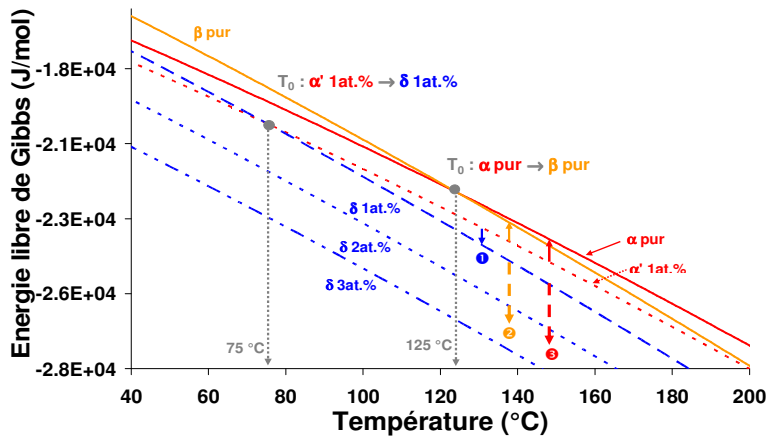


Figure V.14 :

Calculs thermodynamiques à partir de la méthode CALPHAD de la variation des énergies libres molaires de Gibbs (a) en fonction de la température des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du plutonium, de la phase  $\alpha'$  de l'alliage PuGa 1at.% et de la phase  $\delta$  associées à plusieurs teneurs en gallium (1 à 3at.%).

Les chemins notés 1, 2 et 3 illustrent schématiquement des processus de réversion énergétiquement favorables.

A titre d'exemple, les énergies de Gibbs des différentes phases ont été également calculées pour des températures fixées à 50°C (b) et 150°C (c) révélant plus naturellement l'existence des forces motrices associées à chaque chemin.

#### V.1.2.1.2. Etude thermodynamique de la réversion directe

L'étude du processus de réversion directe  $\alpha' \rightarrow \delta$  implique l'analyse en température des variations d'énergie de Gibbs de ces deux phases. La Figure V.14 montre que la température  $T_0(G_{\alpha'}=G_{\delta})$  est égale à 75°C. Pour des températures inférieures à  $T_0$ , la phase  $\alpha'$  est plus stable que la phase  $\delta_{1at. \%}$ . En raison de l'importante variation de volume entre les deux phases (~20%), induisant des champs de contraintes non négligeables dans le matériau, la transformation est systématiquement partielle et mène à un alliage biphasé  $\delta + \alpha'$ . Pour des températures supérieures à  $T_0$  et en l'absence de contrainte pouvant modifier  $T_0$ , la phase  $\delta$  devient la phase stable. Ainsi, si aucune diffusion n'intervient lors du chauffage, l'alliage binaire PuGa peut se réverser de manière directe ( $\alpha' \rightarrow \delta$ ) afin de minimiser son énergie (chemin n°1, Figure V.14). Le processus de réversion directe apparaît donc thermodynamiquement favorable pour des températures supérieures à 75°C

#### V.1.2.1.3. Etude thermodynamique de la réversion indirecte

De la même manière, l'étude du processus de réversion indirecte (et plus précisément la première étape :  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \beta$ ) nécessite l'analyse en température des énergies de Gibbs des phases du plutonium pur, de l'alliage PuGa 1at.% ainsi que de la phase  $\delta$  plus ou moins enrichie.

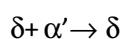
Dans le domaine de température où se produit la compétition entre réversion directe et indirecte (vers 120°C), une comparaison des énergies associées aux phases  $\alpha'$  (1at.%) et  $\beta$  du Pu pur montre que la phase  $\alpha'$  est plus stable que la phase  $\beta$  (Figure V.14). Par ailleurs tout enrichissement en gallium de la phase  $\delta$  (initialement à 1at.%), par diffusion du Ga, induit un large abaissement de son énergie de Gibbs et donc une importante stabilisation de cette phase  $\delta$ . Ainsi, la différence entre le gain d'énergie apporté par l'enrichissement de la phase  $\delta$  et le moindre coût induit par la réversion de la phase  $\alpha'$  en phase  $\beta$  justifie la possibilité d'observer une réversion indirecte (chemin n°2, Figure V.14). Il s'avère également qu'une simple migration du gallium hors de la phase  $\alpha'$ , induisant également un enrichissement de la phase  $\delta$  et provoquant l'émergence d'une phase  $\alpha$  (chemin n°3, Figure V.14) est énergétiquement favorable.

Ces résultats sont en accord avec le diagramme de phase de l'alliage binaire PuGa présenté sur la Figure V.13 puisque les régions faiblement alliées sont composées des phases  $\alpha - \beta - \gamma$  du plutonium pur ainsi que d'une phase  $\delta$  enrichie en atomes de gallium. Par exemple, les calculs thermodynamiques à l'équilibre indiquent qu'un alliage PuGa 1at.% tend à produire 74,7% de phase  $\beta$  du plutonium pur contre 25,3% de phase  $\delta$  enrichie à 3,95% de gallium lorsqu'on se place à 125°C. En conclusion, le processus de réversion indirecte est thermodynamiquement favorable, mais nécessite l'activation du processus de diffusion du gallium.

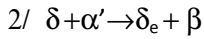
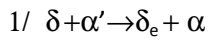
#### V.1.2.1.4. Forces motrices des deux processus de réversion

Bien que les deux modes de réversion observés expérimentalement soient thermodynamiquement favorables, leurs forces motrices chimiques respectives ne sont pas équivalentes. La Figure V.15 montre les variations des forces motrices associées à :

- une réversion directe



- une réversion indirecte impliquant soit 1) un simple enrichissement de la phase  $\delta$  menant à l'émergence de la phase  $\alpha$  du Pu pur, soit 2) un processus de diffusion du gallium conduisant à un enrichissement de la phase  $\delta$  couplé à une transition de phase menant à l'apparition de la phase  $\beta$  :



Les calculs présentés sur la Figure V.15 ont été réalisés en considérant 50% de phase  $\alpha'$  initiale pour les deux types de réversion. Dans le cadre du processus indirect, il a été également supposé que la phase  $\alpha$ , la phase  $\beta$  ou la phase  $\delta$  présente une composition similaire à celle des phases existantes à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont constituées de Pu pur et que le gallium se trouve dans la phase  $\delta$  qui est homogène en composition.

Les courbes révèlent que les processus de réversion indirecte présentent les forces motrices les plus élevées et sont ainsi thermodynamiquement plus favorables que le processus de réversion directe. Il est également intéressant de noter qu'une intersection des deux courbes de réversion indirecte est observée à 125°C, température correspondant à celle associée à la transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$  dans le plutonium pur (Figure V.14).

Pour des températures inférieures à 125°C, le processus indirect impliquant simplement l'enrichissement de la phase  $\delta$  en gallium et l'appauvrissement de la phase  $\alpha'$  pour former de la phase  $\alpha$  constituée seulement d'atomes de Pu est thermodynamiquement le plus favorable. Pour des températures supérieures, c'est la réaction  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \beta$  qui présente la force motrice la plus élevée. Le processus de réversion directe n'est, quant à lui, thermodynamiquement possible qu'à des températures supérieures à  $T_0=75^\circ\text{C}$  mais reste énergétiquement moins favorable que les processus de réversion indirecte qui impliquent la diffusion du gallium. Il apparaît cependant que les écarts d'énergie restent relativement faibles.

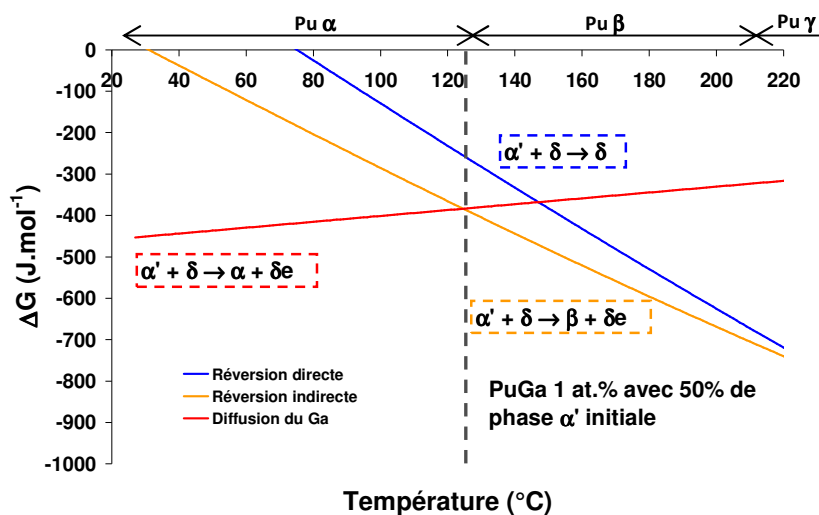


Figure V.15: Forces motrices chimiques des processus de réversion directe et indirecte en fonction de la température. Le calcul a été réalisé avec une fraction de phase  $\alpha'$  initiale de 50%. La ligne verticale en pointillés à 125°C représente la température de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  du plutonium pur.

En résumé, les simulations thermodynamiques ont montré que si deux mécanismes de réversion de la martensite  $\alpha'$  au chauffage, directe ou indirecte, sont énergétiquement possibles, le processus de réversion indirecte (composé de deux chemins) s'est révélé avoir la force motrice la plus élevée. Cependant, il nécessite que la température soit suffisamment élevée pour activer le processus de diffusion du gallium. Il est apparu également qu'aux températures supérieures à 125°C la différence entre les forces motrices de réversion directe et indirecte reste minimale (Figure V.15), autorisant ainsi l'existence conjointe de ces deux mécanismes.

### V.1.2.2. Etude expérimentale de la compétition entre la réversion directe et indirecte

#### V.1.2.2.1. Protocole expérimental appliqué

A la suite de l'analyse thermodynamique des différents chemins de réversion, une identification des facteurs contrôlant la compétition entre les modes de réversion mis en jeu a été réalisée. Pour ce faire, une succession d'enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X a été acquise lors de maintiens isothermes réalisés dans le domaine de température où se produit cette compétition. Différentes étapes de traitement ont été appliquées à deux échantillons. La première étape (étape (2) sur la Figure V.16) a consisté à tremper l'échantillon à basses températures de sorte à former la phase martensitique  $\alpha'$ . Les échantillons ont ensuite été chauffés à 110°C pendant deux heures avant d'être refroidis et maintenus à température ambiante (étape (3) sur la Figure V.16). Comme démontré précédemment, ce traitement thermique permet la relaxation des contraintes induites dans la phase  $\delta$  lors de la transformation martensitique. Finalement, pour la dernière étape de traitement, nous avons considéré deux cas afin de comprendre le mécanisme de réversion indirecte. Les traitements thermiques appliqués sont schématisés sur la Figure V.16.

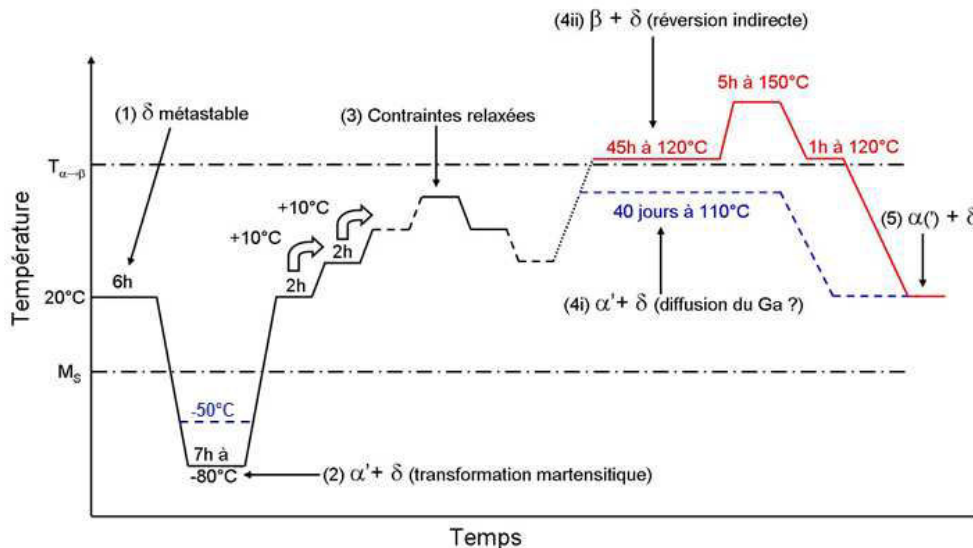


Figure V.16 : Traitements thermiques appliqués au système PuGa 1 at.% et couplés aux analyses DRX *In Situ*.

Pour le premier cas, l'échantillon biphasé (38%  $\delta$ + 62%  $\alpha'$ ) à la suite d'une trempe à -50°C subit un premier maintien à 100°C permettant de relaxer les contraintes, puis un deuxième maintien a été réalisé pendant 40 jours à 110°C, température légèrement inférieure à la température de transformation  $\alpha' \rightarrow \beta$ . Au cours de ce maintien, des analyses par diffraction des rayons X *In Situ* ont été réalisées en continu. L'objectif de cette étude a été de vérifier si un mécanisme de diffusion du

gallium existe entre les phases  $\delta$  et  $\alpha'$  à des températures inférieures à celle de la réversion indirecte à 120°C.

Pour le second cas, l'échantillon préalablement trempé à -80°C, est constitué de 75% de phase  $\alpha'$ . Après le traitement thermique de relaxation des contraintes, plusieurs maintiens ont été réalisés :

- un 1<sup>er</sup> maintien de 45 heures à 120°C visant à étudier précisément le mécanisme de réversion indirecte de la phase  $\alpha'$  ;
- un 2<sup>nd</sup> maintien de 5 heures à 150°C menant à une réversion complète de la martensite  $\alpha'$  restante ;
- un dernier maintien de 1 heure à 120°C permettant une comparaison des paramètres de maille de la phase  $\delta$  à 120°C (avant/après réversion).

#### V.1.2.2.2. Etude à 110°C

Durant le maintien à 110°C, un mélange  $\delta + \alpha'$  présentant des fractions de phases constantes durant l'isotherme (38%  $\delta$  et 62%  $\alpha'$ ) est conservé. Le paramètre de maille de la phase  $\delta$  ainsi que le volume de maille de la phase  $\alpha'$  ont été obtenus par les affinements Rietveld des diagrammes de diffraction enregistrés à 110°C (Figure V.17). Les résultats montrent une légère diminution du volume de maille de la phase  $\alpha'$  de 327,4 Å<sup>3</sup> à 326,7 Å<sup>3</sup>.

Cette variation pourrait ainsi être associée à une diminution de la teneur en gallium. En effet, si la valeur de 327,4 Å<sup>3</sup> correspond au volume de maille de la phase  $\alpha'$ , la valeur de 326,7 Å<sup>3</sup> pourrait être associée à une phase  $\alpha_{0,75at\%}$ . Rappelons que, en l'absence de contraintes, la diminution du volume de maille de la phase  $\alpha'$  est directement liée à une diminution de la teneur en gallium [HEC 04A] et inversement pour la phase  $\delta$  [ELL 64]. Les résultats ont également révélé que le paramètre de maille de la phase  $\delta$  restait sensiblement constant durant le maintien isotherme, supposant aucune modification de la teneur en gallium. De plus, puisqu'il apparaît que les taux de phases initialement à 38%  $\delta$  et 62%  $\alpha'$  sont, de la même manière, restés constants, la légère diminution du volume de maille de la phase  $\alpha'$  ne peut pas être liée à une diffusion du gallium au sein de la phase  $\delta$ . Une réorganisation interne de la structure cristalline de la phase  $\alpha'$  pourrait en l'occurrence être à l'origine de ce phénomène. Ce point sera discuté plus précisément au paragraphe §V.1.3.2.

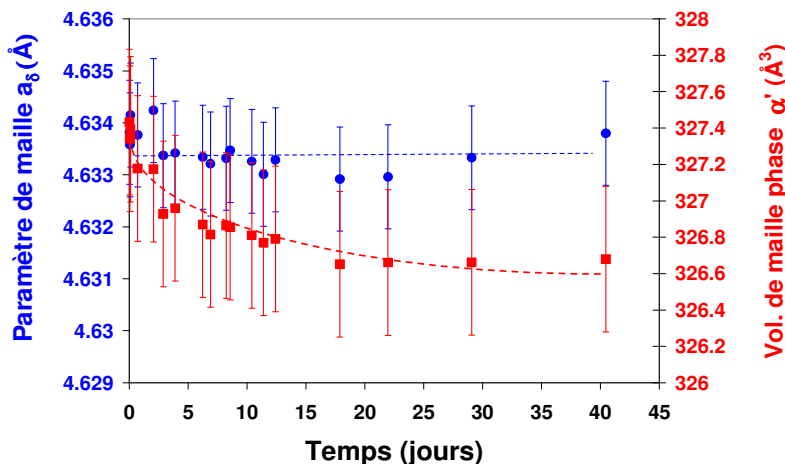


Figure V.33 : Paramètre de maille de la phase  $\delta$  et volume de maille de la phase  $\alpha'$  obtenus à partir d'analyses de diffraction des rayons X *In Situ* à 110°C.

V.1.2.2.3. Etude à 120°C (sensiblement équivalente à la température théorique de réversion indirecte)

En ce qui concerne le maintien isotherme à 120°C, l'étude des fractions de phases a mis en évidence la formation de la phase de type  $\beta$  et une évolution continue des taux de phases au cours du maintien (Figure V.18) révélant le caractère isotherme du processus de réversion à cette température. Le taux de phase  $\delta$  augmente légèrement alors que le taux de phase  $\alpha'$  disparaît et que le taux de phase de type  $\beta$  initialement absente apparaît progressivement jusqu'à atteindre une valeur proche taux initial de phase  $\alpha'$ . La contribution de la réversion indirecte peut être évaluée à 95%, ce qui est en accord avec les simulations précédentes puisque ce mode de réversion présente la force motrice la plus élevée. La légère augmentation du taux de phase  $\delta$  durant le maintien isotherme correspond ainsi à 5% de réversion directe.

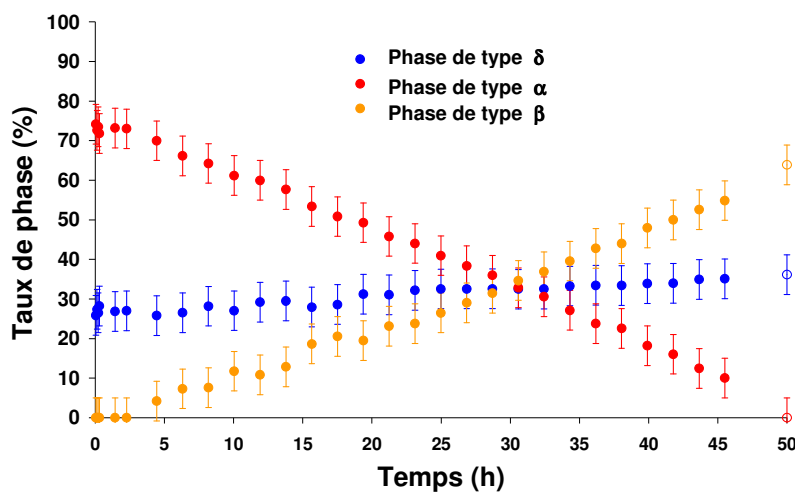


Figure V.18 : Evolution des taux de phases de types  $\delta$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  durant le maintien isotherme à 120°C. Les trois dernières valeurs à 50 heures sont issues d'un enregistrement à 120°C faisant suite à un maintien isotherme à 150°C permettant une réversion totale de la phase  $\alpha'$ .

Afin d'analyser plus en avant les mécanismes de réversion indirecte, une analyse structurale (paramètres et volume de maille) des phases en présence a été réalisée. Les résultats sont présentés sur la Figure V.19.

Durant les 20 premières heures de maintien isotherme, les paramètres structuraux des différentes phases restent constants alors qu'une évolution conséquente des taux de phases est observée. Il apparaît notamment que la phase de structure  $\beta$ , issue de la phase  $\alpha'$ , présente un volume de maille étonnamment élevé de 758,5 Å.

Au-delà de ces vingt heures de maintien, la Figure V.19a montre que le paramètre de maille de la phase  $\delta$  diminue jusqu'à atteindre la valeur de 4,622 Å, correspondant au paramètre  $\delta$  pour une teneur en gallium finale proche de 2,5at.% à 120°C. Ces observations confirment ainsi l'enrichissement en gallium de la phase  $\delta$  lors de la réversion indirecte. En ce qui concerne la phase  $\alpha'$ , une diminution de son volume de maille d'environ 3 Å<sup>3</sup> est observée en parallèle (Figure V.19b). Cette variation est directement liée à la diminution progressive de la teneur en gallium dans cette phase. Ces observations supposent ainsi que parallèlement à la réversion de la phase  $\alpha'$ , la fraction de phase  $\alpha'$  encore restante s'appauvrit en gallium. Ceci est en accord avec les simulations présentées sur la Figure V.15 puisqu'à 120°C, même si les forces motrices sont très proches, la réversion  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \alpha$  est très légèrement plus favorable que  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \beta$ . Le comportement de la phase  $\beta$  (Figure V.19c) présente également une diminution progressive de son volume de maille de 758,5 Å<sup>3</sup> jusqu'à la valeur d'environ 756 Å<sup>3</sup> caractéristique de celui du plutonium pur. En émettant



l'hypothèse que le volume de maille de la phase  $\beta$  diminue avec l'abaissement de la teneur en gallium, comme ce qui est le cas pour la phase  $\alpha$ , la variation de  $2 \text{ \AA}^3$  observée pourrait être liée à la présence d'une phase  $\beta'$  contenant 1 at.% de gallium en début de maintien isotherme. Etant donné qu'en fin de maintien seule la phase  $\beta$  du plutonium pur subsiste, il s'avère que la phase  $\beta'$  observée n'est que transitoire et que le gallium en est rejetée au cours de l'isotherme.

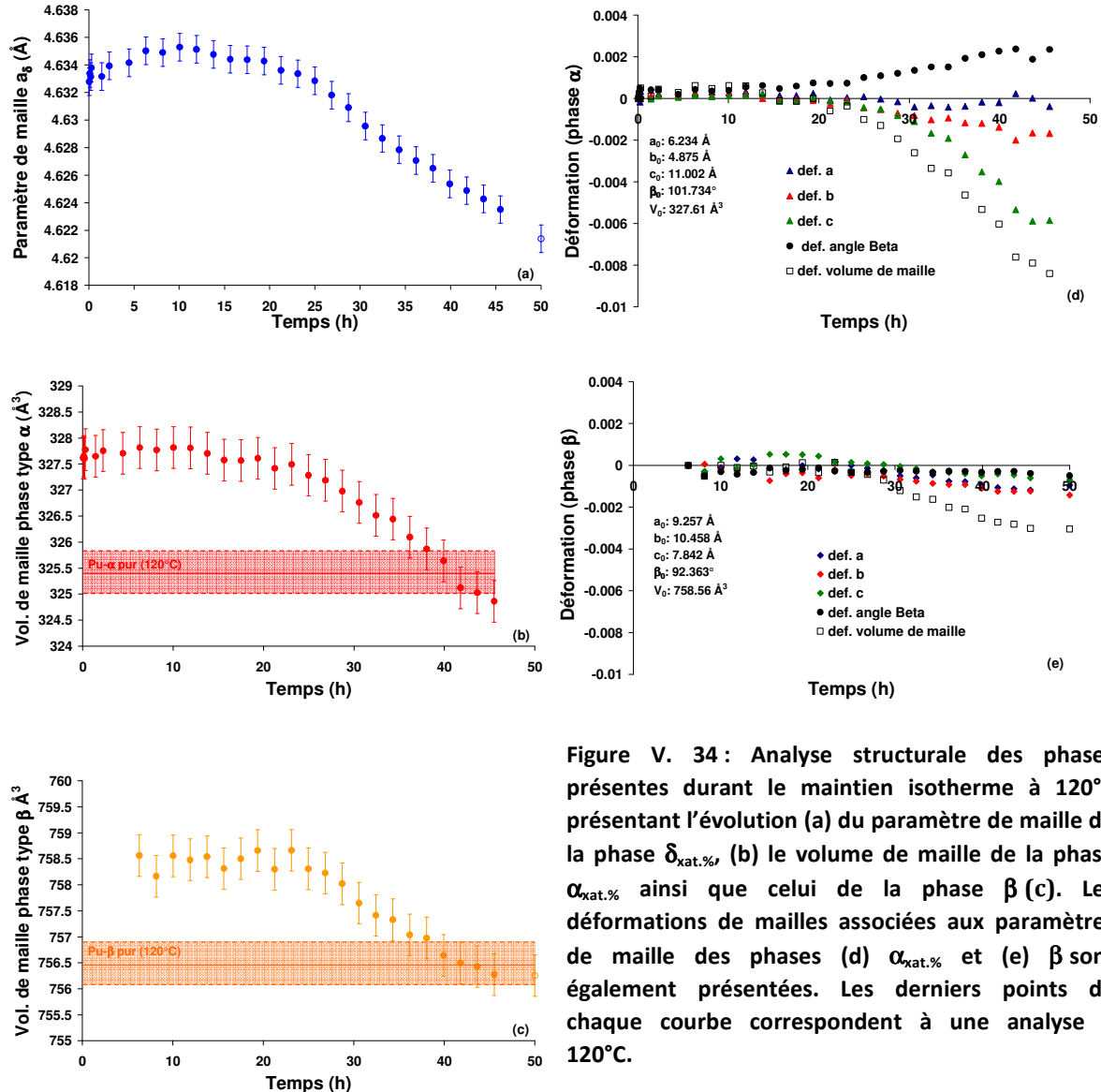


Figure V. 34 : Analyse structurale des phases présentes durant le maintien isotherme à 120°C présentant l'évolution (a) du paramètre de maille de la phase  $\delta_{\text{nat.}\%}$ , (b) le volume de maille de la phase  $\alpha_{\text{nat.}\%}$  ainsi que celui de la phase  $\beta$  (c). Les déformations de mailles associées aux paramètres de maille des phases (d)  $\alpha_{\text{nat.}\%}$  et (e)  $\beta$  sont également présentées. Les derniers points de chaque courbe correspondent à une analyse à 120°C.

Notons qu'il n'est pas possible de confirmer la présence d'une phase  $\beta'$  transitoire contenant 1 at.% de gallium via l'analyse de son volume de maille étant donnée qu'aucune référence liant le volume de maille de cette phase  $\beta$  à la teneur en gallium n'existe.

Un autre moyen a donc été employé pour valider cette hypothèse. Il consiste à réaliser un bilan de la teneur en Ga dans les différentes phases présentes. L'objectif est de montrer que ce bilan n'est cohérent qu'à la condition de la présence d'une phase  $\beta$  présentant une concentration en Ga variant de 1 at.%, pour un volume de maille de  $758,5 \text{ \AA}^3$ , jusqu'à 0 at.%, pour un volume de maille de  $756 \text{ \AA}^3$ . Ce calcul de la distribution des atomes de Ga dans le système a été réalisé à partir des fractions de phases déterminées expérimentalement (Figure V.18) et des concentrations en gallium qui ont été déduites des volumes de maille des différentes phases présentes (Figure V.19).

Les résultats présentés sur la Figure V.20 montrent que la répartition totale en Ga est toujours égale à  $100 \pm 10\%$ . Ils confirment ainsi l'hypothèse que le volume de maille de  $758,5 \text{ \AA}^3$  peut être associée à la présence d'une phase  $\beta'$  transitoire présentant une concentration de 1 at.% de gallium. Notons que les 10% d'erreurs sur le taux de gallium correspondent à l'incertitude liée au taux de phase déterminé par DRX.

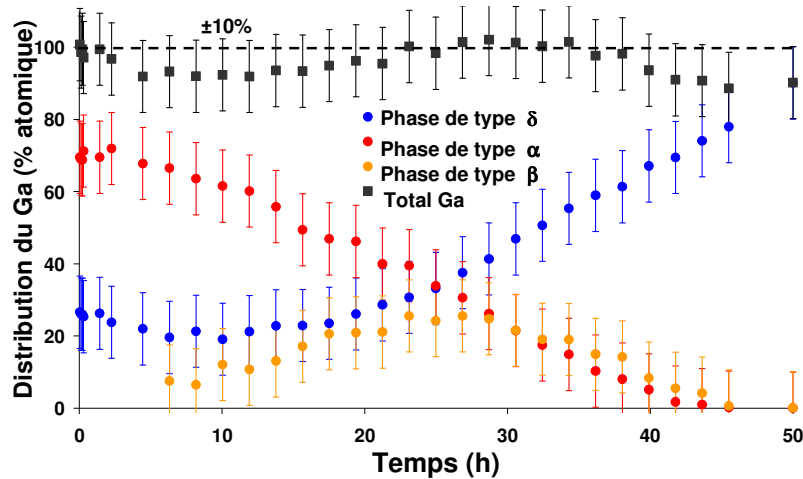


Figure V.20: Contribution des différentes phases à la distribution totale du Ga durant le traitement isotherme à 120°C.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que même si, contrairement à la phase  $\delta$ , les phases  $\alpha'$  et  $\beta'$  présentent une diminution de leur volume de maille avec la perte de gallium, leurs structures cristallographiques ne sont pas affectées de la même manière (Figure V.19d et Figure V.19e). En effet, alors que les paramètres de maille de la phase  $\beta'$  diminuent de manière relativement équivalente, les paramètres structuraux de la phase  $\alpha'$  présentent des déformations anisotropes au cours du maintien. Il apparaît en effet que l'appauvrissement en gallium de la phase  $\alpha'$  mène à une contraction beaucoup plus importante de l'axe c en comparaison des axes a et b.

Le tableau V.3 présente un résumé des mécanismes de réversion identifiés durant ce maintien isotherme à 120°C. Alors que le mécanisme de réversion directe (très limité < 5 %) est observé durant tout le maintien isotherme, les mécanismes de réversion indirecte se sont révélés plus complexes. En effet, le processus de diffusion du gallium semble opérer soit à partir d'une phase  $\beta'$  transitoire soit directement à partir de la phase  $\alpha'$ .

Notons que ces deux processus de réversion indirecte peuvent opérer en simultanée. La compétition entre les deux pourrait donc être liée à la capacité du gallium à diffuser dans les phases  $\alpha'$  et  $\beta'$ , mais malheureusement, aucun coefficient de diffusion associé à ces phases n'est à ce jour disponible dans la littérature.

	<u>Réversion directe:</u>
	$\delta + \alpha' \rightarrow \delta$
<b>Mécanismes identifiés</b>	<u>Réversion indirecte:</u>
	$\delta + \alpha' \rightarrow \delta + \beta' \rightarrow \delta_c + \beta$
	$\delta + \alpha' \rightarrow \delta_c + \alpha \rightarrow \delta_c + \beta$

Tableau V.3 : Mécanismes de réversion identifiés durant le maintien isotherme à 120°C.

V.1.2.3. Identification des facteurs influençant la compétition entre réversion directe et indirecte

A travers l'ensemble de ces travaux, le facteur s'étant révélé majeur au sein de la compétition existante entre les processus de réversion directe et indirecte est la dépendance temporelle liée à la capacité de diffusion du gallium au sein des phases.

Néanmoins, l'existence d'une diffusion du gallium repose uniquement sur une observation indirecte puisqu'elle a été déduite des variations de volume de maille de chacune des phases présentes. Afin de conforter l'idée que la migration du gallium est bien opérante au cours des mécanismes de changement de phase observés via une observation expérimentale directe, des analyses chimiques par microsonde de Castaing ont été réalisées sur deux échantillons différents ; le premier étant un échantillon monophasé  $\delta$  et le second un échantillon biphasé  $\delta + \alpha'$  ayant subi plusieurs traitements thermiques successifs : une transformation martensitique à basse température, puis une première étape de réversion  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \beta$  via un recuit à 150°C et un retour à la température ambiante. Comme attendu, la distribution du gallium est étroitement centrée autour de 1 at.% pour l'échantillon monophasé  $\delta$  (Figure V.21). L'échantillon ayant subi un traitement de réversion semble au contraire présenter un profil plus étendu prouvant expérimentalement l'existence d'un processus de diffusion du Ga. Les zones peu concentrées en Ga sont associées à la phase  $\alpha$  tandis que les zones plus concentrées sont associées à la phase  $\delta$ . Il faut souligner que la poire d'interaction pour l'analyse par microsonde est de 1  $\mu\text{m}^3$  environ, ce volume est relativement important au regard de la taille des lattes de martensite et des domaines de phase  $\delta$  restant. L'analyse prend donc toujours en compte un mélange  $\alpha/\alpha' + \delta$ .

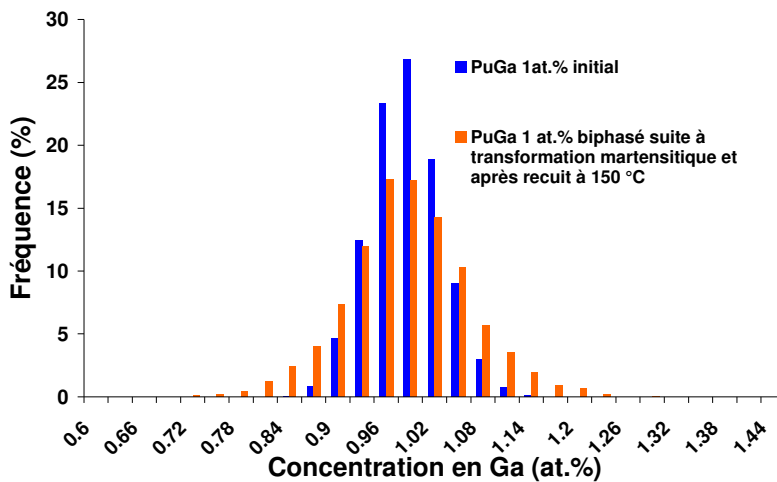


Figure V.21 : Distribution de la concentration en Ga obtenue par microsonde de Castaing sur un échantillon monophasé  $\delta$  et un échantillon biphasé  $\delta + \alpha'$  après réversion indirecte à 120°C.

V.1.2.4. Influence de la vitesse de chauffe

Le comportement au cours de la transformation au chauffage a également été étudié par dilatométrie pour des vitesses différentes de montée en température : 0,01°C/min, 1°C/min et 10°C/min. Les résultats présentés sur la Figure V.22a révèlent des comportements dimensionnels variant considérablement avec la vitesse de chauffage appliquée. Alors que l'augmentation de la vitesse de chauffage engendre une augmentation de l'amplitude des sauts de dilatation à 120°C, elle induit au contraire une diminution de ceux-ci à 210°C et 290°C. Nous avons précédemment montré

au paragraphe § V.1.1.1.2. que l'amplitude de déformation est directement liée au taux de phase  $\beta$  et  $\delta$  formé. Ainsi, ces observations montrent clairement qu'une vitesse de chauffage rapide favorise le mode de réversion directe. En effet, à partir de ces courbes (Figure V.22a), nous déterminons que la réversion par transformation directe est de 7% à 0,01°C/min alors qu'elle est de 63% à 10°C/min (Figure V.22b). Ce résultat s'explique par le fait que les montées en température sont suffisamment rapides pour apporter au système le gain d'énergie nécessaire à sa réversion directe sans laisser suffisamment de temps au gallium pour diffuser. En effet, l'accroissement rapide de la température induit une augmentation tout aussi rapide des forces motrices de réversion directe et indirecte. Cependant, étant donnée la vitesse de diffusion très lente du gallium (nécessaire au processus de réversion indirecte), le système se réverse plus facilement par le mode direct. Ces résultats soulignent donc l'importance de la diffusion du gallium dans l'alliage sur le ratio réversion directe/indirecte.

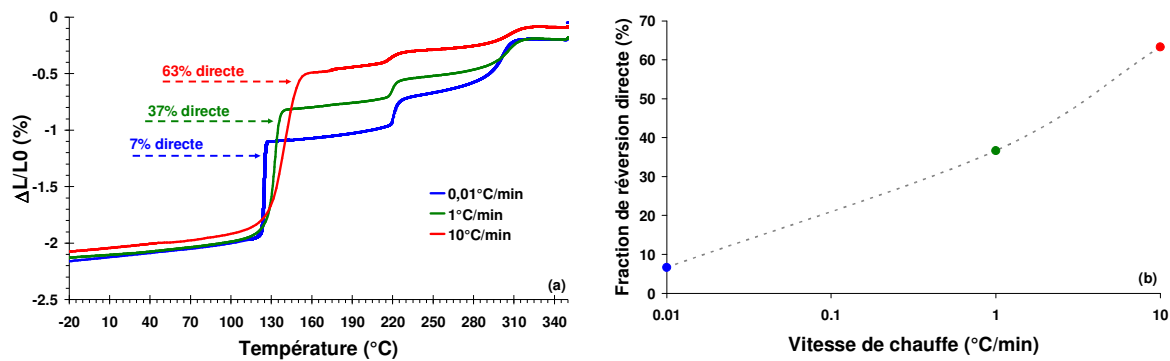


Figure V.22: (a) Réversion suivie par dilatométrie en fonction de la vitesse de chauffe. (b) Fraction de réversion directe obtenue en fonction de la vitesse de chauffe.

#### V.1.2.5. Influence de la fraction de phase $\alpha'$ initiale

La diffusion du gallium n'est pas le seul paramètre à influencer les modes de réversion mis en jeu. En effet, à l'équilibre thermodynamique (Figure V.13), le système tend vers un état stable particulier. Par exemple, à 125°C, le système sera idéalement composé de 75 % de  $\beta$  (Pu pur) et 25 % de  $\delta$  présentant une composition en gallium de 3,95 at.%.

Nous nous sommes interrogés sur l'impact de la fraction de phase initiale  $\alpha'$  sur les mécanismes de réversion sachant que la phase  $\alpha'$  formée constitue le réservoir d'atomes de gallium pouvant diffuser partiellement au cours du processus de réversion indirecte.

Afin de répondre à cette question, les forces motrices de transformation, rappelées ci-dessous, ont été calculées à 125°C pour les transformations directes et indirectes en fonction du taux initial de phase  $\alpha'$  :

$$\Delta G_{direct} = G_{\delta} - (xG_{\alpha'} + (1-x)G_{\delta})$$

$$\Delta G_{indirect} = xG_{\beta} + (1-x)G_{\delta\epsilon} - (xG_{\alpha'} + (1-x)G_{\delta})$$

avec  $x$  la fraction de phase  $\alpha'_{1at.}\%$  initiale.

Dans le cadre de ces simulations, la diffusion est considérée comme nulle dans le cas d'une réversion directe et infinie dans le cas d'une réversion indirecte. Cette méthode permet de séparer l'influence de la diffusion du Ga du taux de phase  $\alpha'$  initiale sur le mode de réversion. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.23.

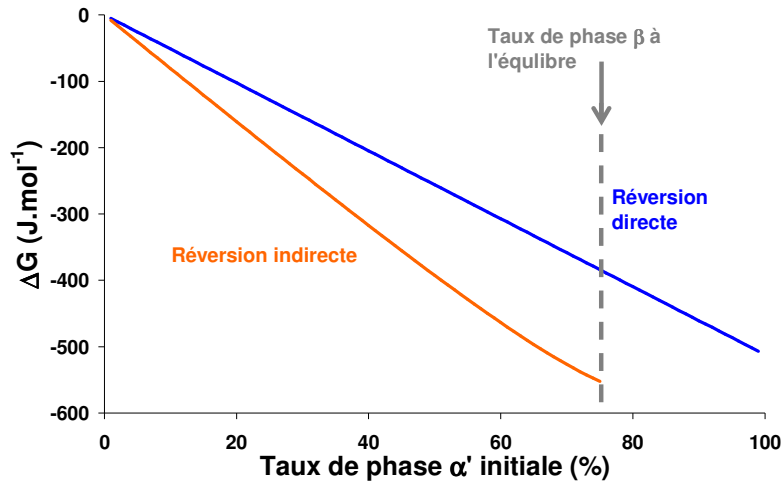


Figure V.23 : Evolution des forces motrices pour la réversion directe ( $\alpha' + \delta \rightarrow \delta$ ) et indirecte ( $\alpha' + \delta \rightarrow \beta + \delta_e$ ) en fonction de la fraction de phase  $\alpha'$  initiale à 125°C.

Les résultats montrent que les forces motrices associées aux deux différents modes de réversion sont négatives et mènent, par conséquent, à la réversion de la martensite  $\alpha'$ . Il faut également souligner que les deux mécanismes présentent des forces motrices très proches puisqu'une différence maximale de 170 J.mol<sup>-1</sup> est observée. Néanmoins, le gain d'énergie apporté par le mode de réversion indirecte est toujours supérieur. Les simulations révèlent également qu'il est d'autant plus important que le taux de phase  $\alpha'$  initiale est élevé. Cependant, au-delà de 75% de phase  $\alpha'$ , le processus de réversion indirecte mènerait à un enrichissement en gallium de la phase  $\delta$  supérieur à 3,95 at.%, ce qui correspond à une composition supérieure à la solubilité maximale de ce soluté au sein de la phase  $\delta$  en équilibre avec la phase  $\beta$ . Ainsi, si la fraction de phase  $\alpha'$  initiale est supérieure à 75 %, le système n'a pas d'autres moyens que de minimiser son énergie de Gibbs via la réversion directe pour ne pas franchir cette limite de solubilité.

## V.2. Discussion

Comme mentionné dans le Chapitre I, le diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique des alliages binaires PuGa montre que, lorsqu'il est refroidi jusqu'à température ambiante, l'alliage PuGa 1at.% monophasé  $\delta$  se transforme progressivement en :

- un mélange  $\gamma$  (Pu pur) +  $\delta$  enrichie en gallium entre 275°C et 215°C
- un mélange  $\beta$  (Pu pur) +  $\delta$  enrichie en gallium entre 215°C et 125°C
- un mélange  $\alpha$  (Pu pur) +  $\delta$  enrichie en gallium entre 125°C et 57°C

Pour des températures inférieures à 57°C, la phase  $\delta$  enrichie restante subit une décomposition eutectoïde  $\delta_e \rightarrow \alpha + \text{Pu}_3\text{Ga}$ . Rappelons que cette dernière étape est possible à l'équilibre

thermodynamique et peu observée en raison de la faible diffusion du gallium dans la phase  $\delta$ . Une période d'environ 10 000 ans a été estimée nécessaire à une décomposition eutectoïde complète. L'ensemble des études expérimentales réalisées en température a montré que la phase  $\delta$  stabilisée avec une concentration de 1at.% en gallium pouvait en réalité être retenue jusqu'à  $-20^{\circ}\text{C}$  où une première et unique transformation est observée. Ce changement de phase consiste en la transformation martensitique de la phase  $\delta_{(1\text{at.}\%)}$  vers la phase  $\alpha'_{(1\text{at.}\%)}$ .

Cependant, lors de la remontée en température, l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  se réverse progressivement en diverses structures cristallographiques dont la nature et le taux de phase dépendent considérablement du type de traitement thermique appliqué (vitesse de chauffage, température...). En effet, les analyses dilatométriques, analysant le comportement dimensionnel macroscopique de l'alliage (Figure V.1), couplées à des analyses de diffractions des rayons X, analysant le comportement microscopique de l'alliage (Figure V.2 à Figure V.12), ont clairement mis en évidence deux processus majeurs de réversion de la martensite  $\alpha'$  opérant en simultanée : un processus direct et un processus indirect.

Notons que le processus de réversion indirecte a suscité une attention particulière visant à identifier la nature et l'origine des différents mécanismes mis en jeu. En effet, alors que le processus de réversion directe consiste en une unique transformation cristallographique  $\alpha' \rightarrow \delta$  sans changement de composition, le processus de réversion indirecte implique des mécanismes de transformation plus complexes.

### V.2.1. Etude générale du processus de réversion indirecte

Les observations expérimentales relatives au processus global de réversion indirecte ont permis l'identification des étapes suivantes :

- i. L'alliage initialement biphasé  $\delta_{(1\text{at.}\%)} + \alpha'_{(1\text{at.}\%)}$  subit une première transition cristallographique  $\alpha'_{(1\text{at.}\%)} \rightarrow \beta_{\alpha'}$  entre  $120^{\circ}\text{C}$  et  $130^{\circ}\text{C}$  associée à une chute brutale du paramètre de maille de la phase  $\delta$  de  $4,633 \text{ \AA}$  à  $4,624 \text{ \AA}$  (Figure V.8). En accord avec la littérature, cette diminution de paramètre de maille met clairement en évidence un enrichissement de la phase  $\delta$  en gallium et justifie le fait que la phase  $\beta_{\alpha'}$  apparue se trouve être la phase  $\beta$  du plutonium pur (Figure V.10).
- ii. L'alliage biphasé  $\delta_{e(x>1\text{at.}\%)} + \beta$  subit ensuite, vers  $210^{\circ}\text{C}$ , une simple réversion  $\beta \rightarrow \gamma$  correspondant à la transformation allotropique  $\beta/\gamma$  du plutonium pur et n'impliquant aucune variation de composition chimique. En effet, aucun processus de diffusion du gallium n'est opérant sur cette plage de température puisque le paramètre de maille de la phase  $\delta$  reste constant (Figure V.11). Cette étape mène ainsi à un alliage biphasé  $\delta_{e(x>1\text{at.}\%)} + \gamma$ .
- iii. Une réversion graduelle de la phase  $\gamma$  constituée de plutonium pur en une phase  $\delta$  a finalement été observée et s'est terminée vers  $290^{\circ}\text{C}$ . Au cours de la montée en température, l'augmentation progressive du paramètre de maille de la phase  $\delta$  (Figure V.11) révèle l'activation d'un processus de dilution du gallium qui a permis de retrouver en fin de réversion un alliage PuGa présentant à nouveau une concentration de 1at.% et monophasé  $\delta$ .

Afin d'interpréter ces différentes transformations de phase ainsi que les mécanismes de diffusion du gallium associés, les données expérimentales (taux de phases et teneur en gallium de la phase  $\delta$ ) ont été comparées à plusieurs calculs thermodynamiques. L'évolution des taux de phases ainsi que de la teneur en gallium de la phase  $\delta$  en fonction de la température sont respectivement présentés sur les Figure V.24a et b. Les taux de phases sont directement issus des caractérisations par DRX. Les variations de la teneur en gallium ont été déterminées à partir des différences de paramètres de maille entre l'alliage monophasé  $\delta$  et l'alliage biphasé  $\delta_e + \beta$  puis  $\delta_e + \gamma$  en fonction de la température afin de prendre en compte les légères dilatations thermiques associées à la variation de température. Les résultats, entre 130°C et 210°C, montrent que les taux de phase  $\beta$  résultant de la réversion indirecte ainsi que la composition moyenne en gallium de la phase  $\delta$  sont inférieurs aux valeurs à l'équilibre thermodynamique. Pour atteindre l'équilibre, le système devrait d'une part augmenter le taux de phase  $\beta$  (constitué de Pu pur) et d'autre part augmenter la composition en gallium de la phase  $\delta$  restante. Cependant, dans la plage de température étudiée, la diffusion du gallium au sein de la phase  $\delta$  reste limitée, d'où l'absence d'une augmentation du taux de phase  $\beta$  et de la teneur en gallium dans la phase  $\delta$ .

Entre 210°C et 290°C, la diminution progressive du taux de phase  $\gamma$  observée expérimentalement s'accompagne d'un abaissement de la teneur en gallium de la phase  $\delta$  jusqu'à 1at.%. La comparaison de ces résultats expérimentaux avec les calculs thermodynamiques montre qu'en dépit d'un léger écart, une tendance similaire est observée entre les données expérimentales et calculées, confirmant ainsi une minimisation de l'énergie de Gibbs du système par l'ajustement des taux de phases et de la teneur en gallium de chacune des phases présentes. Le rapprochement de l'équilibre thermodynamique peut s'expliquer par une activation thermique progressive du processus de diffusion du gallium.

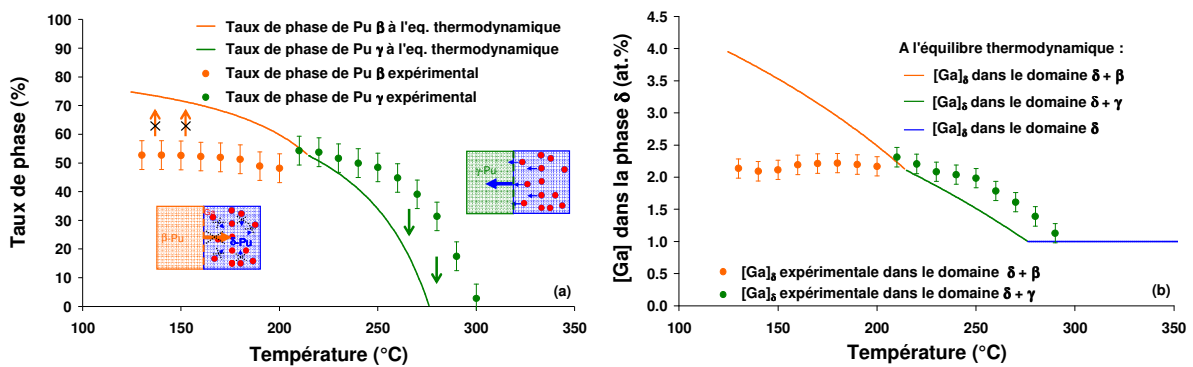


Figure V.24 : (a) Evolution théorique et expérimentale des taux de phases  $\beta$  et  $\gamma$  ainsi que de (b) la teneur en gallium de la phase  $\delta$  en fonction de la température.

### V.2.2. Etude de la compétition entre les processus de réversion directe et indirecte

Lors de l'étude globale de la réversion, le processus de diffusion du gallium s'est révélé être un facteur primordial au sein du mécanisme de réversion indirecte.

A 110°C, les calculs thermodynamiques indiquent que le mécanisme de réversion indirecte  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \alpha$  a la force motrice la plus élevée (Figure V.15). Cependant, les observations expérimentales n'ont pas mené à la même conclusion. En effet, alors qu'une diminution du volume de maille de la phase  $\alpha'$  a été observée durant le maintien isotherme, le paramètre de maille de la phase  $\delta$  est resté invariant. Ceci suggère que la diffusion du gallium de la phase  $\alpha'$  vers la phase  $\delta$  est

nulle ou négligeable. Cependant, l'hypothèse d'une diffusion du gallium à courte distance (intra maille) est envisageable, ce qui justifierait la variation volumique de la phase  $\alpha'$ . En effet, Sadigh *et al.* [SAD 05] ont révélé l'existence d'une importante variation de taille entre les différents atomes de plutonium dans la phase  $\alpha$  avec un écart d'environ 20% entre les atomes de plutonium positionnés dans les sites 1 et 8 de la maille monoclinique (Figure V.25a). En parallèle, les auteurs ont également montré par DFT que cette hétérogénéité géométrique provoquait une forte dispersion énergétique des électrons 5f, les électrons du plutonium en site n°1 ayant une énergie beaucoup plus basse que ceux du site n°8 (les plus hauts en énergie, donc les moins liés). Par conséquent, il est plus favorable d'un point de vue énergétique de substituer un atome de plutonium par un atome de gallium au niveau du site n°8 par rapport aux autres sites de la structure  $\alpha$  (Figure V.25b). En d'autres termes, une distribution ordonnée des atomes de gallium au niveau du site n°8 est plus favorable qu'une distribution aléatoire. Les atomes de gallium ont donc une forte tendance à s'ordonner dans la phase  $\alpha'$  par le biais de sauts intra-maille. Enfin, Sadigh et Wolfer ont calculé que le volume des atomes de gallium diminuait de 30 Å<sup>3</sup> à 20 Å<sup>3</sup> lorsque ceux-ci s'ordonnaient ainsi (Figure V.25c). L'hypothèse de sauts intra-maille des atomes de gallium dans la structure  $\alpha'$  est également supportée par des expériences EXAFS menées par Nelson *et al.* [NEL 03]. Dans la phase  $\delta$ , les liaisons Ga-Pu sont similaires ou légèrement plus fortes que les liaisons Pu-Pu. A l'inverse, la liaison Ga-Pu dans la structure  $\alpha'$  est environ 30% plus faible que la liaison Pu-Pu. Nelson *et al.* concluent donc que les atomes de Ga peuvent diffuser à l'extérieur de la phase  $\alpha'$  ou s'ordonner à l'intérieur de celle-ci.

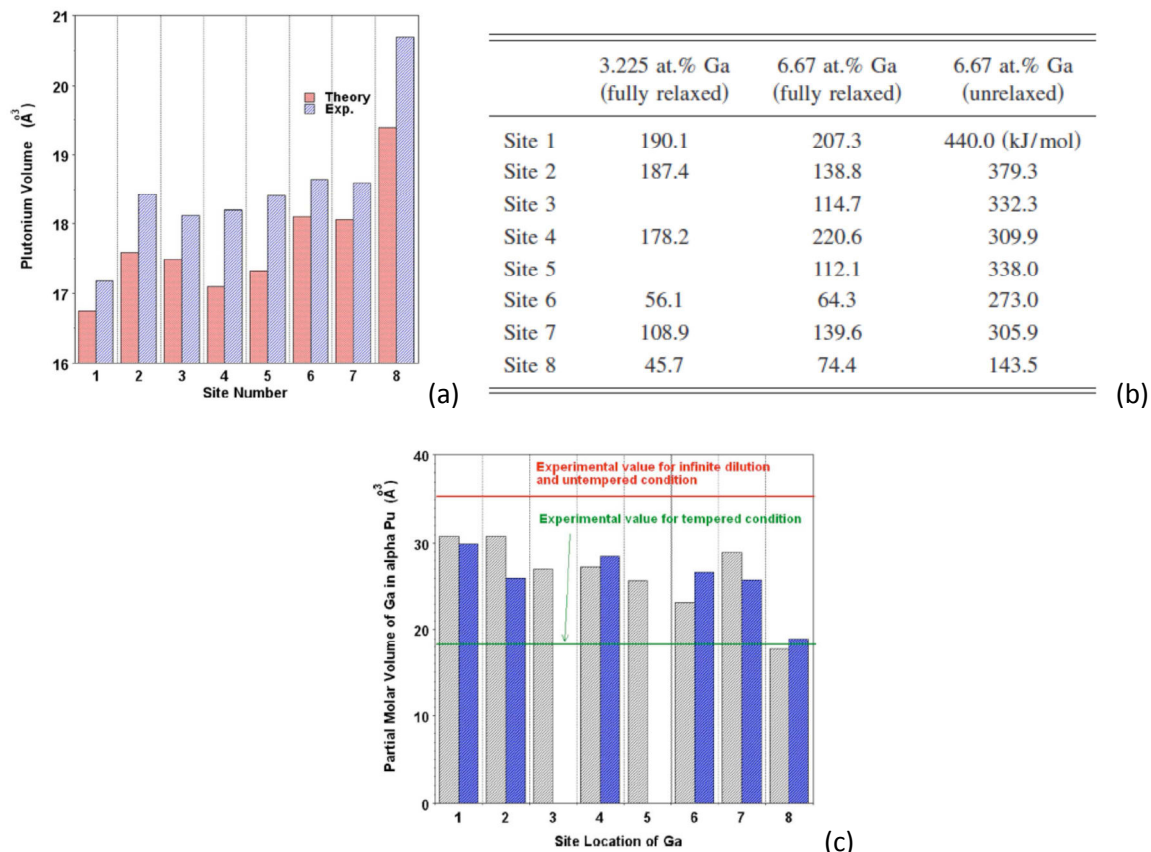


Figure V.25 : Données issues des travaux de Sadigh [SAD 05]. (a) Volume atomique des atomes de Pu en fonction de leur position dans la structure  $\alpha$ . (b) Evolution des enthalpies de mélange en fonction de la position des atomes de Ga dans la structure  $\alpha$ . (c) variation du volume molaire partiel des atomes de Ga en fonction de leur site de substitution dans la structure  $\alpha$ .



A 120°C, l'apparition de la phase  $\beta$  du plutonium pur au détriment de la phase  $\alpha'$  ainsi que l'enrichissement de la phase  $\delta$  en gallium est en accord avec les simulations thermodynamiques prédisant une réversion indirecte de type  $\delta + \alpha' \rightarrow \delta_e + \beta$ . L'étude des paramètres de maille durant le maintien isotherme révèle également l'existence de phases transitoires  $\beta'_{xat.}\%$  ( $0 < x < 1at.\%$ ) et  $\alpha'_{xat.}\%$  ( $0 < x < 1at.\%$ ). Deux chemins de diffusion du gallium à l'origine de la réversion indirecte ont finalement pu être proposés :

- i. La phase  $\alpha'$  se transforme en phase  $\beta'$  qui cède par la suite son gallium à la phase  $\delta$ :  

$$\alpha'_{1at.}\% + \delta_{1at.}\% \rightarrow \beta'_{1at.}\% + \delta_{1at.}\% \rightarrow \beta_{Pu\ pur} + \delta_e$$
- ii. La phase  $\alpha'$  se reverse en phase  $\beta$  du Pu pur en cédant directement son gallium au profit de la phase  $\delta$ :  

$$\alpha'_{1at.}\% + \delta_{1at.}\% \rightarrow \alpha_{Pu\ pur} + \delta_e \rightarrow \beta_{Pu\ pur} + \delta_e$$

Notons que ces deux chemins de réversion correspondent à des processus "extrêmes" encadrant tous les chemins décrit par la relation ci-dessous où la phase  $\alpha'$  cède une partie de son gallium à la phase  $\delta$  avant de se transformer en une phase  $\beta'$  de concentration inférieure à 1 at.% qui elle-même cèdera son gallium à la phase  $\delta$ . Les mécanismes de réversion indirecte sont résumés sur la représentation schématique proposée sur la Figure V.26.

- iii. 
$$\alpha'_{1at.}\% + \delta_{1at.}\% \rightarrow \alpha_{(1-x)at.}\% + \delta_e \rightarrow \beta_{(1-x)at.}\% + \delta_e \rightarrow \beta_{Pu\ pur} + \delta_e$$

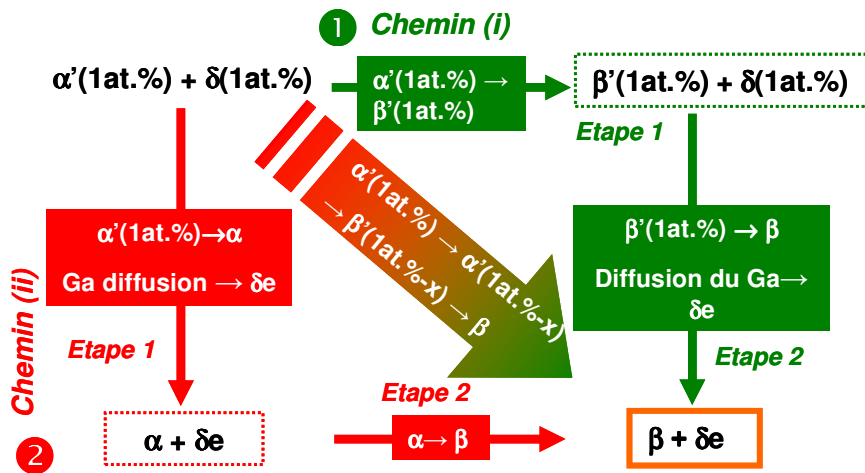


Figure V.26 : Représentation des chemins de diffusion du gallium lors du processus de réversion indirecte.

La capacité de diffusion du gallium s'est précédemment révélée être un facteur clé au sein de la compétition cinétique entre les deux modes de réversion observés expérimentalement, d'autant plus que l'étude de l'influence de la vitesse de chauffage sur le ratio direct/indirect a clairement mis en évidence sa dépendance temporelle, d'où l'intérêt de prendre en compte la mobilité des atomes de Ga lors de la réversion indirecte. La phase  $\delta$  ayant été très étudiée, les coefficients de diffusion et d'interdiffusion pour des alliages PuGa faiblement concentrés en Ga ont été déterminés expérimentalement [WAD 71][WAD 78][EDW 68]. A partir de ces données, Turchi a proposé une base de données cinétiques pour la phase  $\delta$  du système PuGa [TUR 04]. Cependant, aucune information n'a été publiée sur la diffusion du gallium dans la phase  $\alpha'$ . Ceci peut être attribué aux difficultés expérimentales liées à une telle étude. La phase  $\alpha'$  n'est métastable que jusqu'à 120°C pour l'alliage

PuGa 1 at.% et cette limite de température ne fait que décroître lorsque la concentration en Ga augmente (réversion directe). Il est donc peu aisé de déterminer le coefficient de diffusion du gallium dans la phase  $\alpha'$  (faible température et faible concentration en gallium). Cependant, Hecker a reporté en 2004 [HEC 04A] que la diffusion du Ga dans cette phase devait être rapide parce que la température relative théorique de fusion de la phase  $\alpha'$  égale à 0,53 est élevée comparée à celle de la phase  $\delta$  qui est égale à 0,36. Enfin, en ce qui concerne la phase transitoire  $\beta'$ , aucune information n'est disponible puisqu'elle n'avait jusqu'à présent jamais été observée. Cette étude est la première à démontrer son existence temporaire. De par le caractère transitoire de cette phase  $\beta'$ , la diffusion du Ga y est supposée au moins aussi rapide que dans la phase  $\alpha'$ . L'étape cinétique limitante du processus de réversion est la diffusion du gallium au sein de la phase  $\delta$ . Afin d'évaluer la diffusion du gallium dans la phase  $\delta$ , la base de données cinétique de la phase  $\delta$  du système PuGa a été implantée au module DICTRA. Nous avons calculé le profil de diffusion du gallium dans la phase  $\delta$ , contenant initialement 1 at.% de gallium en imposant à l'interface une teneur constante de 3,95 at.% en gallium. Cette valeur correspond à la composition de la phase  $\delta$  en équilibre avec la phase  $\beta$  (ou  $\alpha$ ) à la température de 120°C (Figure V.13b). La Figure V.27 présente le profil de concentration calculé et révèle une distance maximale de diffusion du Ga de seulement 80 nm après 45 h de traitement thermique à 120°C. Comment peut-on donc observer expérimentalement un enrichissement de la phase  $\delta$  durant le processus de réversion puisque le faible coefficient de diffusion du gallium au sein de cette phase mène inévitablement à un parcours de diffusion limité ? La réponse semble se trouver dans l'arrangement spécifique de la morphologie plume ainsi que des fines lattes parallèles (§ III.1.1.4.) qui suppose une maximisation des interfaces  $\alpha'/\delta$  et par conséquent une maximisation du volume de phase  $\delta$  enrichie. La concentration en gallium dans la phase  $\delta$  n'est donc certainement pas homogène à ce stade de la réversion ; la concentration moyenne n'en demeure pas moins supérieure à la concentration initiale, ce qui est notamment observé expérimentalement par diffraction des rayons X.

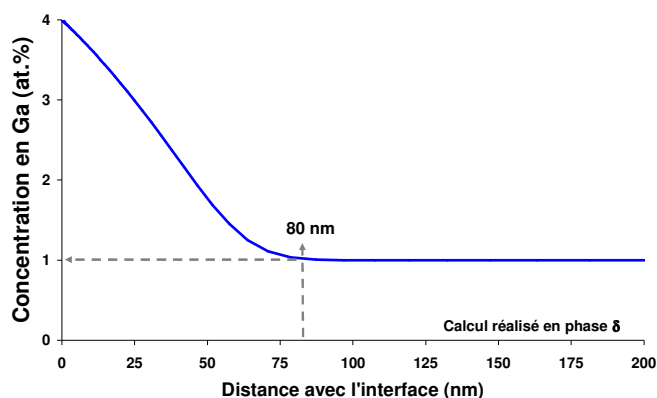


Figure V.27 : Profil de concentration du Ga simulé dans la phase  $\delta$  à partir d'une concentration de 4 at.% imposée à l'interface pour un maintien isotherme à 120°C.

Les études réalisées dans le cadre de la thèse ont également montré que la diffusion du gallium n'est pas le seul facteur à influencer la compétition entre les deux modes de réversion. En effet, la limite de solubilité de la phase  $\delta$  en fonction de la température (Figure V.13b) suggère également une importance non négligeable du taux de martensite  $\alpha'$  initial. Si le taux de phase initial  $\alpha'$  est trop important (>75% à 125°C), alors la solubilité limite de la phase  $\delta$  en Ga du domaine  $\beta+\delta$  peut être atteinte. Il s'en suit alors que seule la réversion directe est envisageable. Notons que cette limite théorique de 75% peut être en réalité déplacée vers de plus faibles valeurs. En effet, la diffusion du

gallium à courte distance dans la phase  $\delta$ , précédemment observée sur la Figure V.27, peut mener à une saturation rapide des interfaces et ainsi conduire plus rapidement à un mode de réversion directe de la phase  $\alpha'$  restante comme le montre la Figure V.28.

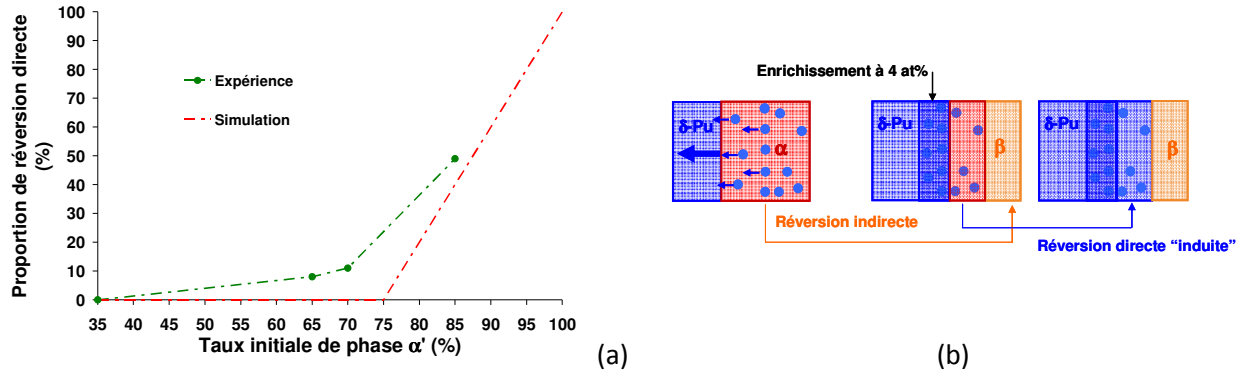


Figure V.28 : Taux de réversion indirecte en fonction du taux de phase  $\alpha'$  initial observé expérimentalement et calculé (a), avec une représentation schématique illustrant le processus de réversion directe induit par un enrichissement surfacique en Ga de la phase  $\delta$  supérieur à 4 at.%.

En effet, une saturation rapide en Ga en extrême surface de la phase  $\delta$  peut se produire à cause du parcours de diffusion limité des atomes de gallium au sein de cette phase comme le montrent les résultats présentés sur la Figure V.27 et ainsi favoriser le processus de réversion directe d'une partie de la phase  $\alpha'$  proche de l'interface  $\alpha'/\delta$ . La morphologie de la martensite  $\alpha'$  formée à basses températures peut donc aussi influencer via la variation du taux d'interface  $\alpha'/\delta$  sur les taux de réversion directe et indirecte.

Finalement, il est important de noter que la compétition existante entre les mécanismes de réversion directe et indirecte observée pour l'alliage PuGa 1 at.% n'a jamais été notée pour des alliages présentant une teneur en gallium plus élevée. Seule une réversion directe et par avalanche est observée pour ces dernières [MIT 04][BLO 06B]. Pour rappel, la réversion par avalanche ou « burst » est une transformation brutale de la phase  $\alpha'$  vers la phase  $\delta$  à basse température (environ 60°C) sans processus de diffusion. Notons que, plus la teneur en gallium de l'alliage augmente, plus la température d'équilibre  $T_0$  entre les phases  $\alpha'$  et  $\delta$  est décalée vers les basses températures. Ainsi, l'absence de réversion indirecte dans les alliages PuGa  $x > 1$  at.% peut s'expliquer par la présence d'une force motrice de réversion directe suffisante à relativement basse température. De plus, le processus de réversion indirecte, thermodynamiquement plus favorable, est bloqué par l'immobilité des atomes de Ga à ces plus basses températures. La température d'équilibre  $T_0$  entre les phases  $\delta$  et  $\alpha'$  semble ainsi être un facteur additionnel participant à la compétition thermodynamique et cinétique entre les processus de réversion directe et indirecte.

En conclusion, les facteurs qui contribuent à la compétition entre les processus de réversion directe et indirecte sont : la capacité de diffusion du gallium dans la phase  $\delta$ , le taux de martensite  $\alpha'$  initiale, la température d'équilibre  $T_0$  entre les phases  $\alpha'$  et  $\delta$  et la morphologie de la martensite  $\alpha'$  ainsi que les caractéristiques du chemin thermique suivi par l'échantillon.

### V.3. Etude du processus de réversion des phases formées sous contraintes

Dans le Chapitre III.2.1.2., l'influence d'une sollicitation mécanique sur l'alliage PuGa 1at.% à température ambiante a été analysée. Les études réalisées à différents niveaux de contraintes ont révélé une transformation  $\delta \rightarrow \delta + \gamma + \alpha'$  au-delà de la limite d'élasticité de la phase  $\delta$ , avec des phases  $\alpha'$  et  $\gamma$  présentant une forte orientation préférentielle. Les mécanismes de réversion de cet alliage triphasé obtenu pour des échantillons déformés plastiquement par une compression uniaxiale sous presse de 100 MPa ont été étudiés.

#### V.3.1. Etude générale du processus de réversion

Dans le cadre de l'étude générale des mécanismes de réversion de l'alliage PuGa 1at.% triphasé  $\delta + \gamma + \alpha'$ , une démarche expérimentale similaire à celle utilisée précédemment dans la partie § V.1. a été réalisée. La Figure V.29 présente l'évolution des taux de phases en fonction de la température durant l'ensemble du traitement thermique de réversion et met clairement en évidence trois domaines distincts en température, similaires à ceux observés dans le cadre de la réversion à la suite de la transformation martensitique à basses températures.

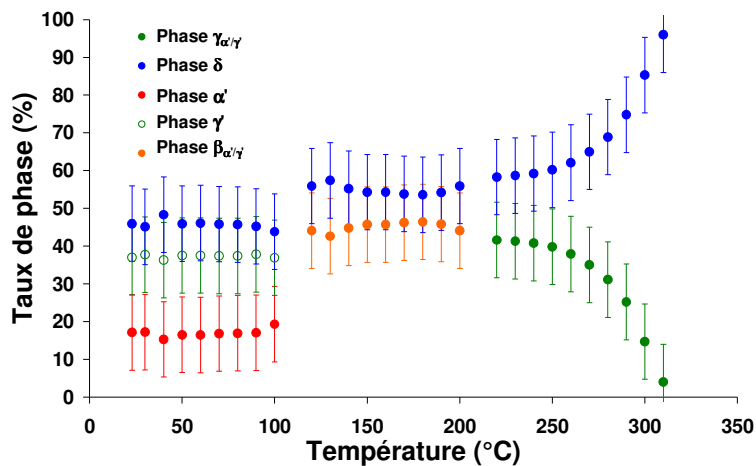


Figure V.29: Evolution des taux de phases en présence en fonction de la température durant le traitement thermique de réversion.

##### V.3.1.1. Etude du domaine de températures : [25°C ; 120°C]

Dans le domaine de températures compris entre 25°C et 120°C, il est important de noter qu'aucune variation significative de taux de phases ou de composition chimique des phases  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\alpha'$  formées sous charge n'a été observée. En effet, comme le montre la Figure V.29, une invariance des taux de phases est clairement mise en évidence. De plus, l'étude des paramètres structuraux a permis de montrer que la composition chimique de chacune de ces phases restait invariante, soit 1at.%, suggérant ainsi l'absence de diffusion du gallium. En effet, le volume de maille de la phase  $\alpha'$  est identique à celui de la phase  $\alpha'$  formée à basses températures (Figure V.30a) et la phase  $\delta$  présente également un paramètre de maille équivalent à celui de l'alliage PuGa 1at.% monophasé  $\delta$  (Figure V.36).

Notons qu'il semblerait que la transformation sous sollicitation n'engendre pas de déformation élastique de la phase  $\delta$  contrairement à la transformation martensitique à basses températures. En effet, rappelons qu'un fort état de traction des cristallites en phase  $\delta$  était apparu à la suite des contraintes générées par la transformation de phase. Il apparaît enfin que le volume de maille de la phase  $\gamma'$  est légèrement supérieur à celui de la phase  $\gamma$  du plutonium pur (valeurs extrapolées jusqu'à la température ambiante), suggérant ainsi la présence de gallium avec une concentration de 1at.% (Figure V.30b).

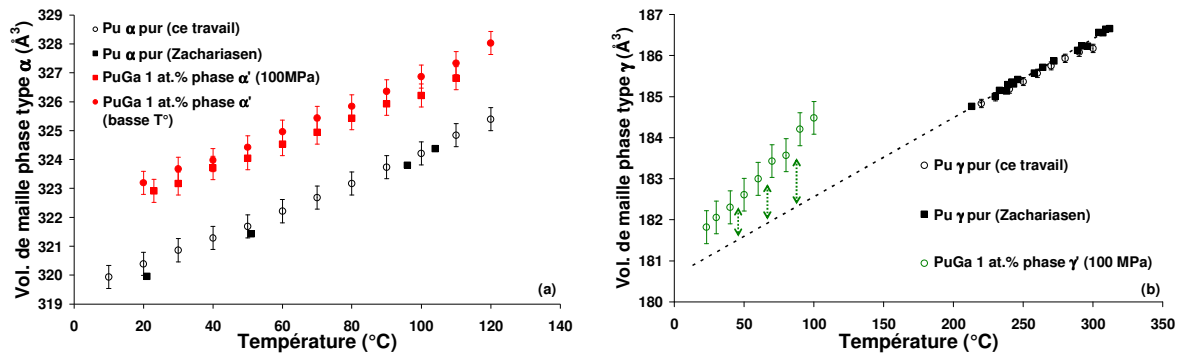


Figure V.30 : Paramètres structuraux des phases  $\alpha'$  et  $\gamma'$ .

Le degré de stabilité de la nouvelle phase  $\gamma'$  formée sous sollicitation mécanique a été également évalué au cours de maintiens isothermes à  $90^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ . Comme le montre la Figure V.31a, une disparition progressive de la phase  $\gamma'$  au profit de la phase  $\alpha'$  est observée lors du maintien isotherme à  $90^{\circ}\text{C}$ . De plus, à la suite de 40 heures d'un maintien isotherme à  $100^{\circ}\text{C}$ , la réversion de la phase  $\gamma'$  en phase  $\alpha'$  s'est accompagnée de l'émergence d'une phase de structure  $\beta$  que l'on nommera phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  (phase de structure  $\beta$  issue de la réversion des phases  $\alpha'$  et  $\gamma'$  induites sous compression).

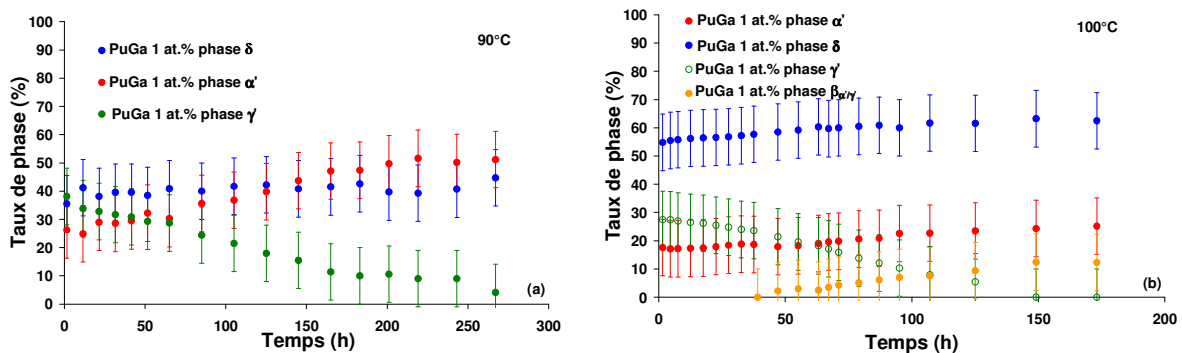


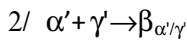
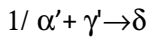
Figure V.31: Taux de phases  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha'$  et  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  durant un maintien isotherme (a) à  $90^{\circ}\text{C}$  et (b) à  $100^{\circ}\text{C}$ .

V.3.1.2. Etude du domaine de température : [120°C ; 210°C]

Dans le domaine de températures compris entre 120°C et 210°C, comme le montre la Figure V.29, l'alliage est à présent biphasé et se compose de 45% de phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  et 55% de phase  $\delta$  dont 10% proviennent d'une réversion directe  $\alpha' \rightarrow \delta$  ou  $\gamma \rightarrow \delta$ . Les taux de phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  et  $\delta$  restent ensuite invariants lors de la montée en température de l'échantillon jusqu'à 210°C.

Afin d'essayer de réaliser une étude précise des mécanismes de réversion mis en jeu, cette première étape de réversion a aussi été étudiée durant un maintien isotherme à 120°C. Les résultats présentés sur la Figure V.32 montrent que la phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  apparait progressivement, sans temps d'incubation, avec la disparition progressive des phases  $\gamma$  et  $\alpha'$ . Une augmentation significative du taux de phase  $\delta$  peut également être soulignée.

Ainsi, ces résultats mettent clairement en évidence deux mécanismes de réversion 1/ directe et 2/ indirecte opérant en simultanément :



Notons que la coexistence d'un nombre important de phases présentes dans l'alliage au cours de l'isotherme à 120°C ainsi que les orientations préférentielles des phases  $\gamma$  et  $\alpha'$  n'ont pas permis d'avoir la précision d'affinement structural suffisante à la réalisation d'une étude fine des volumes de maille de chacune d'elles, contrairement à ce qui avait pu être réalisé dans le cadre de l'étude précise de la réversion à la suite de la transformation martensitique à basses températures.

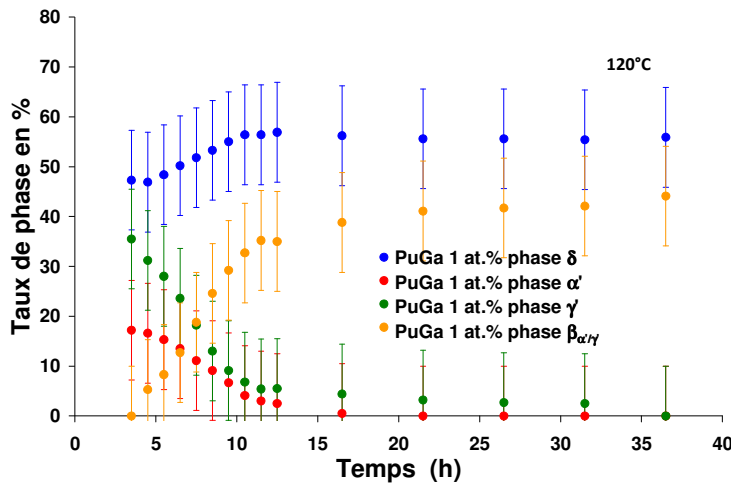


Figure V.35 : Taux de phases  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha'$  et  $\beta$  durant un maintien isotherme à 120°C.

A la suite de ce maintien isotherme à 120°C, les paramètres structuraux des deux phases restantes  $\delta$  et  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  ont pu être étudiés en fonction des variations de température. Le paramètre de maille de la phase  $\delta$  ne présente aucune chute brutale liée à un quelconque enrichissement en gallium puisqu'il reste voisin à celui de l'alliage PuGa 1at.% monophasé  $\delta$  (Figure V.36). La phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  présente, quant à elle, un volume de maille caractéristique de la phase  $\beta$  du plutonium pur observée dans la littérature ainsi que dans le cadre de l'étude de la réversion indirecte de la martensite  $\alpha'$  formée à basses températures (Figure V.33a). De plus, un refroidissement à l'ambiante de l'alliage menant à une réversion  $\beta_{\alpha'/\gamma} \rightarrow \alpha_\beta$  a été réalisée. Le volume de maille de la phase  $\alpha_\beta$  obtenue est également

similaire à celui de la phase  $\alpha$  du plutonium pur comme le montre la Figure V.33b soutenant l'hypothèse de l'absence de gallium au sein de cette phase.

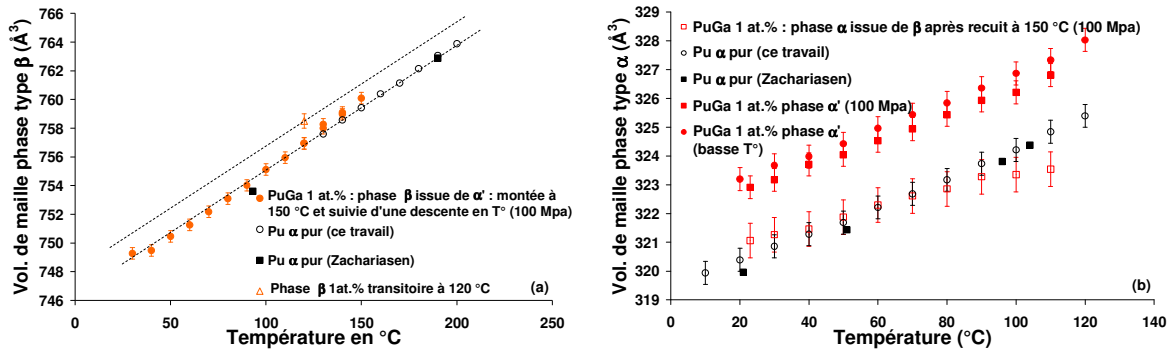


Figure V.33 : Volumes de maille des phases de type  $\beta$  et  $\alpha$  en fonction de la température.

### V.3.1.3. Etude du domaine de température : [T>210°C]

A 210°C, la transformation de la phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  en une phase orthorhombique faces centrées  $\gamma_{\alpha'/\gamma}$  est observée ; le taux de phase  $\delta$  est resté identique lors de la transformation de phase. Puis, la phase  $\gamma_{\alpha'/\gamma}$  se réverse progressivement en phase  $\delta$  lors de la remontée en température.

L'étude du volume de maille de cette phase  $\gamma_{\alpha'/\gamma}$  (Figure V.34) présente une valeur équivalente à celle de la phase  $\gamma$  du plutonium pur observée dans la littérature ainsi que dans le cadre de l'étude de la réversion indirecte de la martensite  $\alpha'$  formée à basses températures.

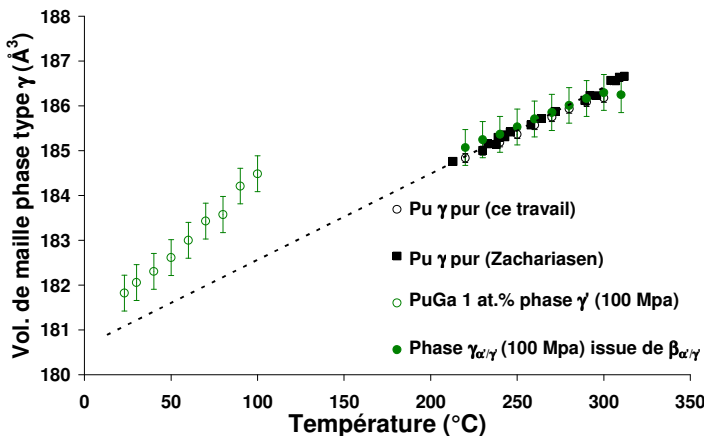


Figure V.34 : Volumes de maille de la phase  $\gamma$ , de la phase  $\gamma_{\alpha'/\gamma}$  issue de la réversion de la phase  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  et de la phase  $\gamma$  du plutonium pur.

## V.3.2. Discussion

L'application d'une sollicitation mécanique sur l'alliage PuGa 1at.% monophasé  $\delta$  dans le domaine plastique induit une transformation  $\delta \rightarrow \delta + \gamma + \alpha'$  (§III.2.1.2.). Cependant, si l'application d'une sollicitation mécanique est à l'origine de l'émergence de la phase  $\gamma$ , l'augmentation du niveau de contrainte tend à favoriser la formation de phase  $\alpha'$ . Ces observations révèlent le caractère métastable de la phase  $\gamma$  en comparaison à la transformation martensitique habituelle  $\delta \rightarrow \alpha'$ .

A l'instar de l'étude de la réversion de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  obtenu à la suite d'un refroidissement à basses températures, les mécanismes de réversion de l'alliage triphasé  $\delta+\gamma+\alpha'$  formé sous sollicitation mécanique ont été étudiés. Lors de la montée en température, l'alliage triphasé  $\delta+\gamma+\alpha'$  s'est progressivement réversé en un alliage biphasé  $\delta+\beta_{\alpha'/\gamma}$  (à 120°C) puis biphasé  $\delta+\gamma_{\alpha'/\gamma}$  (à 210°C) avant de devenir monophasé  $\delta$  (à 290°C). L'étude structurale des phases  $\beta_{\alpha'/\gamma}$  et  $\gamma_{\alpha'/\gamma}$  a permis de les identifier comme étant finalement les phases  $\beta$  et  $\gamma$  du Pu pur (Figure V.33a et Figure V.34). Notons également qu'à partir de 120°C, un taux de phase  $\delta$  supérieur au taux initial est observé révélant l'existence d'une part de réversion directe. Le processus de réversion est apparu assez similaire à celui observé lors de l'étude de la réversion de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  formé à basses températures. Cependant, de réelles différences, notamment liées à l'existence de la phase  $\gamma$  supplémentaire, ont été mises en évidence. En effet, la phase  $\gamma$  s'est révélée être instable en température comme l'a montré la réversion progressive de celle-ci en phase  $\alpha'$  au cours du maintien isotherme à 90°C. D'un point de vue thermodynamique, les calculs CALPHAD ont précédemment montré que la phase  $\delta$  est légèrement plus stable que la phase  $\alpha'$  à cette température de 90°C puisque la température  $T_0$  est égale à 75°C. Par conséquent, le gain d'enthalpie libre, ou force motrice, lors de la transition  $\gamma \rightarrow \alpha'$  doit être légèrement inférieure au gain d'énergie lors de la transition  $\gamma \rightarrow \delta$ . L'observation expérimentale de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha'$  impliquerait donc que la cinétique de cette transformation soit plus rapide et nécessite donc le franchissement d'une barrière énergétique d'activation moins importante.

De plus, durant le maintien isotherme à 100°C, les résultats expérimentaux ont révélé la formation d'une phase  $\beta$  alors que cette dernière n'avait jamais été observée à si basses températures. En effet, ni les précédents résultats obtenus dans le cadre de la thèse pour l'alliage PuGa 1at.%, ni les études publiées dans la littérature pour d'autres alliages ou pour le plutonium pur (Figure V.35) n'avaient à ce jour mis en évidence l'émergence de cette phase  $\beta$  à des températures inférieures à 120°C lors d'une montée en température. Ceci suggère ainsi une influence non négligeable de la déformation plastique sur les états d'équilibre de l'ensemble des phases et donc aussi sur la température  $T_0$ .

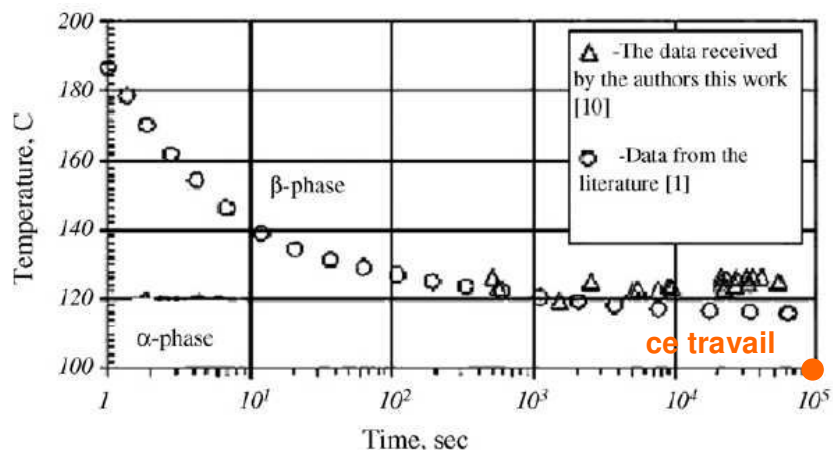


Figure V.35 : Diagramme TTT du plutonium pur révélant l'absence de phase  $\beta$  à des températures inférieures à 120°C [ABR 07].

Par ailleurs, l'apparition de la phase  $\beta$  après 40 heures de maintien isotherme confirme le caractère thermiquement activé du processus de réversion indirecte qui, similairement à l'étude précédente,



pourrait être relié à la diffusion du gallium menant à un enrichissement de la phase  $\delta$ . Cependant, si le processus de diffusion du gallium a bien été révélé via l'émergence des phases  $\beta$  puis  $\gamma$  du plutonium pur au cours de la montée en température (Figure V.33a et Figure V.34), aucune variation du paramètre de maille de la phase  $\delta$  caractéristique d'un enrichissement en gallium n'a été observée. En effet, comme le montre la Figure V.36, ce dernier se superpose parfaitement à celui de l'alliage PuGa 1at.%.

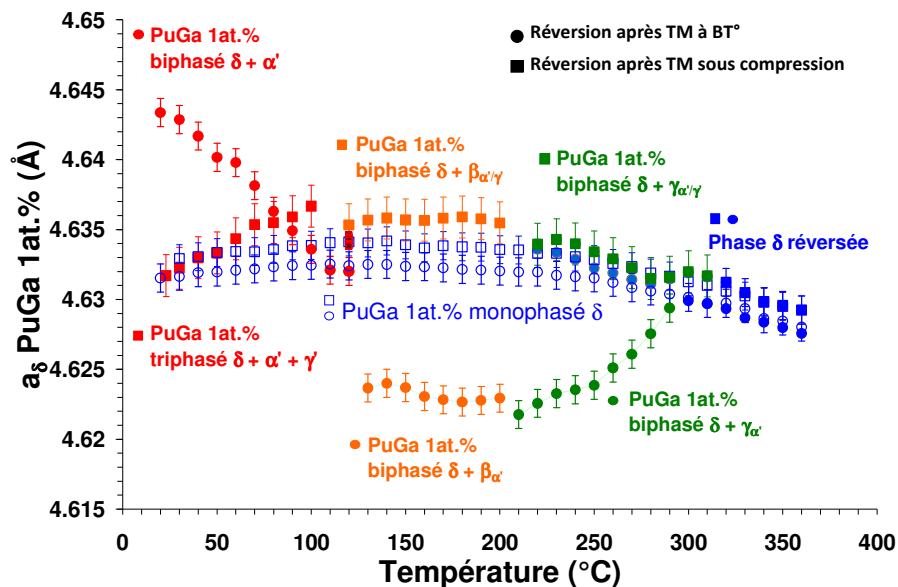


Figure V.36 : Paramètre de maille de la phase  $\delta$  durant l'ensemble du traitement thermique.

Par conséquent, une question demeure concernant le parcours exact emprunté par le gallium au cours de sa diffusion. En effet, pourquoi aucun enrichissement en gallium de la phase  $\delta$  n'a été observé par DRX via des variations de son paramètre de maille ? A la lumière de nos résultats, nous supposons toujours l'existence d'un mécanisme de ségrégation, voire de très faible diffusion du gallium au voisinage des interfaces  $\gamma/\delta$  et  $\alpha'/\delta$  lors de ce processus de réversion indirecte, similaire à celui proposé dans le cadre de l'étude de la réversion de l'alliage biphasé  $\delta+\alpha'$  à basses températures. Mais nous pensons aussi que le volume de phase  $\delta$ , dans lequel cette diffusion est intervenue, est différent à la suite de la transformation martensitique sous contrainte. En effet, contrairement à la morphologie « plume » ainsi qu'à la morphologie fine et parallèle observées à la suite de la transformation martensitique à basses températures, la morphologie des phases  $\alpha'$  et  $\gamma$  observées après compression au sein de la matrice  $\delta$  est plutôt épaisse (Figure V.37) limitant de fait la densité d'interface pour un même volume transformé. De plus, considérant un parcours de diffusion des atomes d'environ 80 nm dans la phase  $\delta$  (Figure V.27), il s'avère que le volume de phase  $\delta$  enrichie lors d'une transformation à basses températures est 6 fois plus important que celui de phase  $\delta$  enrichie lors d'une transformation sous contrainte. Plus précisément, il semblerait qu'environ 20% de la phase  $\delta$  soit enrichie lorsqu'on se place dans le cadre de morphologies  $\alpha'$  plume ou fine et parallèle alors que seulement 3% de phase  $\delta$  serait enrichie pour une morphologie  $\alpha'+\gamma$  plus épaisse ; cet écart est directement lié à la présence de 6 fois moins d'interface entre la phase  $\delta$  et les phases  $\alpha'$  et  $\gamma$ . Ces premières estimations permettent de soutenir l'hypothèse que la diffusion du gallium contribue au processus de réversion indirecte sans que les zones de phase  $\delta$

enrichie soient suffisamment importantes pour être détectées par diffraction des rayons X. Néanmoins, il est important de rester prudent quant à la description de ce processus de réversion indirecte que nous proposons et la confirmation de l'ensemble des phénomènes décrits nécessiterait de disposer d'autres preuves expérimentales directes ou indirectes.



Figure V.37 : Microstructure (a) de l'alliage biphase  $\delta+\alpha'$  à la suite d'une transformation à basses températures et (b) de l'alliage triphasé  $\delta+\alpha'+\gamma'$  à la suite de l'application d'une sollicitation mécanique.

En conclusion, dans le cadre de cette étude, deux mécanismes de réversion directe et indirecte ont été mis en évidence lors de la réversion d'un alliage PuGa 1at.% triphasé  $\delta+\gamma'+\alpha'$  formé après transformation sous sollicitation mécanique dans le domaine plastique. Le mode de réversion directe s'apparente à celui de la transformation  $\alpha' \rightarrow \delta$  observée à la suite de la réversion de la transformation martensitique à basses températures. Concernant le mode de réversion indirecte, nous supposons que le chemin thermodynamique emprunté par le système pour se réverser consiste d'abord, compte tenu l'instabilité observée de la phase  $\gamma'$  en température, en un mécanisme de réversion  $\gamma' \rightarrow \alpha'$ , précédant les transformations successives  $\alpha' \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \gamma$ , qui, elles, sont similaires à la réversion faisant à la suite de la transformation à basses températures. Un schéma résumant l'ensemble des chemins de réversion existants est présenté sur la Figure V.38.

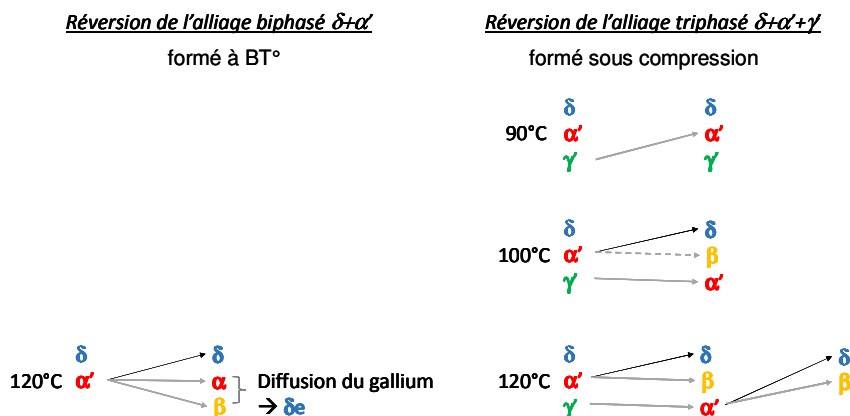


Figure V.38 : Comparaison des mécanismes de réversion observés entre un alliage initialement biphase  $\delta+\alpha'$  et triphasé  $\delta+\alpha'+\gamma'$ .

## ***Conclusion Générale***



## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse nous avons mené une étude approfondie des cinétiques isothermes à basse température dans l'alliage PuGa 1at.%, alliage intéressant de par l'importante instabilité de la phase  $\delta$ . L'originalité du travail a consisté en une caractérisation quantitative *In Situ* de la transformation martensitique (nature des phases et des taux, des évolutions de paramètres de maille et microdéformations ...) ainsi qu'en une étude microstructurale, associées à différentes conditions de transformation (températures et sollicitations mécaniques). Il est important de garder à l'esprit qu'au vu du caractère radioactif et toxique de l'alliage PuGa 1at.% étudié, les études expérimentales nécessitent des équipements disposant d'enceinte contrôlée (Boîte à Gants) ce qui introduit systématiquement des contraintes temporelles et pratiques ; ce qui limite ainsi les équipements disponibles.

En parallèle aux caractérisations expérimentales, deux analyses phénoménologiques de la cinétique de transformation ont été réalisées ; la première (formalisme de Pati et Cohen) a visé à identifier les phénomènes mis en jeu lors de la transformation isotherme et la seconde (formalisme de Patel et Cohen) s'est principalement concentrée sur les modifications engendrées lorsque la matière est sollicitée mécaniquement. Des travaux complémentaires mettant en jeu des simulations numériques de micromécanique ont également été menés afin d'appréhender la formation de la microstructure et les mécanismes d'accommodation. Une étude de la restauration de la phase  $\delta$  transformée à basses températures et sous contraintes a finalement été menée afin de comprendre les différents mécanismes de réversion introduits.

Nous rappelons les principales conclusions pour chaque partie avant d'aborder les perspectives à ce travail.

### Etude cinétique de la transformation martensitique isotherme à basse température :

Les analyses de diffraction des rayons X *In Situ* réalisées lors de différents maintiens isothermes à basses températures [-20°C ; -196°C] ont permis d'étudier les cinétiques de transformation martensitique isotherme et ainsi, de tracer une partie du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.% qui n'avait à ce jour jamais été étudié. Les résultats relatifs à cette étude sont très intéressants car ils mettent en évidence plusieurs phénomènes importants :

- une transformation martensitique directe  $\delta \rightarrow \alpha'$  quelle que soit la température et la durée du maintien isotherme ;
- une transformation martensitique nécessitant un temps d'incubation plus ou moins important en fonction de la température du maintien ;
- une transformation martensitique systématiquement partielle avec un taux de transformation maximum de 85% atteint après 10 000 secondes de maintien ;
- deux domaines distincts sur le diagramme TTT.

L'analyse phénoménologique des cinétiques expérimentales a ensuite été réalisée à partir du modèle de nucléation hétérogène autocatalytique de Pati et Cohen. Nous avons analysé les différents paramètres du modèle pour l'ensemble des cinétiques de transformation caractérisées. Nous avons montré la nécessité de prendre en compte la nucléation autocatalytique pour décrire les temps d'incubation mesurés expérimentalement. La comparaison des cinétiques expérimentales et celles calculées révèle une surestimation progressive du taux de martensite formée lorsqu'une valeur

constante de la barrière énergétique  $\Delta W$  est considérée. Ces observations suggèrent l'apparition de contraintes internes dans l'alliage limitant la transformation. L'étude du paramètre de maille de la phase  $\delta$  ainsi que la description de la cinétique avec une valeur variable de la barrière énergétique  $\Delta W$  variable appuient cette hypothèse. En effet, d'un point de vue théorique, la barrière énergétique  $\Delta W$  correspond à la somme des forces motrices (chimique ou mécanique) favorisant la transformation et des énergies non chimiques (interface, élastique/plastique/interactions) s'opposant à la transformation. Seule une augmentation des énergies non chimiques durant la transformation isotherme peut de ce fait expliquer cette divergence. La nécessité d'avoir une augmentation de  $\Delta W$  pour restituer la saturation de la cinétique expérimentale suggère l'apparition d'interactions de plus en plus défavorables entre la latte qui se forme et le milieu biphasé durant la transformation martensitique isotherme ; cette augmentation de  $\Delta W$  peut ainsi être due à un champ local de contrainte qui défavorise la transformation, ou encore à la présence de défauts qui augmente la force de friction de l'interface  $\delta/\alpha'$  au cours de sa croissance. D'un point de vue expérimental, ces interactions se traduisent par une variation importante des paramètres de maille de la phase mère au cours de la transformation ainsi que par le ralentissement progressif de la transformation et l'apparition de fissures durant l'étude de l'influence d'un cyclage thermique.

L'influence d'une contrainte appliquée dans le domaine élastique puis plastique sur la transformation martensitique a également été étudiée. Pour cela, plusieurs porte-échantillons adaptés aux appareils de dilatométrie et de diffraction des rayons X, d'ores et déjà placés en Boite à Gants, ont été développés.

Tout d'abord, cette étude a permis de vérifier qu'une contrainte appliquée dans le domaine élastique pouvait assister la transformation martensitique à travers un gain plus ou moins important de force motrice. Ceci est précisément illustré par les variations non négligeables de température de transformation  $M_s$ , l'orientation particulière des premières plaquettes de martensite formées, l'accélération de la cinétique de transformation ainsi que par l'augmentation du taux de phase à la saturation. Les variations expérimentales de températures  $M_s$  sont voisines de celles calculées à partir du modèle de Patel et Cohen ; nous observons et calculons qu'une contrainte de compression uniaxiale favorise toujours la transformation alors qu'un effort de traction peut la favoriser ou non.

L'application d'une sollicitation mécanique dans le domaine de déformation plastique conduit à un chemin de transformation plus complexe  $\delta \rightarrow \gamma' + \alpha'$ .

#### **Etude expérimentale des morphologies de la martensite :**

L'étude des morphologies de la martensite a montré que ces dernières varient avec la température du maintien isotherme : aux températures de transformation élevées (1er nez du diagramme TTT), une morphologie de type « plume » est observée, alors qu'à plus basses températures (2ème nez du diagramme TTT) une morphologie constituée de fines lattes parallèles a été mise en évidence. De plus, une déformation macroscopique de l'échantillon est engendrée aux températures élevées alors qu'aucune déformation macroscopique de l'échantillon n'est induite aux basses températures.

Ces résultats et la comparaison de ces morphologies avec celles formées par transformation martensitique dans les aciers nous conduit 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 élastoplastique (dans la phase parente notamment) pourrait

expliquer la morphologie « plume » comparable à la morphologie lenticulaire des aciers présentant une variation du plan d'accolement à l'interface  $\delta/\alpha'$ . Au contraire, la morphologie en plaquette « fine et parallèle » 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 dislocations à l'origine des glissements plastiques.

#### **Modélisation de la morphologie des plaquettes de martensite :**

Des calculs microstructuraux ont été réalisés afin de comprendre le rôle de l'élasticité et des mécanismes d'accommodation des déformations de transformation dans le 1er nez du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.% où la morphologie de type plume est observée.

Une minimisation de l'énergie élastique associée au changement de structure cristallographique  $\delta \rightarrow \alpha'$  a tout d'abord été réalisée afin d'approcher les plans d'accolement potentiellement favorables à la formation de plaquettes monovariantes et d'évaluer les rapports d'aspects résultants. Les résultats se sont avérés très intéressants puisqu'ils ont permis de mettre clairement en évidence l'extrême sensibilité du plan d'accolement au mode de cisaillement partiel mis en jeu lors de la transformation ; et notamment le fait que les conditions d'IPS les plus favorables se sont avérées être celles associées à des modes de cisaillement nécessitant plusieurs glissements partiels dans un même plan. L'ensemble de ces observations corroborent ainsi la possibilité d'avoir une transformation accompagnée ou assistée par un mécanisme d'accommodation plastique ; d'autant plus que les géométries de plaquettes prédites dans le cadre de cette étude ne contredisent pas les observations expérimentales.

Dans la suite de l'étude, nous nous sommes intéressés à l'arrangement spatial théorique résultant de la formation successive de plusieurs plaquettes monovariantes. Pour cela, une étude des interactions élastiques générées entre une plaquette monovariante préexistante et des germes de nouvelles plaquettes a été menée afin d'établir si une nucléation auto-catalytique pouvait être à l'origine de l'arrangement des plaquettes au sein de la morphologie « plume ». L'analyse de ces interactions suggère que la transformation peut exploiter des synergies entre ces différents variants. Que le comportement soit élastique ou visco-plastique, ce sont les bords des plaquettes de martensite qui constituent la région la plus favorable à l'apparition de nouvelles unités.

En résumé, l'ensemble des résultats de cette étude renforce les hypothèses émises quant aux mécanismes à l'origine de la morphologie « plume » observée dans la partie haute du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%.

#### **Etude de la réversion de la martensite au chauffage :**

La réversion des phases formées à basses température et/ou sous sollicitation mécanique a été étudiée à partir d'analyses de dilatométrie et de DRX *In Situ*.

Dans le cadre de la réversion de la martensite  $\alpha'$  formée à basses températures et/ou sous sollicitations mécaniques dans le domaine élastique, deux mécanismes de réversion opérant en simultané ont été observés. Le premier est un mécanisme de réversion directe  $\alpha' \rightarrow \delta$  thermodynamiquement favorable lorsque la température est supérieure à  $T_0$ . Le second est

un mécanisme de réversion indirecte passant par les phases intermédiaires  $\beta$  et  $\gamma$  du plutonium pur impliquant une diffusion du gallium dans la phase  $\delta$  [ $\alpha'$  (1at.%)  $\rightarrow$   $\beta$  (Pu pur) +  $\delta$  enrichi  $\rightarrow$   $\gamma$  (Pu pur) +  $\delta$  enrichi  $\rightarrow$   $\delta$  (1at.%)]. La compétition entre ces deux processus de réversion a été étudiée à partir de calculs thermodynamiques CALPHAD. Les forces motrices associées à chacun de ces mécanismes de réversion ont révélé que, quelle que soit la température, la réversion indirecte était la plus favorable. Ainsi, l'observation d'une réversion directe est uniquement liée à la capacité de diffusion du gallium indispensable à la réversion indirecte. En effet, des analyses dilatométriques ont montré que plus la vitesse de chauffe était rapide, plus le taux de réversion indirecte était faible puisque le temps de diffusion du gallium dans la phase  $\delta$  était limité, favorisant la réversion directe.

En ce qui concerne les mécanismes à l'origine de la réversion des phases  $\gamma'$  et  $\alpha'$  formées suite à l'application d'une contrainte dans le domaine plastique de l'alliage à température ambiante, deux mécanismes opérant en parallèle ont également été identifiés. Le mode de réversion directe s'apparente à celui précédemment détaillé. Cependant, une différence majeure est observée quant au mode de réversion indirecte perturbé par l'existence de la phase supplémentaire  $\gamma'$ . En effet, le chemin thermodynamique emprunté par le système pour se réverser consiste d'abord en un mécanisme de réversion  $\gamma' \rightarrow \alpha'$  compte tenu de l'instabilité de la phase  $\gamma'$  observée en température. Les transformations successives  $\alpha' \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \gamma$  sont quant à elles similaires à l'étude précédente.

#### **Perspectives :**

Les principales perspectives relatives à ces travaux de thèse concernent les hypothèses émises quant à la nature des mécanismes d'accommodation à l'origine des morphologies caractéristiques se formant dans chacun des deux nez du diagramme TTT de l'alliage PuGa 1at.%. Pour cela, deux approches sont proposées.

En faisant abstraction des difficultés relatives à l'accès à d'autres moyens de caractérisation, au transfert des échantillons (confidentialité, conditionnement ...) ainsi qu'à leur préparation avant analyse, notamment en ce qui concerne la formation rapide d'une fine couche d'oxyde, le premier prolongement serait l'étude par EBSD et MET des microstructures formées à basses températures mais également sous sollicitations mécaniques. Ceci permettrait de préciser la microstructure « plume » (un seul ou plusieurs variants), l'existence de dislocations ou non (MET) comme l'occurrence de glissements dans les deux phases parente et fille (EBSD et MET) et ainsi de valider ou non les hypothèses émises.

Le second axe concerne la poursuite des simulations numériques. Le champ est ouvert et les perspectives sont nombreuses tant pour décrire la formation d'une plaquette en confrontant les calculs à des analyses microstructurales MET et EBSD, que dans l'arrangement des plaquettes et le rôle des champs de contrainte locaux sur la nucléation et la morphologie d'un ensemble de plaquettes.



# ***Annexes***



## Annexe I

### A- Théorie de Kellerman et Klein (Couple de serrage ⇔ contrainte)

Lors du développement des portes-échantillons DRX et Dilatométrie permettant l'application d'une compression par un système de visserie (**Figure AI.**), le calcul du couple de serrage associé a été réalisé selon la formule (AI.a) de Kellerman et Klein:

$$C_s = \sigma S \left( \frac{p}{2\pi} + 0,583 d \mu_f + \mu_t \frac{D}{2} \right) \quad (\text{AI.a})$$

Sachant que :

$C_s$  : couple de serrage (Nm)

$p$  : pas du filetage (m)

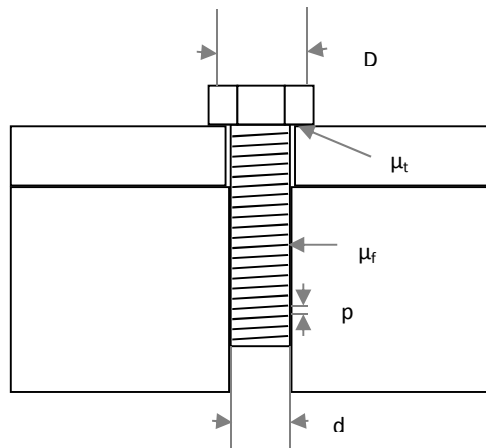
$d$  : diamètre à flanc de filetage (m)

$\mu_f$  : coefficient de frottement dans le filetage

$D$  : diamètre moyen sous tête (m)

$\mu_t$  : coefficient de frottement sous tête

$F = \sigma.S$  : effort de tension dans la vis (N), sachant que S est la surface sur laquelle s'applique l'effort.



**Figure AI.a:** Schéma représentant un assemblage vissé.

Les valeurs utilisées dans le cadre de la thèse sont listées dans le Tableau AI.:

	Porte-échantillon DRX compression	Porte-échantillon dilatométrie
$p$ (m)	$0,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$d$ (m)	$3,0 \times 10^{-3}$	$11 \times 10^{-3}$
$D$ (m)	$5,5 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$

**Tableau AI.a :** Valeurs de  $p$ ,  $d$ ,  $D$ , et  $S$  utilisées dans le cadre de l'application de la théorie de Kellerman et Klein.

Cette formule est en réalité la simplification de la formule de Nedschroef avec la géométrie de la visserie aux normes ISO et n'est donc applicable que dans le cas de visserie aux normes ISO. Dans un cas plus général, la méthode de Nedschroef ou sa simplification décrite dans la norme E 25-030 sont

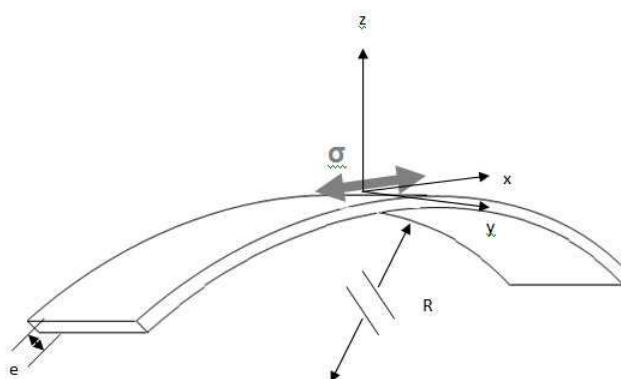
utilisées. Pour des raisons de coût, de disponibilité et de simplicité de calculs, une visserie standard aux normes ISO a été sélectionnée pour cette étude. En général les coefficients de frottement sont considérés comme équivalents pour tous les éléments de la vis ( $\mu_f = \mu_t$ ). Cette dernière est dimensionnée en fonction de l'effort à appliquer pour que la contrainte de serrage maximale corresponde à 85% de la limite élastique du matériau de la vis (conformément à la norme E 25-030).

**B- Application d'un effort de traction en surface d'un échantillon fléchi**

Un matériau fléchi par plaquage contre un galbe sur toute sa surface inférieure (Figure Al.) présente la particularité de subir une contrainte (Al.b) à sa surface supérieure assimilable à une traction, selon la relation :

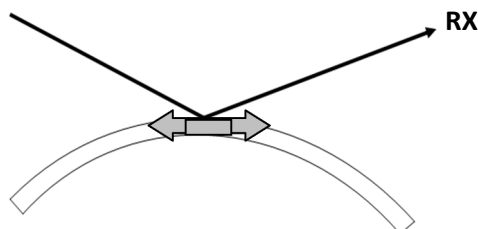
$$\sigma_{traction} = E \left( \frac{e}{2R} \right) \left( \frac{1}{1-\nu^2} \right) \tag{Al.b}$$

Où,  $\sigma_{traction}$  est la contrainte maximale de traction (Pa),  $E$  le module d'Young du matériau (Pa),  $e$  l'épaisseur du matériau (m),  $R$  le rayon de courbure (m).



**Figure Al.b : schéma représentant la flexion d'une poutre.**

Il suffit donc de contraindre le matériau en le plaquant contre une surface courbe, ce qui permettra une analyse par diffraction des rayons X sur une surface subissant une contrainte de traction, perpendiculairement à l'axe de mesure (Figure Al.).



**Figure Al.c : schéma représentant l'analyse par DRX sur une poutre contrainte par flexion.**

**C- Etalonnage des porte-échantillons DRX et dilatométrie développés dans le cadre de la thèse**

L'étalonnage des porte-échantillons a été réalisé à partir d'échantillons d'aluminium 1050 H14 présentant des propriétés mécaniques relativement proches de celles de l'alliage PuGa 1at.%. En effet, les caractéristiques de ces échantillons d'aluminium sont :

- un module d'Young  $E=72$  MPa
- un coefficient de Poisson  $\nu=0,32$
- des constantes élastiques macroscopiques  $C_{11}=103$  GPa,  $C_{12}= 48$  GPa et  $C_{44}=27$  GPa.

Pour cela, les contraintes réellement appliquées aux échantillons ont été évaluées à partir de mesures de résistivité électrique. En effet, les déformations introduites par chacun des efforts de compression ou de traction ont été mesurées à partir de jauges composées de trois extensomètres à fils résistants orientés à  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $90^\circ$ . Les jauges de déformation utilisées présentent une sensibilité  $\Delta L/L_0$  de  $10^{-6}$ . Les déformations sont caractérisées par l'équation générale suivante (Al.c) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \sqrt{(1 + 2\varepsilon_{11} \cos^2\theta + 2\varepsilon_{22} \sin^2\theta + 4\gamma \cos\theta \sin\theta)} - 1 \quad (\text{Al.c})$$

Ainsi :

- l'extensomètre orienté à  $0^\circ$  renseigne sur  $\varepsilon_{11}$  puisque

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \sqrt{(1 + 2\varepsilon_{11})} - 1 \approx \varepsilon_{11} \quad (\text{Al.d})$$

- l'extensomètre orienté à  $90^\circ$  renseigne sur  $\varepsilon_{22}$  puisque

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \sqrt{(1 + 2\varepsilon_{22})} - 1 \approx \varepsilon_{22} \quad (\text{Al.e})$$

- l'extensomètre orienté à  $45^\circ$  renseigne sur  $\varepsilon_{12}$  et  $\varepsilon_{21}$  puisque

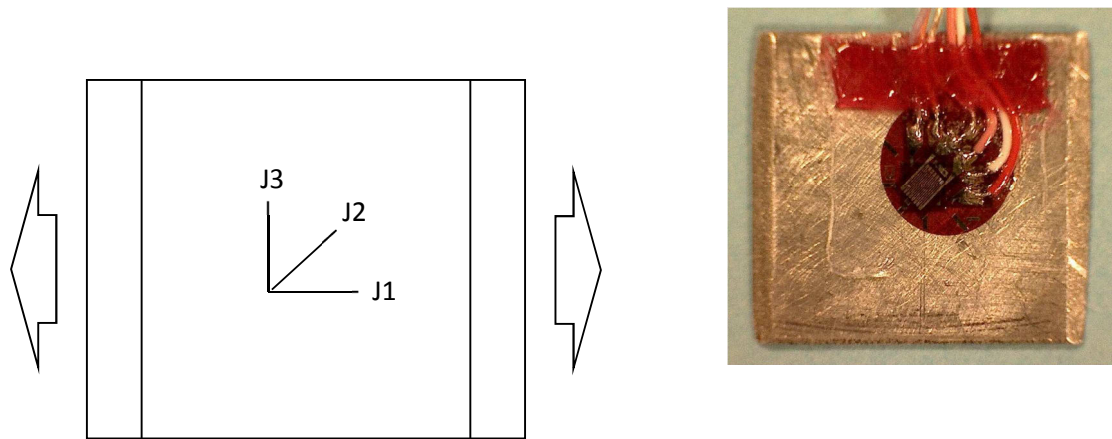
$$\frac{\Delta L}{L_0} = \sqrt{\left(1 + 2\varepsilon_{11} \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 2\varepsilon_{22} \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 4\gamma \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\right)} - 1 \approx \varepsilon_{12} \approx \varepsilon_{21} \quad (\text{Al.f})$$

La contrainte associée à chacune de ces déformations est finalement déterminée à partir de la loi de Hooke généralisée (Al.g) ou simplement à partir  $\sigma_{ij}=E \varepsilon_{ij}$ .

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (2\mu + \lambda) & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & (2\mu + \lambda) & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & (2\mu + \lambda) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{21} \end{pmatrix} \quad (\text{Al.g})$$

1- Porte-échantillon DRX de traction uniaxiale

Lors de l'étalonnage du porte-échantillon DRX de traction, les jauges ont été placées selon la Figure AI.. La jauge J1 est orientée suivant l'axe de traction et donne ainsi la composante  $\epsilon_{11}$ . La jauge J3 est quant à elle associée à la composante  $\epsilon_{22}$ . La jauge J2 renseigne finalement sur les composantes de cisaillement  $\epsilon_{12}$  et  $\epsilon_{21}$ . Notons qu'aucune jauge n'a été placée sur l'épaisseur des échantillons. Ainsi, les composantes  $\epsilon_{13}$  et  $\epsilon_{33}$  ne peuvent être mesurées. Cependant, la fine épaisseur des échantillons permet d'émettre l'hypothèse que  $\sigma_{11}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$ .



**Figure AI.d : Disposition des extensomètres à fil sur l'échantillon DRX. La jauge J1 est orientée suivant l'axe de traction et donne ainsi la composante  $\epsilon_{11}$ . La jauge J3 est quant à elle associée à la composante  $\epsilon_{22}$ . La jauge J2 renseigne finalement sur les composantes de cisaillement  $\epsilon_{12}$  et  $\epsilon_{21}$ .**

Pour les quatre rayons de courbure utilisés, cinq mesures successives de résistivité électrique ont été réalisées. Notons qu'un démontage complet du système entre chaque application de contrainte a été effectué. Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux sont présentés dans le **Tableau AI..**

Dans un premier temps, il est intéressant de noter que les mesures sont convenablement reproductibles. Un écart d'environ 10 MPa est cependant observé entre la contrainte  $\sigma_{11}$  théoriquement appliquée et la contrainte réelle. De plus, une contrainte  $\sigma_{22}$  presque nulle est observée, en accord avec l'application d'une contrainte uniaxiale. Notons qu'un cisaillement  $\sigma_{12}$  est observé dans chacun des cas.

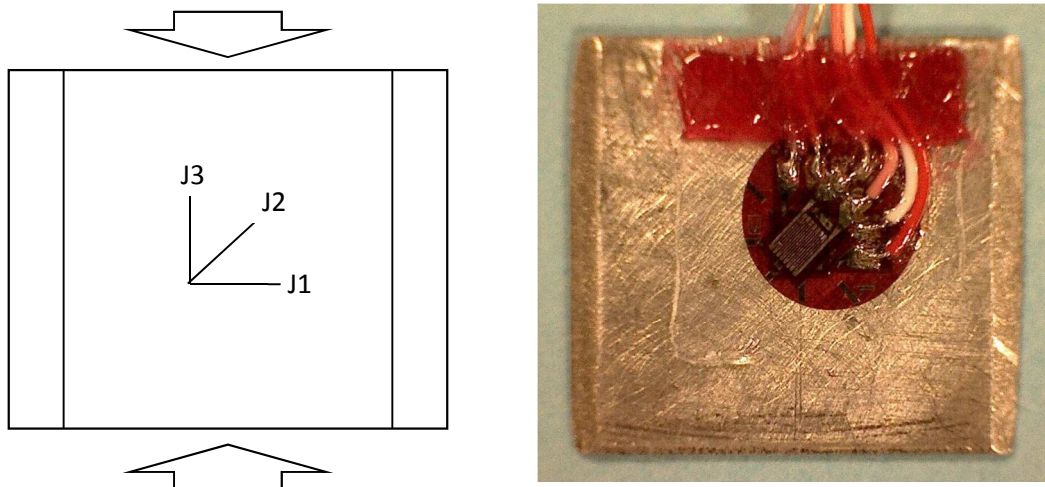
Rayon de courbure utilisé (mm)	Contrainte théorique $\sigma_{11}$ (MPa)	Contrainte réelle $\sigma_{11}$ suivant J1 (MPa)	Contrainte réelle moyenne $\sigma_{22}$ suivant J3 (MPa)	Contrainte réelle moyenne $\sigma_{12}$ suivant J2 (MPa)
650	31	Expérience 1 : 26	10	19
		Expérience 2 : 36	5	17
		Expérience 3 : 34	6	13
		Expérience 4 : 36	6	17
		Expérience 5 : 35	7	16
325	62	Expérience 1 : 63	2	27
		Expérience 2 : 62	3	31
		Expérience 3 : 65	2	24
		Expérience 4 : 64	3	23
		Expérience 5 : 65	1	25

217	92	Expérience 1 : 94	0	40
		Expérience 2 : 77	3	44
		Expérience 3 : 83	3	42
		Expérience 4 : 86	2	40
		Expérience 5 : 88	0	40
163	110	Expérience 1 : 116	0	44
		Expérience 2 : 120	0	41
		Expérience 3 : 122	0	46
		Expérience 4 : 124	0	42
		Expérience 5 : 119	0	40

**Tableau AI.b : Etalonnage du porte-échantillon DRX de traction uniaxiale. Une incertitude d'environ 10 MPa est observé pour la contrainte de traction  $\sigma_{11}$ .**

### 2-Porte-échantillon DRX de compression uniaxiale

Lors de l'étalonnage du porte-échantillon DRX de compression uniaxiale, les jauges ont été placées selon la Figure AI.. La jauge J3 est orientée suivant l'axe de traction et donne ainsi la composante  $\epsilon_{11}$ . La jauge J1 est quant à elle associée à la composante  $\epsilon_{22}$ . La jauge J2 renseigne finalement sur les composantes de cisaillement  $\epsilon_{12}$  et  $\epsilon_{21}$ . Notons que de la même manière que précédemment, aucune jauge n'a été placée sur l'épaisseur des échantillons. Ainsi, les composantes  $\epsilon_{13}$  et  $\epsilon_{33}$  ne peuvent être mesurée. Cependant, la fine épaisseur des échantillons permet d'émettre l'hypothèse que  $\sigma_{11}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$ .



**Figure AI.e : Disposition des extensomètres à fil sur l'échantillon DRX. La jauge J3 est orientée suivant l'axe de compression et donne ainsi la composante  $\epsilon_{11}$ . La jauge J1 est quant à elle associée à la composante  $\epsilon_{22}$ . La jauge J2 renseigne finalement sur les composantes de cisaillement  $\epsilon_{12}$  et  $\epsilon_{21}$ .**

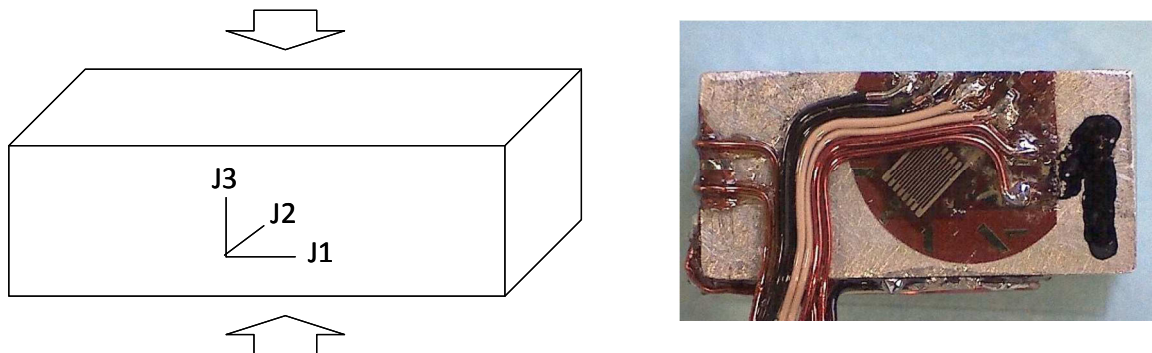
Le but de cet étalonnage a principalement été d'évaluer la valeur des coefficients de frottement dans l'équation de Kellerman et Klein de sorte à être le plus précis possible sur le niveau de contrainte appliqué sur l'échantillon. Dans le cadre de ces travaux, trois mesures successives de résistivité électrique ont été réalisées. Notons qu'un démontage complet du système entre chaque application de contrainte a été effectué. Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux sont présentés dans le Tableau AI. et supposent un coefficient de frottement  $\mu = 0,15$  puisqu'un écart minimum moyen d'environ 10 MPa est observé entre la contrainte théoriquement appliquée et la contrainte réelle. Ce facteur sera ainsi choisi dans la suite de l'étude lors de l'évaluation de la contrainte appliquée.

Couple de serrage appliqué (N.m)	Contrainte théorique engendrée en fonction du coefficient de frottement choisi (MPa)	Contrainte réelle $\sigma_{11}$ suivant J3 (MPa)	Contrainte réelle moyenne $\sigma_{22}$ suivant J1 (MPa)	Contrainte réelle moyenne $\sigma_{12}$ suivant J2 (MPa)
0,1	$\mu = 0,10 \rightarrow \sigma = -17$ $\mu = 0,15 \rightarrow \sigma = -22$ $\mu = 0,20 \rightarrow \sigma = -31$	Expérience 1 : -22 Expérience 2 : -39 Expérience 3 : -42 <b>Moyenne = -34</b>	75 98 72	38 32 34
0,2	$\mu = 0,10 \rightarrow \sigma = -34$ $\mu = 0,15 \rightarrow \sigma = -44$ $\mu = 0,20 \rightarrow \sigma = -63$	Expérience 1 : -43 Expérience 2 : -57 Expérience 3 : -51 <b>Moyenne = -50</b>	124 137 144	52 51 64
0,3	$\mu = 0,10 \rightarrow \sigma = 51$ $\mu = 0,15 \rightarrow \sigma = 66$ $\mu = 0,20 \rightarrow \sigma = 94$	Expérience 1 : -51 Expérience 2 : -61 Expérience 3 : -53 <b>Moyenne = -55</b>	184 200 212	75 78 87
0,4	$\mu = 0,10 \rightarrow \sigma = 68$ $\mu = 0,15 \rightarrow \sigma = 88$ $\mu = 0,20 \rightarrow \sigma = 126$	Expérience 1 : -80 Expérience 2 : -73 Expérience 3 : -83 <b>Moyenne = -79</b>	266 152 350	140 190 211

**Tableau A1.c : Etalonnage du porte-échantillon DRX de compression uniaxiale. Une incertitude d'environ 10 MPa est observé.**

### 3-Porte-échantillon dilatométrie de compression uniaxiale

Lors de l'étalonnage du porte-échantillon dilatométrie de compression uniaxiale, les jauges ont été placées selon la Figure A1.. La jauge J3 est orientée suivant l'axe de compression et donne ainsi la composante  $\epsilon_{11}$ . La jauge J1 est quant à elle associée à la composante  $\epsilon_{22}$ . La jauge J2 renseigne finalement sur les composantes de cisaillement  $\epsilon_{12}$  et  $\epsilon_{21}$ .



**Figure A1.f : Disposition des extensomètres à fil sur l'échantillon DRX. La jauge J3 est orientée suivant l'axe de compression et donne ainsi la composante  $\epsilon_{11}$ . La jauge J1 est quant à elle associée à la composante  $\epsilon_{22}$ . La jauge J2 renseigne finalement sur les composantes de cisaillement  $\epsilon_{12}$  et  $\epsilon_{21}$ .**



Le but de cet étalonnage a comme précédemment été d'évaluer la valeur des coefficients de frottement dans l'équation de Kellerman et Klein pour ce porte-échantillon. Dans le cadre de ces travaux, deux échantillons ont été analysés. Une seule mesure de résistivité électrique par échantillon a été effectuée. Les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux sont présentés dans le Tableau AI. et supposent un coefficient de frottement  $\mu = 0,10$  puisqu'un écart minimum moyen d'environ 15 MPa est observé entre la contrainte théoriquement appliquée et la contrainte réelle. Ce facteur sera ainsi choisi dans la suite de l'étude lors de l'évaluation de la contrainte appliquée. Il est cependant important de noter qu'un effet de torsion non négligeable peut être engendré par ce montage si un léger défaut de parallélisme des échantillons existe. Ainsi, plus le couple de serrage est important, plus la contrainte appliquée devient multiaxiale. Les résultats obtenus dans le cadre de ces expériences sont en conséquence à étudier avec précaution.

Couple de serrage appliqué (N.m)	Contrainte théorique engendrée en fonction du coefficient de frottement choisi (MPa)	Contrainte réelle $\sigma_{11}$ suivant J3 (MPa)	Contrainte réelle moyenne $\sigma_{22}$ suivant J1 (MPa)	Contrainte réelle moyenne $\sigma_{12}$ suivant J2 (MPa)
1,5	$\mu = 0,10 \rightarrow \sigma = -37$ $\mu = 0,15 \rightarrow \sigma = -26$ $\mu = 0,20 \rightarrow \sigma = -20$	Echantillon 1 : -11 Echantillon 2 : -58 <b>Moyenne = -35</b>	8 7	12 62
3	$\mu = 0,10 \rightarrow \sigma = -75$ $\mu = 0,15 \rightarrow \sigma = -52$ $\mu = 0,20 \rightarrow \sigma = -40$	Echantillon 1 : -67 Echantillon 2 : -143 <b>Moyenne = -105</b>	40 46	134 191

**Tableau AI.d : Etalonnage du porte-échantillon DRX de compression uniaxiale. Une incertitude d'environ 15 MPa est observé.**



## Annexe II

Les essais de compressions réalisés dans le cadre de l'étude de l'influence d'une sollicitation mécanique sur la transformation martensitique dans l'alliage PuGa 1at.% sont présentés dans cette Annexe. Comme détaillé dans le Chapitre III (section 2.2.), les courbes déformation-contrainte présentent des comportements différents lorsque l'effort appliqué est inférieur (Figure All.a) ou supérieur à 150 MPa (Figure All.b). En effet, dans le deuxième cas, une augmentation conséquente de la contrainte sur un faible domaine de déformation est notée au-delà de 150 MPa.

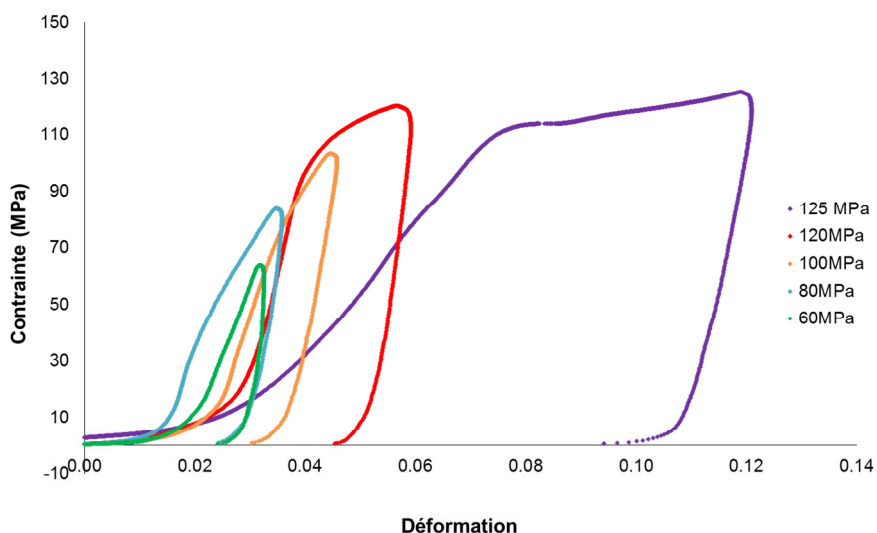


Figure All.a : Courbes déformation-contrainte entre 60 MPa et 125 MPa.

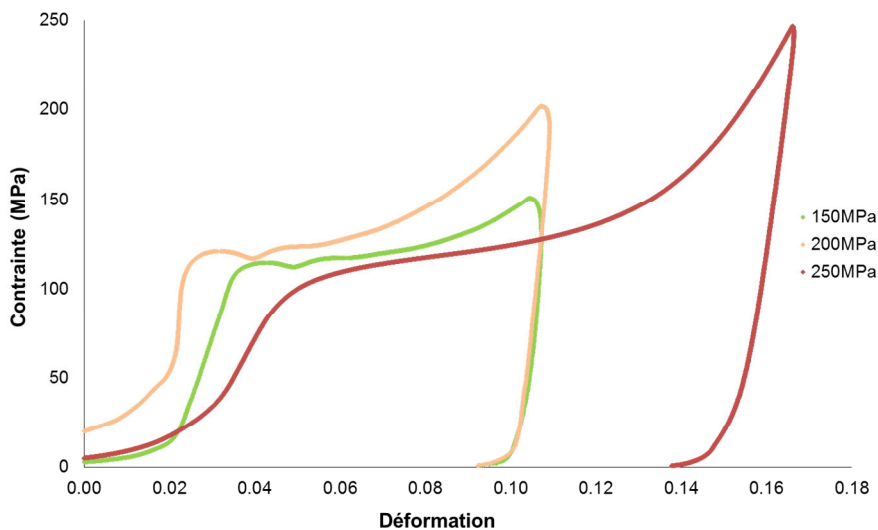


Figure All.b : Courbes déformation-contrainte entre 150 MPa et 250 MPa. Les trois domaines présentés dans le Chapitre III.2.2. sont en effet observés à partir de 150 MPa.



## Annexe III

Cette annexe vise à présenter la nature des différentes matrices de distorsion utilisées dans l'ensemble du Chapitre IV. Ces dernières correspondent aux 24 variants de phase  $\alpha'$  existants relatifs aux 24 symétries ponctuelles de la structure cubique de la phase parente  $\delta$ .

Notons que  $a_\delta = 4,631 \text{ \AA}$ ,  $a_{\alpha'} = 6,173 \text{ \AA}$ ,  $b_{\alpha'} = 4,838 \text{ \AA}$ ,  $c_{\alpha'} = 10,921 \text{ \AA}$ ,  $\beta_{\alpha'} = 101,873^\circ$  et que le mode de shuffle considéré est  $h_1 = 0,63$  et  $h_2 = 0,15$  :

Variant $i$	Symétrie	Déformation libre $\varepsilon_a^{\alpha'(i)}$ (%)	$\eta_1(i)$ et $\theta(^\circ)$	$\eta_2(i)$ et $\theta(^\circ)$
1	Identité	$\begin{pmatrix} -15,82 & -3,248 & 0,192 \\ & -1,835 & 1,143 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[3,9 \ 1 \ 0]_\delta$ 0	$[8,6 \ 1 \ 1,8]_\delta$ -14,1
2	$[-110]_\delta, \pi$	$\begin{pmatrix} -1,835 & -3,248 & 1,142 \\ & -15,82 & 0,192 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[1 \ 3,2 \ 3,3]_\delta$ 67,9	$[1 \ 3,8 \ 2,4]_\delta$ 65,3
3	$[110]_\delta, \pi$	$\begin{pmatrix} -1,835 & -3,248 & -1,143 \\ & -15,82 & -0,192 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[1 \ 3,8 \ -2,4]_\delta$ 65,3	$[1 \ 3,2 \ -3,3]_\delta$ 68
4	$[-101]_\delta, \pi$	$\begin{pmatrix} -0,64 & 1,143 & 0,192 \\ & -1,835 & -3,248 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1 \ -11 \ -41,4]_\delta$ 87,6	$[-1,8 \ 1 \ 8,6]_\delta$ 80,2
5	$[101]_\delta, \pi$	$\begin{pmatrix} -0,64 & -1,143 & 0,192 \\ & -1,835 & 3,248 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1 \ 11 \ -41,4]_\delta$ 85	$[1,8 \ 1 \ -8,6]_\delta$ 76,9
6	$[0-11]_\delta, \pi$	$\begin{pmatrix} -15,82 & 0,192 & -3,248 \\ & -0,64 & 1,143 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[23,2 \ -2,3 \ 1]_\delta$ 20,1	$[5,1 \ -1,5 \ 1]_\delta$ 32,2
7	$[011]_\delta, \pi$	$\begin{pmatrix} -15,82 & -0,192 & 3,248 \\ & -0,64 & 1,143 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[-5,1 \ -1,5 \ 1]_\delta$ 10,8	$[-23,2 \ -2,3 \ 1]_\delta$ 9,1
8	$[111]_\delta, 2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -0,64 & 0,192 & 1,143 \\ & -15,82 & -3,248 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[-3,3 \ 3,2 \ 1]_\delta$ 59,4	$[-2,4 \ 3,8 \ 1]_\delta$ 72,7
9	$[111]_\delta, -2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -1,835 & 1,143 & -3,248 \\ & -0,64 & 0,192 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1 \ -2,2 \ 1,8]_\delta$ 82,1	$[1 \ -7,6 \ 6,1]_\delta$ 84,7
10	$[-111]_\delta, 2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -1,835 & -1,143 & -3,248 \\ & -0,64 & -0,192 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1 \ 2,2 \ 1,8]_\delta$ 59,9	$[1 \ 7,5 \ 6,1]_\delta$ 73
11	$[-111]_\delta, -2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -0,64 & 0,192 & -1,143 \\ & -15,82 & 3,248 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[2,4 \ -3,8 \ 1]_\delta$ 72,7	$[3,3 \ -3,2 \ 1]_\delta$ 59,4

Variant $i$	Symétrie	Déformation libre $\varepsilon_a^{\alpha(i)}$ (%)	$n_1(i)$ et $\theta(^{\circ})$	$n_2(i)$ et $\theta(^{\circ})$
12	$[1-11]_{\delta}, 2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -1,835 & 1,143 & 3,248 \\ & -0,64 & -0,192 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1 \ -7,6 \ -6]_{\delta}$ 84,7	$[1 \ -2,2 \ -1,8]_{\delta}$ 82
13	$[1-11]_{\delta}, -2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -0,64 & -0,192 & -1,143 \\ & -15,82 & -3,248 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[2,4 \ 3,8 \ 1]_{\delta}$ 44,9	$[3,3 \ 3,2 \ 1]_{\delta}$ 32
14	$[11-1]_{\delta}, 2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -1,835 & -1,143 & 3,248 \\ & -0,64 & 0,192 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1 \ 7,6 \ -6,1]_{\delta}$ 73	$[1 \ 2,2 \ -1,8]_{\delta}$ 59,9
15	$[11-1]_{\delta}, -2\pi/3$	$\begin{pmatrix} -0,64 & -0,192 & 1,143 \\ & -15,82 & 3,248 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[-3,3 \ -3,2 \ 1]_{\delta}$ 32	$[-2,4 \ -3,8 \ 1]_{\delta}$ 44,9
16	$[100]_{\delta}, \pi$	$\begin{pmatrix} -15,82 & 3,248 & -0,192 \\ & -1,835 & 1,143 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[-8,6 \ 1 \ 1,8]_{\delta}$ 24	$[-41,4 \ 11 \ 1]_{\delta}$ 29,4
17	$[010]_{\delta}, \pi$	$\begin{pmatrix} -15,82 & 3,248 & 0,192 \\ & -1,835 & -1,143 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[41,3 \ -11 \ 1]_{\delta}$ 29,4	$[-8,6 \ 1 \ -1,8]_{\delta}$ 24
18	$[001]_{\delta}, \pi$	$\begin{pmatrix} -15,82 & -3,248 & -0,192 \\ & -1,835 & -1,143 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[8,6 \ 1 \ -1,8]_{\delta}$ 14,1	$[-41,3 \ -11 \ 1]_{\delta}$ 1,5
19	$[100]_{\delta}, \pi/2$	$\begin{pmatrix} -15,82 & 0,192 & -3,248 \\ & -0,64 & -1,143 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[23,2 \ 2,3 \ 1]_{\delta}$ 9,1	$[5,1 \ 1,5 \ 1]_{\delta}$ 10,8
20	$[100]_{\delta}, 3\pi/2$	$\begin{pmatrix} -15,82 & 0,192 & 3,248 \\ & -0,64 & -1,143 \\ \text{Sym} & & -1,835 \end{pmatrix}$	$[-5,1 \ 1,5 \ 1]_{\delta}$ 32,2	$[-23,2 \ 2,3 \ 1]_{\delta}$ 20,1
21	$[010]_{\delta}, \pi$	$\begin{pmatrix} -0,64 & 1,143 & 0,192 \\ & -1,835 & 3,248 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[-1,8 \ 1 \ -8,6]_{\delta}$ 80,2	$[1 \ -11 \ 41,3]_{\delta}$ 87,6
22	$[010]_{\delta}, 3\pi/2$	$\begin{pmatrix} -0,64 & -1,143 & -0,192 \\ & -1,835 & -3,248 \\ \text{Sym} & & -15,82 \end{pmatrix}$	$[1,8 \ 1 \ 8,6]_{\delta}$ 76,9	$[1 \ 11 \ 41,3]_{\delta}$ 85
23	$[001]_{\delta}, \pi$	$\begin{pmatrix} -1,835 & 3,248 & -1,143 \\ & -15,82 & 0,192 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[1 \ -3,8 \ -2,4]_{\delta}$ 89,6	$[1 \ -3,2 \ -3,3]_{\delta}$ 87,9

Variant $i$	Symétrie	Déformation libre $\varepsilon_a^{\alpha(i)}$ (%)	$n_1(i)$ et $\theta(^{\circ})$	$n_2(i)$ et $\theta(^{\circ})$
24	$[001]_{\delta}, 3\pi/2$	$\begin{pmatrix} -1,835 & 3,248 & 1,143 \\ & -15,82 & -0,192 \\ \text{Sym} & & -0,64 \end{pmatrix}$	$[1 \ -3,2 \ 3,3]_{\delta}$ 89,6	$[1 \ -3,8 \ 2,4]_{\delta}$ 87,9

Tableau AIII.a : Variants cristallographiques de la phase  $\alpha'$  pour le cisaillement partiel moyen  $h_a$  ( $h_1 = 0,63$  et  $h_2 = 0,15$ ) : opération de symétrie de la phase  $\delta$ , déformations libres, normales aux plans d'accolement et angles  $\theta$  de ces normales avec la normale  $n_1(1)$  (§IV.3).





Annexe IV : Energies d'interaction (cas élastique)

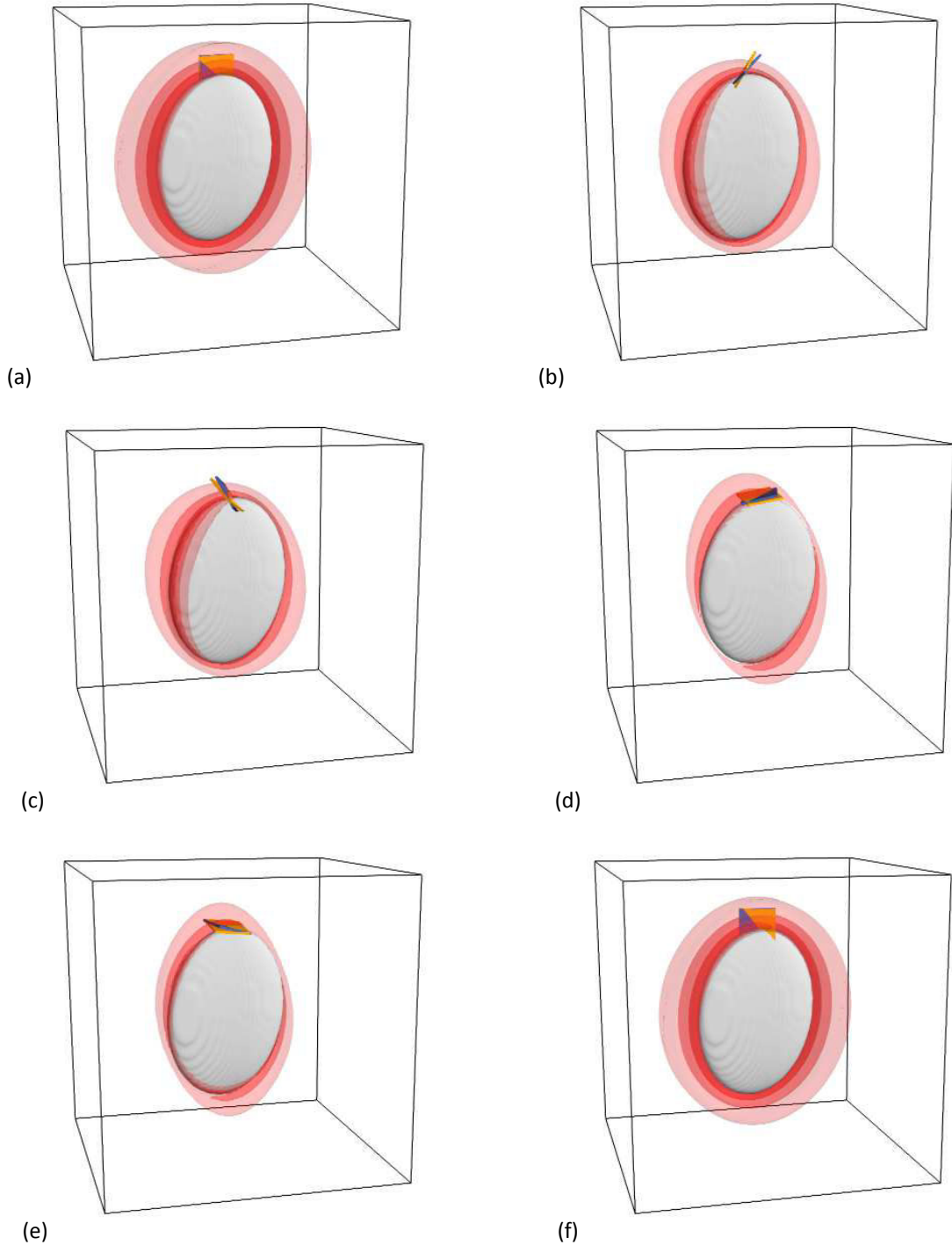


Figure AIV.a: Densité d'énergie d'interaction entre la plaquette de variant 1 et des germes de variant (a) 1 à (f) 6, dont les deux orientations possibles sont représentées par les carrés bleu et orange. Les iso-surfaces rouges du plus foncé au plus clair correspondent à  $-2 \times 10^8$ ,  $-10^8$  et  $-5 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> respectivement.

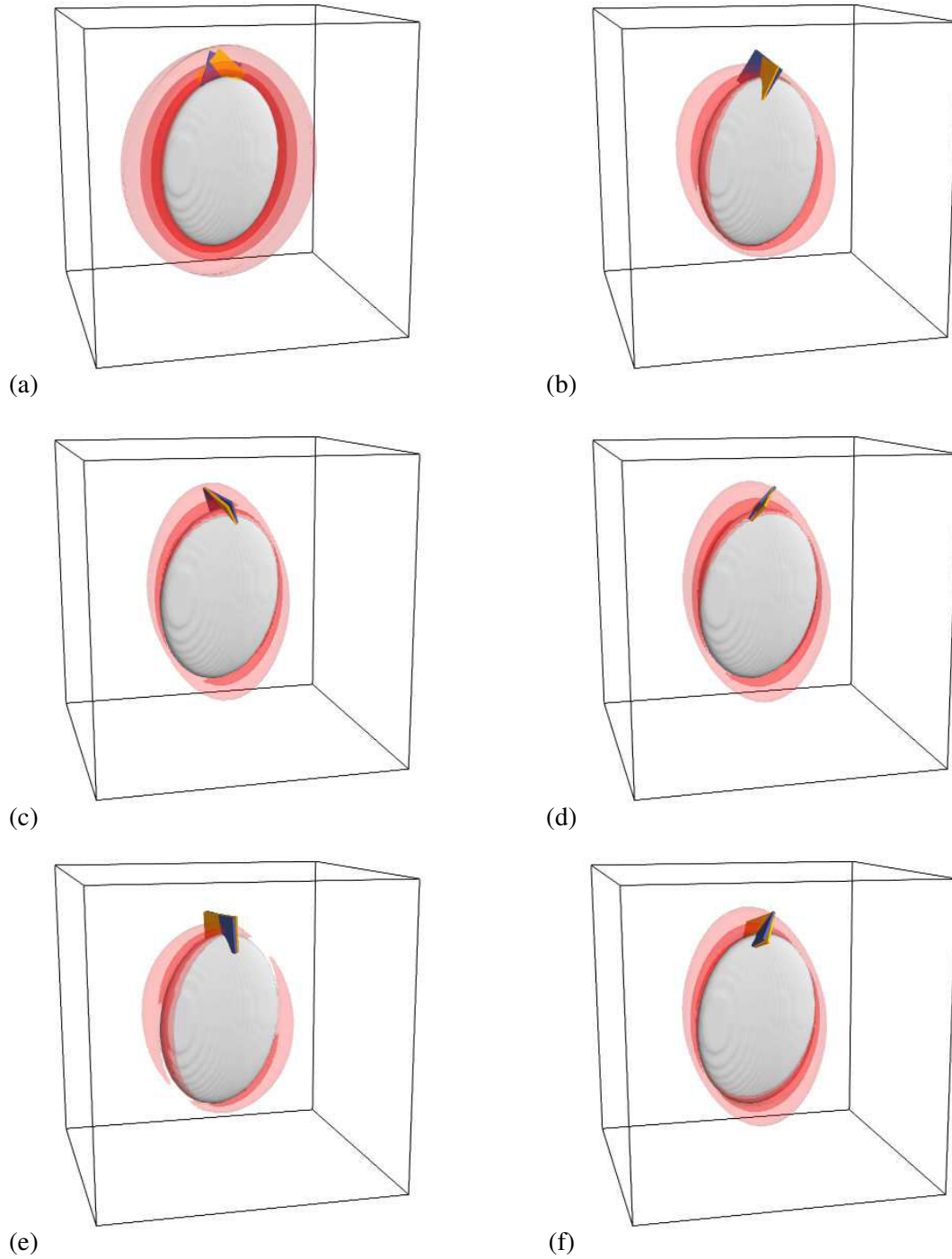


Figure AIV.b : Densité d'énergie d'interaction entre la plaquette de variant 1 et des germes de variant (a) 7 à (f) 12, dont les deux orientations possibles sont représentées par les carrés bleu et orange. Les iso-surfaces rouges du plus foncé au plus clair correspondent à  $-2 \times 10^8$ ,  $-10^8$  et  $-5 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> respectivement.

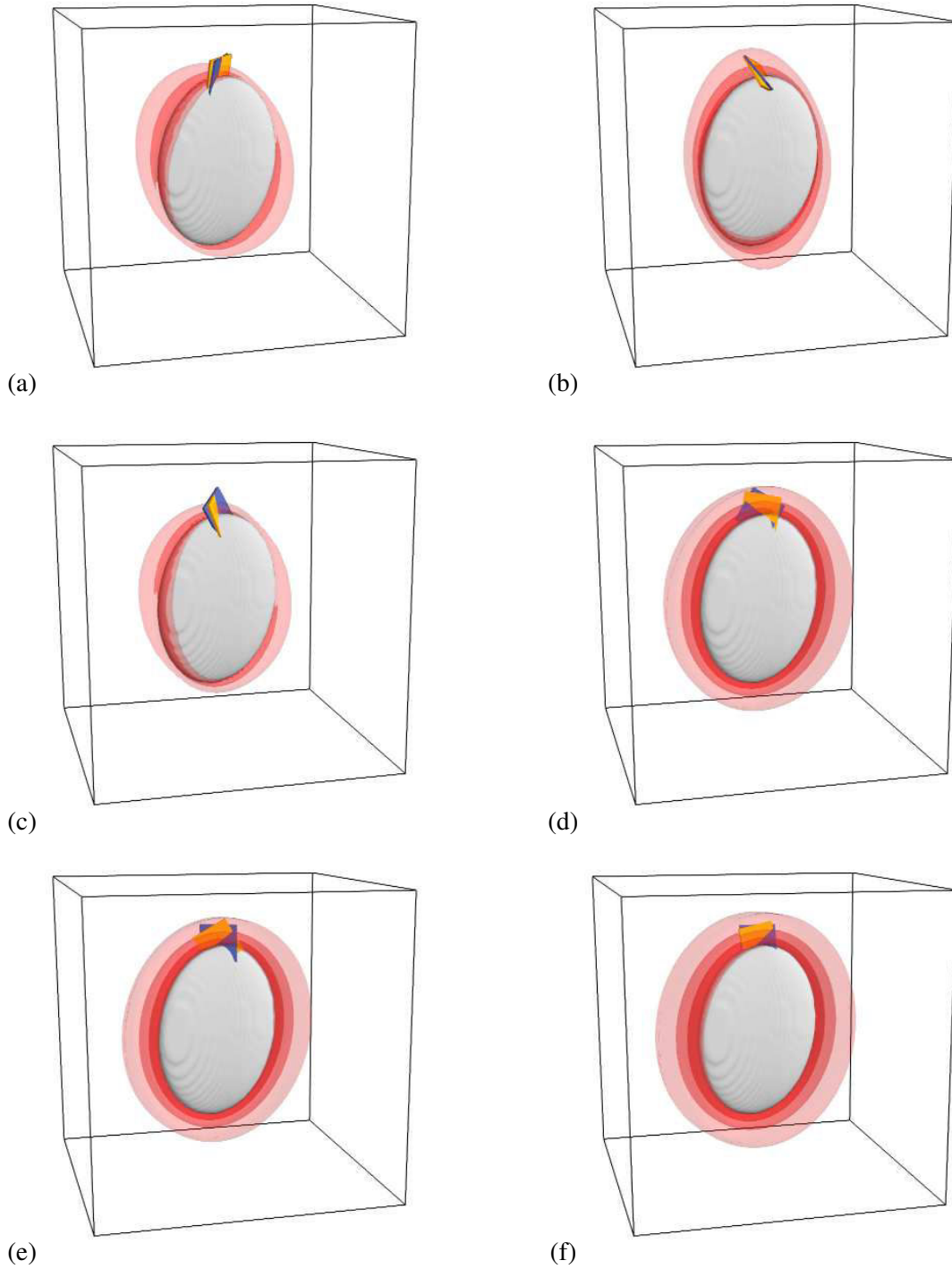


Figure AIV.c : Densité d'énergie d'interaction entre la plaquette de variant 1 et des germes de variant (a) 13 à (f) 18, dont les deux orientations possibles sont représentées par les carrés bleu et orange. Les iso-surfaces rouges du plus foncé au plus clair correspondent à  $-2 \times 10^8$ ,  $-10^8$  et  $-5 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> respectivement.

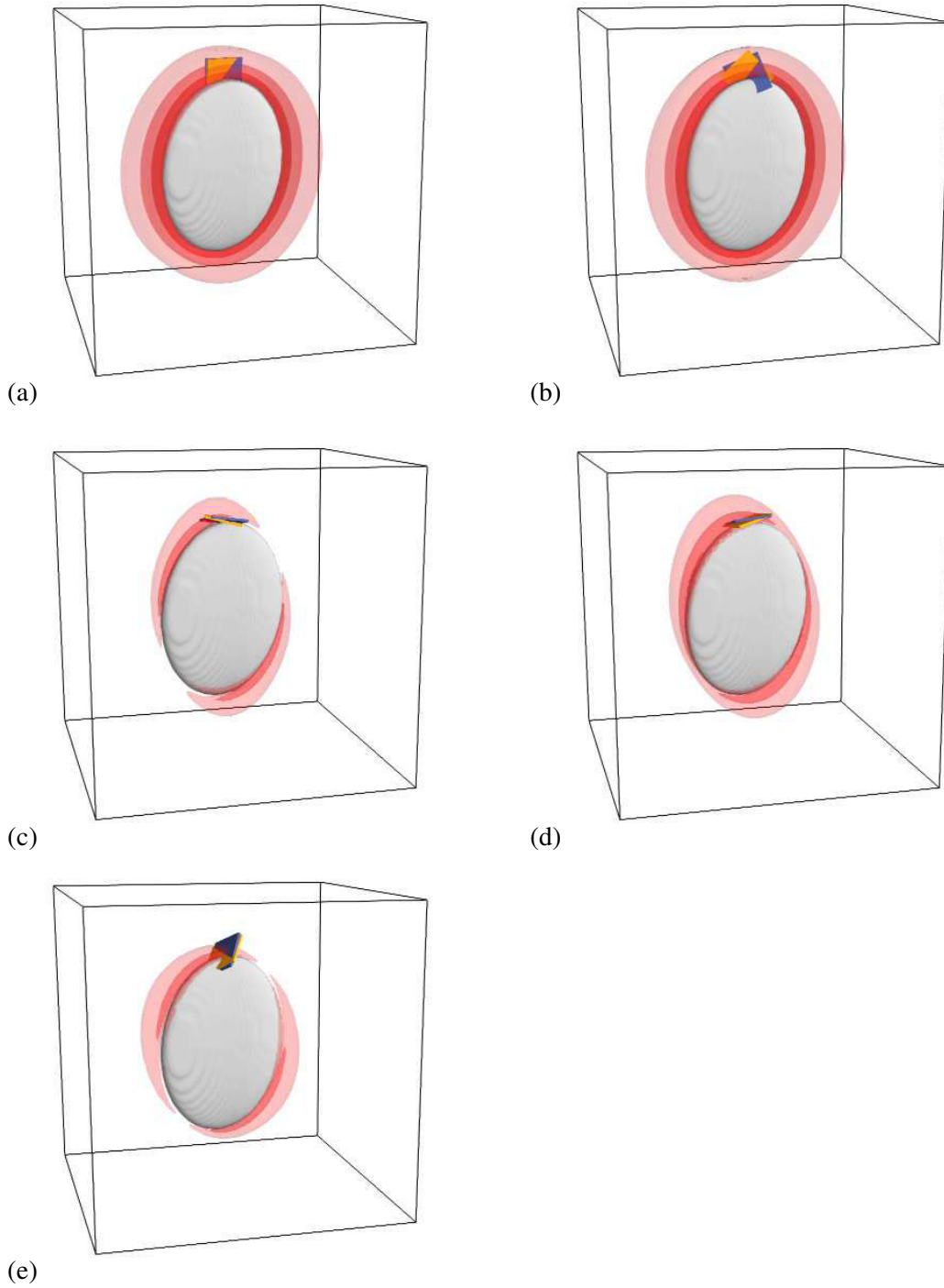


Figure AIV.d : Densité d'énergie d'interaction entre la plaquette de variant 1 et des germes de variant (a) 19 à (e) 23, dont les deux orientations possibles sont représentées par les carrés bleu et orange. Les iso-surfaces rouges du plus foncé au plus clair correspondent à  $-2 \times 10^8$ ,  $-10^8$  et  $-5 \times 10^7$  J/m<sup>3</sup> respectivement.

# ***Bibliographie***



- [**ABR 07**] S.I. Abramenko, Y.N. Zuyev, V.N. Korzyukov, A.M. Lyasota, B.G. Levakov, A.A. Snopkov, A.V. Troshev, *A TTT-diagram for  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation of unalloyed plutonium*, Journal of Alloys and Compounds, Volumes 444-445 (2007) Pages 207-211
- [**ACT 69**] A.F. Acton, M. Bevis, *A generalised martensite crystallography theory*, Materials Science and Engineering, Volume 5 (1969) Pages 19-29
- [**ADL 86**] P.H. Adler, G.B. Olson, D.S. Margolies, *Kinematics of  $\delta \rightarrow \alpha$  and  $\alpha \rightarrow \delta$  martensitic transformation in plutonium alloys*, Acta Metallurgica, Volume 34 (1986) Pages 2053-2064
- [**ADL 87**] P.H. Adler, G.B. Olson, *Crystallographic considerations of the  $\delta \rightarrow \alpha$  displacive transformation in plutonium alloys*, Actes de International conference on martensitic transformations, ICOMAT -86 (1987)
- [**ADL 91**] P.H. Adler, *Thermodynamic equilibrium in the low-solute regions of Pu-group MIA metal binary systems*, Metallurgical Transactions A, Volume 22A (1991) Pages 2237-2246
- [**ADL 92**] P.H. Adler, G.B. Olson, M.F. Stevens, G.F. Gallegos, *On the constitutive relations for  $\delta \rightarrow \alpha$  and  $\alpha \rightarrow \delta$  martensitic transformation plasticity in plutonium alloys*, Acta Metallurgica et Materialia, Volume 40 (1992) Pages 1073-1082
- [**AND 02**] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, *Computational tools for materials science*, CALPHAD Conference, Volume 26 (2002) Pages 273-312
- [**BAI 24**] E.C. Bain, *The nature of martensite*, Transactions of the American Institute of Mining, Volume 70 (1924) Pages 25-46
- [**BAH 87**] H.K.D.H. Bhadeshia, *Worked Examples in the Geometry of Crystals*, The Institute of Metals (1987)
- [**BOR 00**] A. Borgenstam, A. Engström, L. Höglund, J. Ågren, *DICTRA a Tool for Simulation of Diffusional Transformations in Alloys*, Journal of Phase Equilibria, Volume 21 (2000) Pages 269-280
- [**BOW 54**] J.S. Bowles, J.K. Mackenzie, *The crystallography of martensite transformations I*, Acta Metallurgica, Volume 2 (1954) Pages 129-137
- [**BOW 69**] J.S. Bowles, D.P. Dunne, *The role of plastic accommodation in the (225) martensite transformation*, Acta Metallurgica, Volume 17 (1969) Pages 677-685
- [**BLO 06A**] K.J.M. Blobaum, C.R. Krenn, M.A. Wall, T.B. Massalski, A.J. Schwartz, *Nucleation and growth of the  $\alpha'$  martensitic phase in Pu-Ga alloys*, Acta Materialia, Volume 54 (2006) Pages 4001-4011
- [**BLO 06B**] K.J.M. Blobaum, C.R. Krenn, J.N. Mitchell, J.J. Haslam, M.A. Wall, T.B. Massalski, A.J. Schwartz, *Evidence of transformation bursts during thermal cycling of a Pu-Ga alloy*, Metallurgical and Materials Transactions, Volume 37A (2006) Pages 567-577

- [BLO 11] K.J.M. Blobaum, J.R. Jeffries, A.J. Schwartz, H. Cynn, W. Yang, M.A. Wall, W.J. Evans, *In situ X-ray diffraction study of the  $\delta \rightarrow \alpha'$  isothermal martensitic transformation kinetics in a PuGa alloy*, Journal of Nuclear Materials, Volume 412 (2011) Pages 327-333
- [BRO 84] M.S.S. Brooks, *Calculated cohesive energies of the light actinide metals*, Journal of Physics k, Volume 14 (1984) Page 1157
- [BUL 56] R. Bullough, B.A. Bilby, *Continuous Distributions of Dislocations: Surface Dislocations and the Crystallography of Martensitic Transformations*, Proceedings of the Physical Society, Volume B (1956) Page 1276
- [CEC 53] R.E. Cech and J.H. Hollomon, *Rate of formation of isothermal martensite in Fe Ni Mn alloy*, Transactions of the American Institute of Mining, Volume 197(1953) Page 685
- [CHE 76] N.T. Chebotarev, O.N. Utkina, *Plutonium and other Actinides 1975*, H. Blank, R. Lindner (1976) Pages 559-565
- [CHO 85] M.A. Choudhry, A.G. Crocker, *The crystallography of the  $\delta$  to  $\alpha$  martensitic transformation in plutonium alloys*, Journal of Nuclear Materials, Volume 127 (1985) Pages 119-124
- [CON 14] S.D. Conradson, N. Bock, J.M. Castro, *Nanoscale heterogeneity, premartensitic nucleation, and a new plutonium structure in metastable  $\delta$  fcc Pu-Ga alloys*, Physical Review B, Volume 89, (2014) Page 224102
- [COH 79] M. Cohen, G.B. Olson and P.C. Clapp, *On the classification of displacive phase transformations*, Proc. ICOMAT-79, MIT Press (1979) Page 1
- [CRO 71] A.G. Crocker, *The crystallography of deformation-twinning in alpha-plutonium*, Journal of Nuclear Materials, Volume 41 (1971) Pages 167-177
- [DEL 97] P. Deloffre, *Etude de la stabilité de la phase des alliages de plutonium obtenue par additions d'éléments deltagènes*, Thèse de doctorat Physique, Université Paris 11 (1997)
- [DIN 91] A.T. Dinsdale, *SGTE data for pure elements*, Calphad, Volume 15 (1991) Pages 317-425
- [DOR 01] M. Dormeival, *Structure électronique d'alliages Pu-Ce(-Ga) et Pu-Am(-Ga) stabilisés en phase  $\delta$* , Thèse de doctorat Chimie – Physique, Université Dijon (2001)
- [EDW 68] G.R. Edwards, R.E. Tate, E.A. Hakkila, *Diffusion in stabilized delta plutonium, I. Gallium*, Journal of Nuclear Materials, Volume 25 (1968) Pages 304-309
- [ELL 64] F.H. Ellinger, C.C. Land, V.O. Struebing, *The plutonium-gallium system*, Journal of Nuclear Materials, Volume 12 (1964) Pages 226-236



[ENG 94] A. Engström, L. Höglund, J. Ågren, Computer simulation of diffusion in multiphase systems, *Metallurgy and Materials Transactions*, Volume A25 (1994) Pages 1127-1134

[ESH 57] J. Eshelby, *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems*, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Volume 241 (1957) Pages 376–396

[ESH 61] J. Eshelby, Chapter 2: *Elastic inclusions and inhomogeneities*, *Progress in Solid Mechanics*, North-Holland, Volume 2 (1961) pages 89–140

[FAI 65] M.E. Faiers, R.G. Loasby, B.J. Ward, J.T. Orme, B.R. Spicer, *Transformation kinetics of the  $\alpha$ - $\beta$  and  $\delta$ - $\alpha$  transitions in pure and alloyed plutonium*, *Plutonium 1965* Chapman and Hall (1965) Pages 64-87

[FAU 10] P. Faure, C. Genestier, *X-ray diffraction study of  $\delta$ -stabilized plutonium alloys under pressure*, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 397 (2010) 74-79

[FAU 96] Ph. Faure, B. Deslandes, D. Bazin, C. Tailland, R. Doukhan, J.M. Fournier, A. Falanga, *Lattice collapse around gallium in PuGa alloys as revealed by X-ray absorption spectroscopy*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 244 (1996) Pages 131-139

[GOL 75] A. Goldberg, R.L. Rose, J.C. Shyne, *Effect of stress and plastic deformation on the transformation of the delta phase in a Pu 1at. % Ga alloy*, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 55 (1975) Pages 33-52

[GOL 76] A. Goldberg, J.C. Shyne, *Thermodynamic analysis of stress and pressure effects on the  $\delta \rightarrow \alpha$  transformation in plutonium alloys*, *Journal of Nuclear Materials*, Volume 60 (1976) Pages 137-144

[GRA 46] R.A. Grange, H.M. Stewart, *The Temperature Range of Martensite Formation*, *Transactions of the American Institute of Mining*, Volume 167 (1946) Pages 467-490

[GRO 09] R. Gröger, T. Lookman, A. Saxena, *Atomistic studies of transformation pathways and energetics in plutonium*, *Philosophical Magazine*, Volume 89 (2009) Pages 1779–1792

[GUP 51] S.C. Gupta, B.S. Lement, *Isothermal formation of martensite at sub-zero temperatures in high chromium steels*, *Journal of Metals - Transactions of the American Institute of Mining*, Volume 3 (1951) Pages 727-731

[HEC 00] S.S. Hecker, L.F. Timofeeva, *A tale of two diagrams*, *Los Alamos Science*, Volume 26 (2000) Pages 244-251

[HEC 00B] S.S. Hecker, *Plutonium and its alloys from atoms to microstructure*, *Los Alamos Science*, Volume 26 (2000) Pages 290-335

[HEC 03] S.S. Hecker, *Plutonium: Coping with Instability*, *Journal of Metals*, Volume 55 (2003) Pages 13-18

- [HEC 04A]** S.S. Hecker, D.R. Harbur, T.G. Zocco, *Phase stability and phase transformations in Pu–Ga alloys*, Progress in Materials Science, Volume 49 (2004) Pages 429- 485
- [HEC 04B]** S.S. Hecker, *The Magics of Plutonium: 5f Electrons and Phase Stability*, Metallurgical and Materials Transactions, Volume 35A (2004) 2207-2221
- [HIR 06]** J.P. Hirth, J.N. Mitchell, D.S. Schwartz, T.E. Mitchell, *On the fcc  $\rightarrow$  monoclinic martensite transformation in a Pu–1.7 at.% Ga alloy*, Acta Materialia, Volume 54 (2006) Pages 1917-1925
- [JAR 93]** M. Jarvinen, *Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect*, Journal of Applied Crystallography, Volume 26 (1993) Pages 525-531
- [JIN 05]** Yongmei M. Jin, A.G. Khachaturyan, Y.U. Wang, C.R. Krenn, A. J. Schwartz, *Crystallography of the  $\delta \rightarrow \alpha$  martensitic transformation in plutonium alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A , Volume 36 (2005) Pages 2031-2047
- [JEF 09A]** J.R. Jeffries, K.J.M. Blobaum, M.A. Wall, A.J. Schwartz, *Microstructural evidence for conditioning-dependent  $\delta \rightarrow \alpha$  transformations in retained  $\delta$ -phase PuGa*, Acta Materialia, Volume 57 (2009) Pages 1831-1842
- [JEF 09B]** J. R. Jeffries, K. J. M. Blobaum, M. A. Wall, and A. J. Schwartz, *Evidence for nascent equilibrium nuclei as progenitors of anomalous transformation kinetics in a Pu-Ga alloy*, Phys. Rev. B, Volume 80 (2009) Page 094107
- [KAR 81]** M. Kara, K. Kurki-Suonio, *Symmetrized multipole analysis of orientational distributions*, Acta Crystallographica, Volume 37 (1981) Pages 201-210
- [KAU 58]** L. Kaufman, M. Cohen, *Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations*, B. Chalmers and R. King Pergamon (1958)
- [KHA 83]** Khachaturyan AG., *The theory of structural transformations in solids*, John Wiley & Sons New York (1983)
- [KME 67]** E.A. Kmetko, J.T. Waber, *Electronic band structures of plutonium and its monocarbide*, Plutonium 1965, Chapman and Hall (1967)
- [KNA 56]** H. Knapp, U. Dehlinger, *Mechanik und kinetik der diffusionslosen martensitbildung*, Acta Materialia, Volume 4 (1956) Page 289
- [KRA 71]** G. Krauss, A. R. Marder, *The morphology of martensite in iron alloys*, Metallurgical Transactions, Volume 2 (1971) Pages 2343-2357
- [KUR 48]** G.V. Kurdyumov, O.P. Maksimova, *Kinetics of the Transformation of Austenite into Martensite at Low Temperatures*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Volume 61 (1948) Page 83

- [LAW 02] A.C. Lawson, J.A. Roberts, B. Martinez, J.W. Jr Richardson, *Invar Effect in Pu-Ga Alloys*, *Philos. Mag. B* 82, Volume 18 (2002) Pages 1837–1845
- [LEE 12] T. Lee, M.I. Baskes, A.C. Lawson, S.P. Chen, S.M. Valone, *Atomistic Modeling of the Negative Thermal Expansion in  $\delta$ -Plutonium Based on the Two-State Description*, *Materials* Volume 5 (2012) Pages 1040–1054
- [LEE 77] J. Lee, D. Barnett, H. Aaronson, *The elastic strain energy of coherent ellipsoidal precipitates in anisotropic crystalline solids*, *Metallurgical Transactions A*, Volume 8 (1977) Pages 963–970
- [LIE 66] D. S. Lieberman, *The phenomenological theory of composite martensite part I—The {hhl} habit in steels*, *Acta Metallurgica*, Volume 14 (1966) Pages 1723–1734
- [LOO 08] T. Lookman, A. Saxena, R. Albers, *Phonon mechanisms and transformation paths in Pu*, *Physical Review Letters*, Volume 100 (2008) Page 145504–1–4
- [MAS 07] T.B. Massalski, A.J. Schwartz, *Connections between the Pu–Ga phase diagram in the Pu-rich region and the low temperature phase transformations*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 444–445 (2007) Pages 98–103
- [MIG 07] A. Migliori, I. Mihut, J.B. Betts, M. Ramos, C. Mielke, C. Pantea, D. Miller, *Temperature and time-dependence of the elastic moduli of Pu and Pu–Ga alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volumes 444–445 (2007) Pages 133–137
- [MIT 04] J.N. Mitchell, D.S. Schwartz, M. Stan, C.J. Boehlert, *Phase stability and phase transformations in plutonium and plutonium-gallium alloys*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 35 (2004) Pages 2267–2278
- [MIY 10] Goro Miyamoto, Naomichi Iwata, Naoki Takayama, Tadashi Furuhashi, *Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to ausformed martensite*, *Acta Materialia*, Volume 58 (2010) Pages 6393–6403
- [MOM 76] H.M. Ledbetter, R.L. Moment, *Elastic properties of face-centered-cubic plutonium*, *Acta Metallurgica*, Volume 24 (1976) Pages 891–899
- [MOO 07] K.T. Moore, C.R. Krenn, M.A. Wall, A.J. Schwartz, *Orientation relationship, habit plane, twin relationship, interfacial structure, and plastic deformation resulting from the  $\delta \rightarrow \alpha'$  isothermal martensitic transformation in Pu-Ga alloys*, *Metallurgical and Materials Transactions*, Volume A 38 (2007) Pages 212–222
- [MOU 98] H. Moulinec, P. Suquet, *A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure*, *Computational Methods in Applied Mechanical Engineering*, Volume 157 (1998) Pages 69–94
- [MUR 87] T. Mura, *Micromechanics of Defects in Solids*, Martinus Nijhoff Publishers, 2nd edition, Volume 3 of *Mechanics of Elastic and Inelastic Solids* (1987)

- [NAD 10]** M.H. Nadal, L. Bourgeois, *Elastic moduli of Pu and Ga stabilized  $\delta$ -Pu: Experimental data and phenomenological behavior at high temperature*, Journal of Applied Physics, Volume 108 (2010) Pages 3532,1 - 3532,6
- [NAE 84]** J.R. Naegele, L. Manes, J.C. Spirlet, W. Muller, *Localization of 5f Electrons in Americium: A Photoemission Study*, Phys. Rev., Volume 52 (1984) Page 1834
- [NEL 03]** E.J. Nelson, K.J.M. Blobaum, M.A. Wall, P.G. Allen, A.J. Schwartz, C.H. Booth, *Local structure and vibrational properties of  $\alpha'$  Pu martensite in Ga-stabilized  $\delta$ -Pu*, Physical Review B, Volume 67 (2003) Page 224206
- [OLS 84]** G.B. Olson, P.H. Adler, *On the lattice correspondence of the  $\delta \rightarrow \alpha$  displacive transformation in plutonium alloys*, Scripta Metallurgica, Volume 18 (1984) Pages 401-406
- [OUD 07]** B. Oudot, K.J.M. Blobaum, M.A. Wall, A.J. Schwartz, *Supporting Evidence for Double-C Curve Kinetics in the Isothermal  $\delta$  to  $\alpha'$  Phase Transformation in a Pu-Ga Alloy*, Journal of Alloys and Compounds, Volumes 444–445 B (2007) Pages 230-235
- [ORM 75]** J.T. Orme, M.E. Faiers and B.J. Ward, *The kinetics of the delta to alpha transformation in plutonium rich Pu-Ga alloys*, Plutonium 1975 and other Actinides, H. Blank and R. Lindner (1975) Pages 761-773
- [PAT 53]** J.R. Patel, M. Cohen, *Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation*, Acta Metallurgica, Volume 1 (1953) Pages 531-538
- [PAT 66]** R.L. Patterson, G.M. Wayman, *The crystallography and growth of partially-twinned martensite plates in Fe-Ni alloys*, Acta Metallurgica, Volume 14 (1966) Pages 347-369
- [PAT 69]** S.R. Pati, M. Cohen, *Nucleation of the isothermal martensitic transformation*, Acta Metallurgica, Volume 17 (1969) Pages 189-199
- [PAT 71]** S.R. Pati, M. Cohen, *Kinetics of isothermal martensitic transformations in an iron-nickel-manganese alloy*, Acta Metallurgica, Volume 19 (1971) Pages 1327-1332
- [PLA 09]** C. Platteau, P. Bruckel, B. Ravat, F. Delaunay, *PDF analysis of PuAl alloys local structure* Journal of Nuclear Materials, Volume 385 (2009) 108–111
- [PLA 10]** C. Platteau, B. Ravat, G. Texier, B. Oudot and F. Delaunay, *Microstructural analysis of the  $\delta$  to  $\alpha'$  phase transformation in plutonium alloys using X-ray diffraction*, IOP Conference Series Materials Science and Engineering (2010)
- [POP 98]** N.C. Popa, *The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for All Laue Groups in Rietveld Refinement*, J. Appl. Cryst., Volume 31 (1998) Pages 176-180
- [RAG 65]** V. Raghavan, R. Entwisle, *Iron and Steel Institute*, Special Report n°93, Volume 20 (1965)

- [RAG 73]** V. Raghavan, M. Cohen, *Growth of martensitic particles near the saddle point*, Scripta Metallurgica, Volume 7 (1973) Pages 591-594
- [RAV 09]** B. Ravat, C. Platteau, G. Texier, B. Oudot, F. Delaunay, *Phase transformation in  $\delta$ -Pu alloys at low temperature: An in situ microstructural characterization using X-ray diffraction*, Journal of Nuclear Materials, Volume 393 (2009) Pages 418-424
- [ROS 70]** N.D.H Ross, A.G Crocker, *A generalized theory of martensite crystallography and its application to transformations in steels*, Acta Metallurgica, Volume 18 (1970) Pages 405-418
- [ROY 93]** A.L. Roytburd, *Elastic domains and polydomain phases in solids*, Phase Transitions: A Multinational Journal, Volume 45 (1993) Pages 1-34
- [SAD 05]** B. Sadigh, W.G. Wolfer, *Gallium stabilization of  $\delta$ -Pu: density-functional calculations*, Physical Review B, Volume 72 (2005) Pages 1-12
- [SAN 95]** I.S. Sandalov, B. Johansson, *Mean field theory for the N-orbital Hubbard model beyond the Hubbard I approximation*, Physica B: Condensed Matter, Volumes 206–207 (1995) Pages 712-715
- [SET 12]** A. Settefrati, *Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de  $\alpha$  dans les alliages de titane  $\beta$ -métastable*, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine (2012)
- [SHI 05]** A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, *Local orientation change inside lenticular martensite plate in Fe–33Ni alloy*, Scripta Materialia, Volume 53 (2005) Pages 597–602
- [SHI 55]** C.H. Shih, B.L. Averbach, M. Cohen, *Some Characteristics of the isothermal martensitic transformation*, Transactions of the American Institute of Mining, Volume 203 (1955) Pages 183-187
- [SMI 83]** J.L. Smith, Z. Fisk, S.S. Hecker, *Actinides: From heavy fermions to plutonium metallurgy*, Physica B+C, Volume 130 (1985) Pages 151-158
- [SOD 10]** P. Söderlind, A. Landa, J.E. Klepeis, Y. Suzuki, and A. Migliori, *Elastic Properties of Pu Metal and Pu-Ga Alloys*, Physical Review B, Volume 81 (2010) Pages 224110,1 t-224110, 9
- [SNY 99]** R.L. Snyder, H.J. Bunge & J. Fiala, *Defect and microstructure Analysis by Diffraction*, International Union of Crystallography (1999)
- [STE 99]** P.W. Stephens, *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*, J. Appl. Cryst., Volume 32 (1999) Page 281
- [STO 44]** A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, *The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates*, Proc. Phys. Soc. London, Volume 56 (1944) Pages 174-181

- [**STO 02**] H. Stokes, D. Hatch, *Procedure for obtaining microscopic mechanisms of reconstructive phase transitions in crystalline solids*, Physical Review B, Volume 65 (2002) Page 144114
- [**TEX 09**] G. Texier, B. Oudot, C. Platteau, B. Ravat, F. Delaunay, *Phase transformation in  $\delta$ -Pu alloys at low temperature: An in situ microstructural characterization using X-ray diffraction*, Materials Science and Engineering , Volume 9 (2010) Pages 012033,1-012033,8
- [**THO 87**] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, J. Appl. Cryst., Volume 20 (1987) Pages 79-83
- [**TIM 01**] L.F. Timofeeva, *Ageing studies and lifetime extension of materials*, New York Kluwer Academic/Plenum Publishers (2001) Page 191
- [**TRI 05**] D. Trinkle, D. Hatch, H. Stokes, R. Hennig, R. Albers, *Systematic pathway generation and sorting in martensitic transformations: Titanium  $\alpha$  to  $\omega$* , Physical Review B, Volume 72 (2005) Page 014105
- [**TUR 04**] P.E.A. Turchi, L. Kaufman , Z.K. Liu, S. Zhou, *Thermodynamics and kinetics of phase transformations in plutonium alloys-part I*, LLNL Livermore, UCRL-TR-206658 (2004)
- [**TUR 07**] P.E.A. Turchi, L. Kaufman, S. Zhou, Z.K. Liu, *Thermostatics and kinetics of transformations in Pu-based alloys*, JAC, Volume 444-445 (2007) Pages 28-35
- [**UME 83**] M. Umemoto, E. Yoshitake, I. Tamura, *The morphology of martensite in Fe-C, Fe-Ni and Fe-Cr alloys*, Journal of Materials Sciences, Volume 18 (1983) Pages 2893-2904
- [**WAD 71**] W.Z. Wade, *The self-diffusion of plutonium in a Pu 1wt% Ga alloy*, Journal of Nuclear Materials, Volume 38 (1971) Page 292-302
- [**WAD 78**] W.Z. Wade, D.W. Short, J.C. Walden, J.W. Magana, *Metall. Trans. A*, Volume 9 (1978) Page 965
- [**WAK 81**] K. Wakasa, C.M. Wayman, *The morphology and crystallography of ferrous lath martensite*, Acta Metallurgica, Volume 29 (1981) Pages 991-1011
- [**WAT 71**] M. Watanabe, C.M. Wayman, *Highly tetragonal martensite in FeAlC steels*, Scripta Metallurgica, Volume 5 ( 1971) Pages 109-116
- [**WEC 53**] M. Wechsler, D. Lieberman, T. Read, *On the theory of the formation of martensite*, Transactions of the American Institute of Mining , Volume 197 (1953) Page 1503
- [**WON 05**] J. Wong, M. Krisch, D.L. Farber, F. Ocelli, R. Xu, T.C. Chiang, D. Clatterbuck, A.J. Schwartz, M. Wall, C. Boro, *Crystal dynamics of  $\delta$  fcc Pu-Ga by high resolution inelastic x-ray scattering*, Physical Review B (2005) Page 064115

**[ZAC 55]** B.H. Zachariasen, F.H. Ellinger, *Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XXIV. The crystal structure and thermal expansion of  $\gamma$ -plutonium*, Acta Crystallographica, Volume 8 (1955) Pages 431-433

**[ZAC 57]** B.H. Zachariasen, F.H. Ellinger, *Crystal structure of alpha-plutonium*, Chem. Phys. 27:811-1 (1957)

**[ZAC 63]** B.H. Zachariasen, F.H. Ellinger, *The Crystal Structure of beta Plutonium Metal*, Acta Crystallographica, Volume 16 (1963) Pages 369-375

**[ZOC 90]** T.G. Zocco, M.F. Stevens, P.H. Adler, R.I. Sheldon, G.B. Olson, *Crystallography of the  $\delta \rightarrow \alpha$  phase transformation in a PuGa alloy*, Acta Metallurgica Materialia, Volume 38 ( 1990) Pages 2275-2282





---

---

## ***Etude de la transformation martensitique et de la réversion de l'alliage PuGa 1at.%***

**Résumé :** L'alliage PuGa 1at.% stabilisé en phase  $\delta$  n'existe que dans un état métastable et présente donc un caractère très sensible à l'environnement extérieur (transformation de phase sous sollicitations thermiques et mécaniques). L'originalité de ce travail consiste en une caractérisation quantitative *In Situ* de la transformation martensitique  $\delta \rightarrow \alpha'$  (nature et fraction des phases en présence, évolutions de paramètres de maille et microdéformations générées...) ainsi qu'en une étude microstructurale associées à différentes conditions de transformation (températures et sollicitations mécaniques). Le caractère isotherme pour la transformation de l'alliage PuGa 1at.% a été confirmé. L'analyse des cinétiques de transformation isotherme menée avec le modèle de Pati et Cohen a permis de discuter les différents phénomènes mis en jeu lors de la transformation (germination autocatalytique, interaction entre le nouveau variant formé et la matrice). Les modifications engendrées lorsque la matière est contrainte (augmentation de température  $M_s$ , orientation des produits de transformation) ont pu être calculées à partir du formalisme de Patel et Cohen. Des simulations numériques microstructurales ont également été réalisées afin d'appréhender l'effet des contraintes associées à la déformation libre de transformation sur la morphologie et l'arrangement des plaquettes de martensite, en regard aux observations expérimentales par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. La confrontation directe de l'ensemble des résultats obtenus a permis de mettre en évidence l'influence majeure des contraintes accumulées dans la matière durant la transformation. En effet, alors qu'un effet auto-catalytique contrôle largement les premiers instants de la cinétique, une accumulation d'interactions mécaniques défavorables apparaît progressivement expliquant le caractère partiel de cette transformation. L'étude de la transformation martensitique transformée à basses températures et sous contraintes a été complétée par l'étude de sa réversion en phase  $\delta$  afin de comprendre les différents mécanismes pilotant cette réversion. Ce travail a montré l'existence d'une compétition entre deux modes de réversion direct et indirect, ce dernier étant étroitement lié à la mobilité du gallium et la stabilité thermodynamique des différentes phases de l'alliage en température.

**Mots clés :** Alliage de plutonium, transformation martensitique, analyses multi-échelles *In Situ*

---

---

## ***Study of the martensitic transformation and reversion process in the PuGa 1at.% alloy***

**Abstract:** The  $\delta$ -stabilized PuGa 1at.% is only in a metastable state and therefore is very sensitive to the external environment (phase transformation under thermal and mechanical loading). The originality of this work consists in a quantitative *In Situ* characterization of the  $\delta \rightarrow \alpha'$  martensitic transformation (nature and amount of existing phases, evolution of lattice parameters and induced microstrains ...) as well as a microstructural study conducted under different transformation conditions (temperature and mechanical loading). The isothermal character of the transformation kinetics in the PuGa 1at.% was confirmed. The analysis of the kinetics from the Pati and Cohen formalism gave the opportunity to investigate the mechanisms involved during the transformation (autocatalytic nucleation, interaction between the new variant formed and the matrix). Modifications induced in a stressed material (increase in temperature  $M_s$ , crystallographic orientation of transformation products) were calculated from the Patel and Cohen formalism. Microstructural numerical simulations were also performed in order to understand the effect of elastic interactions associated with transformation eigenstrain on the martensite plate morphology and plates arrangement in regard of the observations by SEM and OM. The direct confrontation of all results highlighted the large influence of accumulated stresses in the material during the transformation. Indeed, while an autocatalytic effect controls the first steps of the kinetic, an accumulation of unfavorable mechanical interactions occurs gradually explaining the partial nature of this transformation. The study of the martensitic transformation occurring at low temperature and under stresses was complemented by the study of its reversion into the  $\delta$  phase in order to grasp the different mechanisms driving this reversion. This work shows the existence of competition between direct and indirect reversion modes, the latter being closely related to the mobility of gallium and to the thermodynamic stability of different phases of the alloy versus temperature.

**Keywords:** Plutonium alloy, martensitic transformation, multi-scale analysis *In Situ*