



HAL
open science

De l'étude des céramiques nucléaires en conditions extrêmes d'irradiation et de température

Stéphane Gavarini

► **To cite this version:**

Stéphane Gavarini. De l'étude des céramiques nucléaires en conditions extrêmes d'irradiation et de température. Matériaux. Université Claude Bernard Lyon 1, 2018. tel-01920875

HAL Id: tel-01920875

<https://theses.hal.science/tel-01920875>

Submitted on 13 Nov 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.

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Par

Stéphane Gavarini

Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL)

UMR 5822 UCBL/CNRS-IN2P3

Groupe MIRRA (Matériaux sous irradiation)

**De l'étude des céramiques nucléaires en conditions
extrêmes d'irradiation et de température**

Soutenue le 13/09/18

Devant la Commission d'Examen

Jury :	Mme Monnet Isabelle	Rapporteur
	M. Bacri Charles-Olivier	Rapporteur
	M. Carré Franck	Rapporteur
	M. Panczer Gérard	Examineur
	M. Grisolia Christian	Examineur
	Mme Millard-Pinard Nathalie	Examinatrice

Pour Candice, Robin et Nadège

« Il faut d'abord savoir ce que l'on veut, il faut ensuite avoir le courage de le dire, il faut ensuite l'énergie de le faire. »

Georges Clémenceau

Remerciements

Je tiens à remercier tous mes collègues qui ont participé de près ou de loin aux travaux qui sont exposés dans ce manuscrit. Il s'agit avant tout d'un travail d'équipe et rien n'est possible à qui souhaite travailler seul dans son coin. En premier lieu, je remercie les ingénieurs du service faisceau d'ions de l'IPNL et leur responsable Christophe Peaucelle (Ingénieur de Recherche au CNRS) qui est arrivé à peu près en même temps que moi à l'IPNL et avec qui j'ai eu et je continue à avoir des échanges très constructifs au quotidien. Cette entente précieuse nous a permis de réaliser des développements technologiques « ad-hoc » en lien avec les problématiques spécifiques que je souhaitais aborder. Merci également à Nathalie Millard-Pinard (Responsable du groupe MIRRA) avec qui je travaille depuis de nombreuses années. Notre complémentarité et notre complicité est un atout important face aux difficultés pour continuer à faire avancer notre Recherche. Un salut amical pour Raphaël Tieulent qui m'a gentiment incité à passer cette HDR et pour son rôle de « conseiller spécial » en la matière. Plus généralement et sans citer tout le monde, je remercie tous mes collègues à l'IPNL pour leur contribution directe ou indirecte à ces travaux. Je tiens également à rendre hommage à Guy Chanfray directeur de l'IPNL qui a toujours affiché son soutien pour permettre au laboratoire de disposer d'accélérateurs performants. Un mot également pour mes collaborateurs en dehors de l'IPNL, et en particulier du côté de l'INSA de Lyon ; tout d'abord Vincent Garnier pour son implication dans les problématiques de synthèse par frittage, sa hauteur de vue et nos discussions toujours intéressantes et constructives. Merci aussi à Sandrine Cardinal que je n'oublie pas, pour sa gentillesse et son implication dans la thèse de René Bès, et plus récemment pour sa contribution aux analyses en DRX. Je n'oublie pas non plus les ingénieurs du CT μ et plus spécifiquement Xavier Jaurand pour son aide en ce qui concerne la microcopie électronique. Un clin d'œil aux quatre doctorants que j'ai eu à co-encadrer depuis mon arrivée à l'IPNL, dans l'ordre : René Bès, Mehdi Gherrab, Joffrey Baillet et Luis Sawa Escobar. Je leur souhaite à tous une très grande carrière et j'espère qu'ils garderont un bon souvenir de leur thèse. Enfin, un énorme merci à ma famille pour son soutien. C'est à Nadège, mais aussi Robin et Candice que je dédie avant tout ce manuscrit.

Introduction

Au moment de démarrer la rédaction de ce manuscrit, j'ai choisi de retracer mon parcours depuis le 2 novembre 2002, date de ma soutenance de thèse, et même un peu avant, avec dans l'idée de montrer l'évolution de ma carrière. En faisant ce choix, je nourris l'espoir qu'une certaine cohérence se dégage de cet ensemble. Cette ligne éditoriale s'appuie sur le fait que toute ma carrière a consisté en l'étude des matériaux du nucléaire en conditions dites « extrêmes ». Car il faut bien reconnaître que ces matériaux ont subi un certain nombre de désagréments par mon intermédiaire. Dès mon début de thèse, je me suis plongé dans la Recherche en immergeant un verre quaternaire dans un bain au pH agressif afin de vérifier sa résistance à la lixiviation. J'ai ensuite poursuivi sur cette voie durant mon année d'ATER en couplant irradiation et lixiviation afin d'étudier la résistance à l'altération d'une zirconolite, autre matériau ô combien résistant et d'intérêt pour le stockage sélectif d'actinides mineurs. J'ai ensuite progressivement jeté mon dévolu sur les céramiques réfractaires d'abord un nitrure puis des carbures, ces matériaux étant pressentis pour jouer un rôle important dans les réacteurs nucléaires du futur. Le nitrure de titane a ainsi subi des traitements thermiques à très haute température afin d'évaluer sa capacité de rétention de produits de fissions volatils pré-implantés. Puis ce fut au tour du carbure de titane et du carbure de silicium de subir ces mêmes traitements thermiques couplés à des irradiations externes réalisées au moyen de faisceaux d'ions fournis par les accélérateurs de particules. Les faisceaux d'ions constituent d'ailleurs un des fils conducteurs des études menées depuis le début de ma carrière, qu'ils soient utilisés comme moyen d'irradiation externe ou comme technique d'analyse. Cela m'a conduit à participer à bon nombre de développements techniques en interaction forte avec le service faisceau d'ions de l'IPNL.

Sur le plan scientifique, mon intérêt s'est très tôt porté sur l'étude du comportement des gaz rares au sein des matériaux céramiques. Mes travaux se sont tout d'abord focalisés sur le xénon, puis se sont étendus à d'autres gaz plus petits en taille comme le krypton, l'argon et finalement l'hélium plus récemment. J'ai également remarqué rapidement le rôle crucial joué par la microstructure des matériaux sur leurs propriétés. Ce sont finalement ces effets stériques (taille des atomes de gaz rares et taille de grains du matériau) qui sont au cœur de mon travail depuis plusieurs années. Force est de constater que la taille des objets que j'ai été amené à étudier a progressivement diminué au fil des années. Ce focus a été rendu possible par l'avènement de certaines technologies comme par exemple le frittage flash (Spark Plasma Sintering) qui n'existait pas encore il y a 15 ans. Le suivi de nano-objets (nanobulles, clusters de gaz rares, cavités, phases secondaires) a nécessité également une relative spécialisation de ma part quant à l'utilisation de la microscopie électronique, notamment en transmission. En effet, l'arrivée sur le marché de microscopes toujours plus puissants et résolus autorise à présent l'expérimentateur à observer les atomes constitutifs de la matière avec une grande précision. La microscopie est devenue à ce point centrale dans mes études qu'il m'est apparu cohérent de prendre la direction d'une plateforme de microscopie en 2011 (CT μ – UCBL 1).

Quelle question passionnante que de savoir si des effets particuliers se produisent lorsque l'on se rapproche de l'échelle nanométrique. Comment une nano-structuration influence-t-elle sur les propriétés des nanomatériaux ? Sur le comportement d'espèces implantées comme les gaz rares ? L'hélium se comporte-t-il de façon originale en comparaison d'autres gaz rares au rayon atomique supérieur ? Quel rôle est joué par les joints de grains selon la taille moyenne des grains dans le cas de matériaux polycristallins ? La forte densité de joints de grains influence-t-elle les propriétés générales du matériau vis à vis de l'oxydation ? De la mobilité des gaz rares ? Et si oui comment ? Autant de questions que je me pose depuis plusieurs années, et auxquelles je n'ai que partiellement répondu jusqu'à présent. J'espère le faire dans les années à venir, même si j'ai aussi remarqué très tôt dans ma carrière que les questions entraînent toujours d'autres questions...

La construction de ce manuscrit se veut ludique et légère. Il s'articule autour des articles clés dont je suis l'auteur principal ou bien le co-auteur car rien n'est possible sans une équipe compétente autour de soi. Ces articles sont commentés afin de faire ressortir la cohérence d'ensemble de ces travaux avec pour fil conducteur de plus en plus évident les effets stériques liés à la microstructure des matériaux étudiés et à la taille des espèces irradiantes. L'objectif (ardu) est de faire ressortir le cheminement de ma réflexion à chaque étape de ces travaux et de dégager quelques perspectives pour les années à venir.

Table des matières

Introduction.....	9
Partie I : Lixiviation à haute température et sous irradiation	13
I-1 Résumé de ma thèse de doctorat sur le verre nucléaire (1999-2002)	13
I-1-1 Rôle de la nature de la terre rare.....	13
I-1-2 Rôle du pH.....	14
I-1-3 Rôle de l'irradiation préalable sur la lixiviation	14
<i>Références Partie I-1</i>	15
I-2 Lixiviation sous irradiation de la zirconolite (2002-2005)	17
I-2-1 Développements technologiques réalisés	17
I-2-2 Etude de la zirconolite sous lixiviation et radiolyse	19
<i>Références Partie I-2</i>	22
Partie II : Les céramiques pour les futurs réacteurs nucléaires (2005-aujourd'hui)	24
II-1 Contexte et aspects techniques	24
II-1-1 Eléments de contexte	24
II-1-2 De l'intérêt des accélérateurs de particules pour étudier les matériaux du nucléaire.	26
II-1-3 Développements technologiques réalisés sur la période 2005-2017.....	30
II-2 Rôle de la microstructure sur les propriétés des céramiques.....	35
II-2-1 Rôle de l'orientation cristalline des grains.....	35
II-2-2 Effets observés aux joints de grains.....	45
II-2-3 Effets liés à la taille de grains et à la porosité	51
II-3 Distribution spatiale et mobilité du xénon	62
II-3-1 A faible concentration.....	62
II-3-2 A forte concentration.....	70
II-4 Comparaisons entre les céramiques	77
II-4-1 Vis-à-vis du comportement du xénon.....	77
II-4-2 Vis-à-vis de l'oxydation	83
II-5 Points de comparaison entre gaz rares.....	103
II-5-1 Approche théorique	103
II-5-2 Approche expérimentale	107
<i>Références Partie II</i>	119
Partie III : Perspectives (2017-....).....	124
III-1 Développement technologique requis (et en cours)	124
III-2 Aspect oxydation sous irradiation.....	125

III-3 Comparaisons entre gaz rares.....	127
III-4 Synthèse de couches minces par CVD.....	128
III-5 Application : matériaux pour la fusion nucléaire	131
Conclusions et perspectives générales.....	132
Annexe 1 : De l'usage des céramiques réfractaires dans le domaine du nucléaire	135
Annexe 2 : Propriétés générales des céramiques nucléaires carbures et nitrures	144
Annexe 3 : Les réacteurs nucléaires de génération IV	147
Annexe 4 : Méthodologie de dosage d'hélium 3	158
Annexe 5 : Liste exhaustive de publications de l'auteur depuis 2001	161

Partie I : Lixiviation à haute température et sous irradiation

I-1 Résumé de ma thèse de doctorat sur le verre nucléaire (1999-2002)

J'ai choisi de présenter en quelques pages un résumé de mes travaux de thèse car je considère que cette thèse a jeté les bases de mon parcours dans le monde de la Recherche. Ce manuscrit ne serait pas complet sans évoquer cette période fondatrice de 3 ans.

Le sujet de ma thèse de doctorat était « Durabilité chimique et comportement à l'irradiation des verres quaternaires LnYSiAlO (Ln = La ou Ce), matrice potentielle d'immobilisation d'actinides mineurs trivalents ». Ce travail s'est effectué en co-tutelle entre le CEA de Saclay (Laboratoire Pierre Süe, CEA/CNRS) et le CRMHT à Orléans (Laboratoire CNRS, devenu depuis CEHMTI après regroupement avec le CERI) et a été soutenu par le Groupement National de Recherche NOMADE (NOUVEAUX MATÉRIAUX pour les DÉCHETS) devenu par la suite MATINEX (MATÉRIAUX INNOVANTS en conditions EXTRÊMES), avant d'être élargi au Défi NEEDS (Nucléaire, Energie, Environnement, Déchets, Société). Le cadre politique de cette étude reposait à l'époque sur une loi votée au parlement le 30 décembre 1991 qui définissait les axes de recherche privilégiés à explorer à l'horizon 2006 afin de déboucher sur les solutions les plus sûres pour le confinement des déchets radioactifs. Au début de ma thèse beaucoup de données existaient sur le comportement à la lixiviation du verre borosilicate appelé « R7T7 » (ou SON68), ce dernier étant utilisé pour le stockage non sélectif des radioéléments issus de la filière nucléaire. D'autres matériaux étaient étudiés en vue d'un stockage sélectif des actinides mineurs à longue durée de vie ($^{244, 245}\text{Cm}$, $^{241, 243}\text{Am}$, ^{237}Np). Parmi ces matériaux se trouvaient les verres aluminosilicates de terres rares en raison du rôle intéressant joué par les terres rares. Il avait été montré que les terres rares ralentissaient la corrosion du verre du fait de leur faible solubilité. J'ai donc entrepris de mieux comprendre cet aspect en utilisant deux terres rares différentes, le cérium et le lanthane. Parmi les questions posées se trouvait celle du rôle joué par le pH de la solution ou bien encore de la pré-irradiation du verre sur la vitesse de lixiviation du verre. A défaut d'avoir répondu pleinement à toutes ces questions, je me suis efforcé d'apporter quelques éléments de réponses qui sont résumés ci-après.

I-1-1 Rôle de la nature de la terre rare

Les lixiviations en Soxhlet (détermination de la vitesse initiale V_0 de lixiviation) ont montré que les verres au cérium semblent donner lieu à de plus faibles relâchements en yttrium et en terres rares que les verres au lanthane. D'une manière générale, les compositions les plus riches en aluminium semblent être particulièrement durables.

Les vitesses initiales de dissolution pour cette famille de verres (entre 0,1 à 0,2 g/m²/j) sont inférieures d'un facteur 10 environ à celle trouvée pour le verre R7T7 (grandeur 1 g/m²/j). La possible oxydation du cérium dans le cas des verres CeYSiAlO est susceptible de conduire à la formation d'un composé très insoluble contenant du Ce(IV) (CeO₂ ou Ce(OH)₄ par exemple).

I-1-2 Rôle du pH

Les relâchements sont plus importants en Al et Si à pH = 13 pour le verre au cérium par rapport au verre au lanthane (passivation apparemment plus efficace du verre au lanthane). Les relâchements sont faibles à pH basique pour les verres au La et au Ce par rapport au verre R7T7. La durabilité chimique des verres au La et au Ce est très bonne à PH basique. L'épaisseur de la couche d'altération formée en surface des verres à pH = 5,5 et 13 est inférieure à celle formée en surface du verre R7T7.

I-1-3 Rôle de l'irradiation préalable sur la lixiviation

Le piégeage de trous et/ou d'électrons durant l'irradiation β influe sur les relâchements en solution essentiellement au travers des modifications de pH (réactions d'oxydo-réduction impliquant H^+ au contact de l'eau). Les relâchements en solution des éléments silicium, cérium et lanthane sont très peu (voir pas du tout) modifiés par l'irradiation préalable du verre aux particules β .

Les irradiations aux ions lourds ont été réalisées avec des ions Bi^+ . L'influence des dégâts d'irradiation sur le comportement à la lixiviation n'a pas pu être mise en évidence clairement car l'influence de cette espèce sur le pH de la solution lixiviante (paramètre clé pour la durabilité de ce verre) n'a pu être négligée (forte hausse du pH pour les fluences d'irradiation importantes).

Outre les résultats scientifiques obtenus durant cette thèse [1] qui ont fait l'objet de plusieurs articles [2-6], cette période fut surtout l'occasion pour moi de mener à bien une étude depuis la synthèse du matériau (trempe du verre effectuée au CEHMTI par mes soins), en passant par sa caractérisation après des traitements plus ou moins complexes et agressifs, et jusqu'à la proposition de mécanismes. J'ai ainsi pris goût au fait de maîtriser toutes les étapes de l'étude en partant des conditions de synthèse du matériau qui sont cruciales puisqu'elles influent fortement sur les propriétés ultérieures de ce dernier. Ce lien entre conditions de synthèse et propriétés du matériau se retrouve dans la plupart des études que j'ai mené par la suite et est encore au cœur de mes préoccupations actuelles.

Cette thèse fut aussi l'occasion pour moi de me familiariser aux techniques d'analyse par faisceaux d'ions auprès de la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe (CEA Saclay). Ces techniques et les accélérateurs de particules ne m'ont plus jamais quitté depuis cette période. Dans une moindre mesure, j'ai aussi pu goûter très tôt à l'importance de la microscopie électronique en ayant accès en autonomie, et après une brève formation, à un MEB pour le suivi de la morphologie de surface. Cette initiation précoce prend une résonance particulière à présent. Enfin, j'ai toujours eu à compléter les informations liées à ces techniques d'analyse avec des techniques dites « structurales ». Il s'agissait à l'époque de la RMN et du Raman réalisés au CRMHT ou bien de RPE à l'Ecole Polytechnique à Palaiseau. J'ai donc pu apprécier très tôt la notion de complémentarité entre toutes ces techniques d'analyse

et la difficulté à corrélérer l'ensemble de ces informations dans l'optique d'une compréhension globale des mécanismes observés.

Références Partie I-1

[1] Thèse de doctorat disponible en ligne à l'adresse suivante : <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/53/54/PDF/tel-00002852.pdf>

[2] S. Gavarini, P. Trocellier and G. Matze, "Characterization of the alteration products formed at the surface of LaYSiAlO and CeYSiAlO glasses using ERDA and RBS", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Volume 225, Issue 3, September 2004, Pages 364-373 (IF = 1,042)

[3] S. Gavarini, F. Carrot, G. Matzen and P. Trocellier, "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. I. Influence of the pH on hydrolysis mechanisms and kinetics", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 332, Issues 1-3, 15 December 2003, Pages 115-127 (IF = 1,483)

[4] S. Gavarini, F. Carrot, P. Trocellier and G. Matzen, "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. II. Influence of heavy ion irradiation on mechanisms and rate of hydrolysis", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 332, Issues 1-3, 15 December 2003, Pages 128-140 (IF = 1,483)

[5] S. Gavarini, B. Boizot, F. Carrot, P. Trocellier and G. Matzen, "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. III. Influence of β irradiation on structure and hydrolysis mechanisms" Journal of Non-Crystalline Solids (IF = 1,483), Volume 332, Issues 1-3, 15 December 2003, Pages 141-152 (IF = 1,483)

[6] S. Gavarini, M. J. Guittet, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer, F. Carrot and G. Matzen, "Cerium oxidation during leaching of CeYSiAlO glass", Journal of Nuclear Materials, Volume 322, Issues 2-3, 1 November 2003, Pages 111-118 (IF = 1,275)

[7] S. Gavarini, Patrick Trocellier, Guy Matzen, Yann Vailis, Francine Carrot and Laurence Bois, "Behaviour of lanthanide aluminosilicate glass in water: Preliminary results", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 181, Issues 1-4, July 2001, Pages 413-418 (IF = 1,042)

Cerium oxidation during leaching of CeYSiAlO glass

S. Gavarini ^{a,b,*}, M.J. Guittet ^c, P. Trocellier ^d, M. Gautier-Soyer ^c,
F. Carrot ^a, G. Matzen ^b

^a *Laboratoire Pierre Sue, CEA-CNRS, UMR 9956, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France*

^b *CRMHT, CNRS UPR 4212, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France*

^c *SPCSL CEA/DSMIDRECAM, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France*

^d *SRMP, CEA-DEN/DMN, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France*

Received 6 January 2003; accepted 20 June 2003

Abstract

The chemical stability of a CeYSiAlO glass was examined after leaching with bidistilled water (autoclave: $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) during 1 month. The initial S/V ratio was approximately 0.06 cm^{-1} and the pH was free to drift during the experiments (initial $\text{pH} \approx 5.5$). The leached samples were analyzed using scanning electron microscopy coupled with energy disperse X-ray spectrometer, X-ray photoelectron spectrometry and X-ray diffraction. Dissolution kinetics were also followed by inductively coupled plasma mass spectrometry and spectrophotometry analyses of the liquid medium. The results indicate that Ce is oxidized during leaching which results in the formation of a thick amorphous Ce(IV)-containing layer, possibly CeO_2 with Y and probably $-\text{OH}$ (and/or H_2O) species. It is hypothesized that the low solubility of Ce(IV) oxide (and/or hydroxide) is mainly responsible for the formation of this layer, thus, preventing the release of Y and Ce and to a lesser extent of Si and Al after a few days of leaching.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61-10.N; 79-60; 68-37.H; 82-80; 82-60.H; 68-35.D; 82-60.L; 82-20; 82-40; 61-20

1. Introduction

Rare earth quaternary aluminosilicate glasses are potential matrices for the long-term storage of trivalent actinides produced by the nuclear industry [1,2]. They present exceptional mechanical and chemical properties [1–6], particularly when Y is added in the glass composition [1,2,5,7–10]. Rare earth elements (REE) have chemical properties close to the trivalent transuranium elements [11–20]. The REE content (5 at.% in glass studied here) in the glasses contributes to the disorder of the network [5,6,21] due to the important field strength

of such trivalent cations ($\sim q/r^2$; q : charge and r : ionic size). This last property results also in a high fusion temperature (T_f) and glass transition temperature (T_g) for this family of glasses, approximately 1600 and 880 $^{\circ}\text{C}$, respectively [1,2,6–8,22–25]. The formation of AlO_4^- tetrahedra stabilizes the excess positive charge of Y^{3+} and REE^{3+} [4,8]. NMR experiments have demonstrated on analogous glasses, containing lanthanum, that Al_Y and Al_{VI} (Al in fivefold and sixfold coordination, respectively) fractions increase with La/Si ratio, but fourfold Al remains dominant [1,2,21]. Shelby et al. [8] have suggested Al_Y and Al_{VI} would decrease the clustering which is necessary for the local charge balance of Y^{3+} (and thus REE^{3+}) in these networks, thus, reducing the formation of segregated regions in the melt. At least, Sen [26] showed, using EXAFS on NdSiAlO glasses, that Nd ions are predominantly surrounded by Al units. The aim of the present study is to examine the influence of Ce, which has two stable oxidation states (III or IV), on the

* Corresponding author. Tel.: +33-472 44 83 59; fax: +33-472 44 80 04.

E-mail address: s.gavarini@ipnl.in2p3.fr (S. Gavarini).

¹ On leave from UMR 5822, Institut de Physique Nucleaire de Lyon, Bat. Paul Dirac, 4 rue Enrico Fermi, 69622 Villeurbanne cedex, France.

I-2 Lixiviation sous irradiation de la zirconolite (2002-2005)

I-2-1 Développements technologiques réalisés

Durant mon ATER (2002/2003), j'ai été chargé de la mise au point d'une expérience de lixiviation sous irradiation. Le principe de cette expérience est de soumettre un échantillon à une lixiviation dynamique (flux d'eau distillée) tout en bombardant l'interface eau/solide avec des ions produits par un accélérateur de particules. Ces conditions expérimentales ont pour but de simuler en laboratoire les conditions d'altération par l'eau des colis de déchets nucléaires dans l'optique d'un stockage en milieu géologique profond. Ce type d'expérience existait déjà sur de gros accélérateurs (Cyclotron CERI Orléans par exemple, devenu laboratoire CEMHTI), mais la mise en place d'une cellule d'irradiation sur l'accélérateur Van De Graaff 4 MV de l'IPNL présentait certaines difficultés liées à la faible énergie des particules pouvant être accélérées (typiquement des particules α de quelques MeV). En effet, le faible parcours dans l'eau des particules légères de quelques MeV impose de minimiser la perte d'énergie entre l'extraction du faisceau et l'interface eau/solide. L'adjonction d'une telle cellule sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur de l'IPNL a nécessité beaucoup de réflexion, et a conduit à la conception d'un système permettant la circulation d'une fine pellicule d'eau à la surface d'un échantillon. L'un des principaux écueils est la nécessité de maintenir la feuille de HAVAR séparant la voie de faisceau sous vide du milieu liquide se trouvant de l'autre côté. En effet, la différence de pression entre les deux milieux nécessite un maintien efficace de la feuille qui ne mesure que 10 μm d'épaisseur afin de ne pas trop freiner les particules α . Il a donc fallu réfléchir au meilleur moyen de renforcer cette séparation sans pour autant nuire à la transparence vis à vis des ions incidents. Le compromis trouvé a consisté à accoler une grille de silicium micro-perforée à l'arrière de cette feuille de HAVAR (initialement un wafer d'électronique). La transparence théorique de ces grilles varie de 30 à 60 %, mais elle permet d'assurer la solidité de la séparation. Des mesures expérimentales ont ensuite permis de constater que la transparence des grilles était inférieure à ce que l'on pouvait attendre théoriquement. Il a été montré que cela provenait d'une légère divergence du faisceau incident conduisant à une atténuation plus importante que prévue dans les murs de la grille micro-perforée. Une autre problématique liée à ce montage a été la nécessité d'assurer une faible réactivité des parois de la cellule vis-à-vis de la solution sous radiolyse très corrosive. Cet aspect a été réglé en réalisant un dépôt d'or sur l'ensemble des parties en contact avec la solution, l'or étant inerte chimiquement.

Le montage final est représenté sur la figure 1 et a permis l'étude de la lixiviation sous irradiation de la zirconolite avec un soutien financier de la part du GDR NOMADE, et une collaboration avec le CEA-Valhro DIEC/SCDV et le CERI à Orléans. La faisabilité de ce type d'expérience sur l'accélérateur 4 MV de l'IPNL étant démontrée, il a été possible de démarrer une thèse sur ce sujet (Thèse de M. Tribet, 2004-2007, [8]) que j'ai suivi de près pendant 1 an avant de me consacrer à d'autres tâches. Les premiers résultats ont fait l'objet d'une publication en 2006 dont je suis co-auteur [9] et dont les principaux résultats sont résumés ci-après. Par la suite, ce type de montage a pu être utilisé dans la thèse de C. Guipponi effectuée à l'IPNL [10] et le principe de la grille micro-perforée a pu être mis à profit pour d'autres études [11].

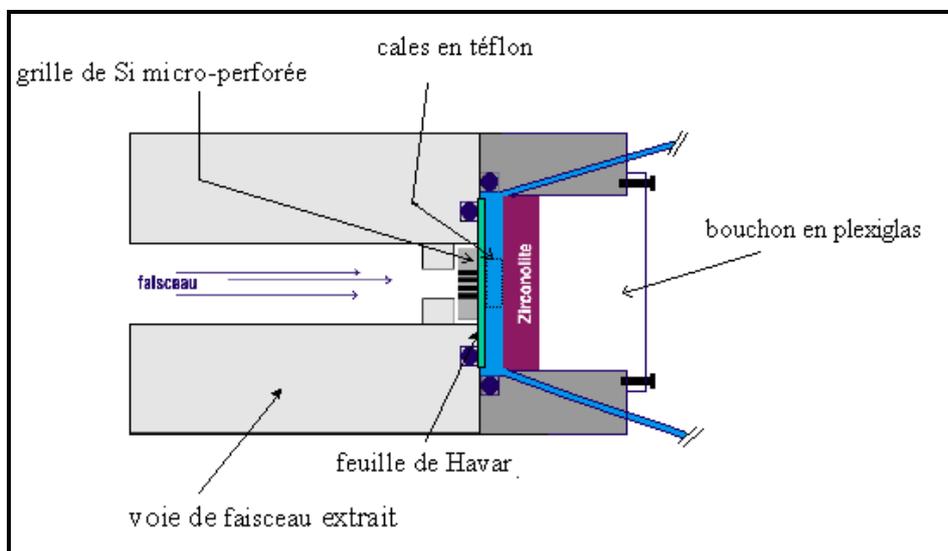


Figure 1 : Schéma de principe du montage de lixiviation sous radiolyse de l'IPNL

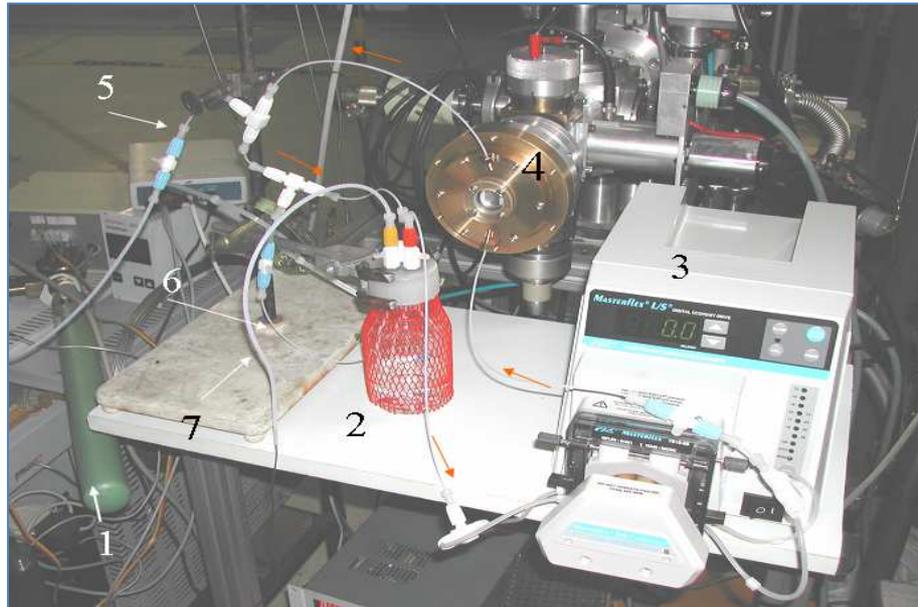


Figure 2 : Photo du dispositif expérimental de lixiviation installé sur la voie du faisceau extrait du VDG de l'IPNL : (1) bouteille de CO₂, (2) bouteille tampon, (3) pompe péristaltique, (4) cellule d'irradiation, (5) arrivée de CO₂, (6) évacuation, (7) arrivée d'argon. Les flèches rouges indiquent le sens de circulation de l'eau

I-2-2 Etude de la zirconolite sous lixiviation et radiolyse

Des expériences d'altération sous radiolyse de la zirconolite ont été menées auprès de l'accélérateur Van De Graaff 4 MV de l'IPNL (montage présenté Fig. 1 et 2), mais aussi auprès du cyclotron du laboratoire CERI à Orléans. A l'IPNL, des protons de 3,6 MeV ont permis d'irradier une fine pellicule d'eau et l'interface avec la zirconolite, sans traversée de l'échantillon (Fig. 3).

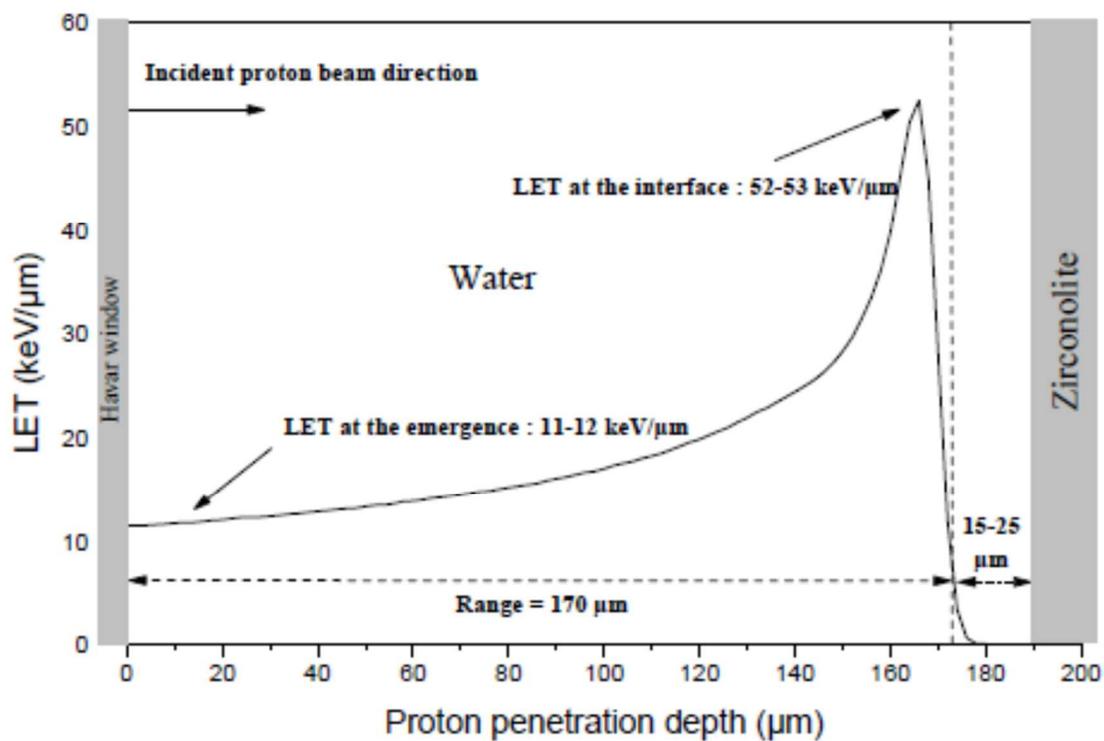
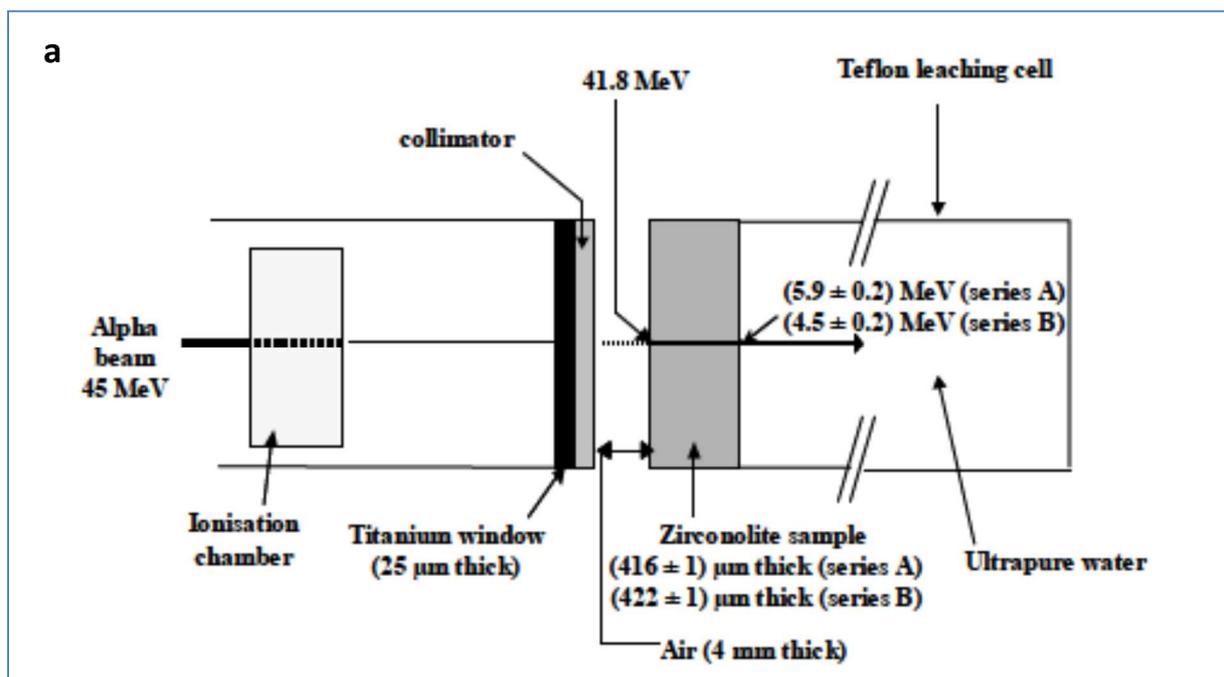


Figure 3 : Evolution du transfert linéique d'énergie (LET) en fonction de la profondeur de pénétration des protons dans le cas du montage utilisé à l'IPNL.

Au CERI, des particules α de 45 MeV ont été utilisées ainsi que le montage représenté dans la figure 4.



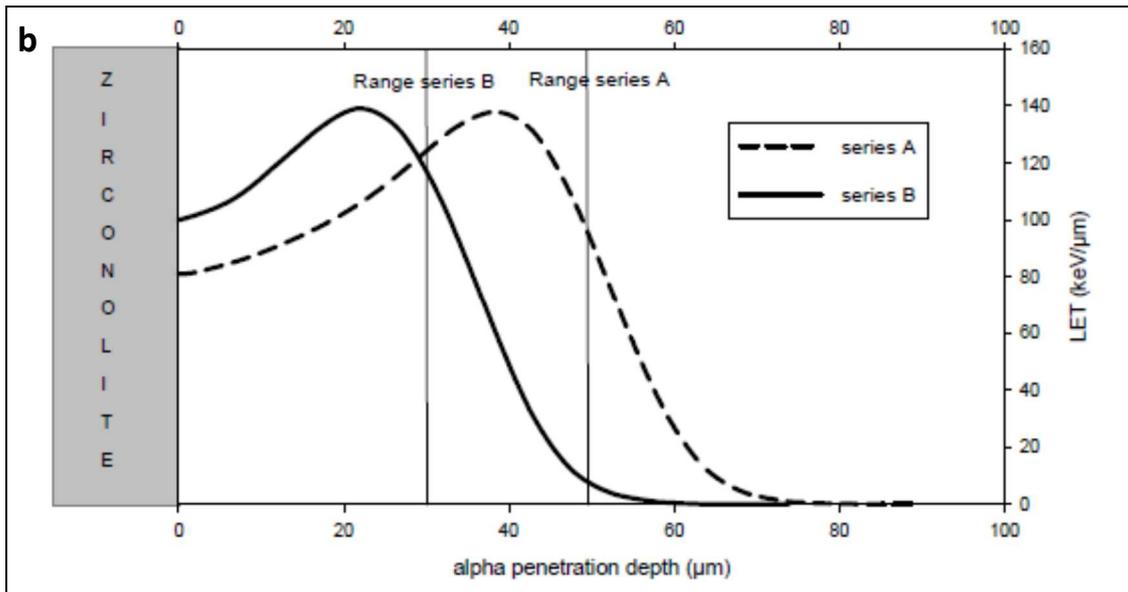


Figure 4 : a) Montage mis en œuvre auprès du cyclotron du CERI à Orléans et b) évolution du transfert linéique d'énergie (LET) en fonction de la profondeur de pénétration des alphas pour deux séries d'expériences avec deux énergies légèrement différentes (séries A et B).

Dans cette dernière configuration, l'échantillon épais de quelques centaines de micromètres est traversé par le faisceau incident dont l'énergie est fixée afin de placer le pic de Bragg à distance contrôlée de l'interface zirconolite/eau.

L'un des principaux résultats obtenus concerne la production de la molécule H_2O_2 qui est l'un des principaux produits issus de la recombinaison des radicaux libres sous radiolyse de l'eau. Cette production a été évaluée après chaque expérience par la méthode de Ghormley. Dans chaque cas, la concentration en peroxyde d'hydrogène a été comparée aux valeurs calculées à partir du rendement radiolytique primaire ($G_{H_2O_2}$) qui est quasiment constant et égal à $1,0 \pm 0,2$ molécule/100 eV à 25°C pour un LET compris entre 0,1 et 250 $keV \cdot \mu m^{-1}$. La production de cette molécule en présence de zirconolite est moins importante que ne le prévoit la théorie dans le cas d'une eau pure sans interface solide/liquide. La concentration en H_2O_2 augmente néanmoins linéairement (pas d'effet de saturation) avec le dépôt d'énergie en solution. La pente de cette droite semble d'autant plus faible que l'énergie déposée à l'interface eau/zirconolite augmente. En effet, pour une énergie déposée équivalente, la série B qui correspond à un pic de Bragg plus proche de l'interface (voir Fig. 4b) présente des concentrations moindres en peroxyde d'hydrogène. Un mécanisme impliquant la consommation de cette molécule ou bien des radicaux précurseurs par la surface de la zirconolite a été proposé.

Après cette première année d'étude et de mise en place des expériences, j'ai été amené à me consacrer à d'autres travaux (démarrage de la thématique « Céramique nitrure pour GenIV », voir plus loin) et mon suivi de la thèse de M. Tribet s'est fait « en pointillés », de plus en plus espacés malheureusement. On peut néanmoins préciser que d'autres expériences ont été menées par la suite et ont permis de montrer notamment que la

production de H_2O_2 finissait par s'atténuer avec un effet de saturation lié à la présence de la molécule H_2 également produite en grande quantité sous radiolyse. Dans le cas de l'expérience CERI, il a été montré ultérieurement par M. Tribet que la traversée de l'échantillon par des molécules très énergétiques favorisait la production d'électrons aqueux susceptibles d'entraîner la consommation d'une partie du peroxyde d'hydrogène formé, via des réactions d'oxydoréduction, mettant en jeu des atomes de la surface de la zirconolite tels que le titane(IV).

Un autre aspect de cette étude qui a retenu mon attention concerne l'analyse du solide après lixiviation sous radiolyse. En raison de la lourdeur des expériences de lixiviation sous radiolyse et de la faible altération de la zirconolite (matériau qui s'est avéré au final très durable), cet aspect a été moins traité que l'analyse des solutions. Il a néanmoins été montré que l'altération de la zirconolite se produisait de façon préférentielle aux joints de grains. A mon regret, il n'a pas été possible de creuser plus avant cet aspect dans le temps imparti puisqu'une seule microstructure de zirconolite avait été synthétisée, mais il s'agit là peut-être du point de départ de mon intérêt pour l'étude des corrélations entre microstructure et propriétés macroscopiques des matériaux du nucléaire.

Références Partie I-2

[1] Thèse de M. Tribet, 2004-2007, Ecole Normale, « Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite », Lien Web : <http://phd-physics.universite-lyon.fr/soutenances/>

[2] M. Tribet, S. Gavarini, N. Toulhoat, N. Moncoffre, A. Chevarier, C. Jégou, G. Leturcq, C. Corbel, P. Toulhoat, "Leaching of zirconolite ceramics under H^+ and He^{2+} irradiation", Radiochim. Acta 94 (2006) 585

[3] Thèse de C. Guipponi, 2006-2009, Bourse Armines, « Effets de la radiolyse de l'air humide et de l'eau sur la corrosion de la couche d'oxyde du Zircaloy-4 oxydé », Lien Web : <http://phd-physics.universite-lyon.fr/soutenances/>

[4] Thèse de C.-E. Vauday, 2007-2010, Bourse EDF, « Etude des effets de la température et de la radiolyse sur la distribution du chlore dans le graphite nucléaire. Impact sur le comportement à la lixiviation », Lien Web : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00528691v1/document>

Leaching of zirconolite ceramics under H^+ and He^{2+} irradiation

By M. Tribet^{1,*}, S. Gavarrini¹, N. Toulhoat^{1,6}, N. Moncoffre¹, A. Chevarier¹, C. Jégou¹, G. Leturcq¹, C. Corbet² and P. Toulhoat³

¹ Institut de Physique Nucléaire de Lyon, CNRS/IN2P3, Université Claude Bernard Lyon1, 4 Rue E. Fermi, 69622 Villeurbanne cedex, France

² CEA/DEN/DTCD/SECM, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze Cedex, France

³ CEA/DEN/DRECP/SCPS, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze Cedex, France

⁴ CEA/DSM/DRECAM/LSI, École Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

⁵ CNRS/ISA, Université Claude Bernard Lyon1, UFR de Chimie Biochimie, 69622 Villeurbanne Cedex, France

⁶ CEA/DEN Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

(Received October 26, 2005; accepted in revised form March 26, 2006)

Zirconolite / Radiolysis / Hydrogen Peroxide / Leaching / Irradiation / Linear Transfer Energy (LET)

Summary. Zirconolite is a candidate host material for conditioning minor tri- and tetra-valent actinides arising from enhanced nuclear spent fuel reprocessing and partitioning, which can be disposed in a geological repository for nuclear waste. Its chemical durability has been studied here under charged particle-induced radiolysis (He^{2+} and proton external beams) to identify possible effects on dissolution rates and mechanisms in pure water. Two geometries of experiments have been used to evaluate the influence of the following parameters: solid irradiation, Linear Energy Transfer (LET) at the interface and total deposited energy. Preliminary results on the elemental releases due to the enhanced dissolution of the zirconolite surface during charged particle-induced irradiation are first presented. Then, we focus on H_2O_2 production which is one of the major molecular species, created under water radiolysis, and likely to interact with the zirconolite surface. In presence of zirconolite, first results indicate an apparent consumption of the radiolytic hydrogen peroxide or its precursors compared to the production in pure water calculated from the primary yield $G_{H_2O_2}$. The measured H_2O_2 concentration varies linearly with the total deposited energy in water over the irradiation duration (between 1 h and 6 h) and in the conditions of our experiments. Moreover, the H_2O_2 concentration decreases when the local density of the deposited energy close to the interface increases. Thus, we suggest that the mechanism(s) leading to the consumption of H_2O_2 or its precursors involve zirconolite surface reactions.

1. Introduction

Natural groundwater is believed to act as the principal vector for the transport of radioactive elements from a geological repository for nuclear waste. Minor actinides resulting from enhanced reprocessing of spent fuel could be contained in a specific matrix, able to incorporate them in its structure and having a good stability over geologic periods of time. The favoured incorporation of tri- and tetra-valent actinides in zirconolite structure by substitution at calcium and zirconium sites, combined with a very high chemical durability of this material, makes it a good candidate for the containment of minor actinides [1–4].

The dissolution of both natural and synthetic zirconolites has been studied by several authors over the last fifteen years [5–8]. The aqueous-alteration kinetics of zirconolite is very slow over a wide range of pH (2–13) and temperature (25–200 °C). The initial dissolution rate R_0 has been evaluated in dynamic conditions (200 °C, distilled water) to about $0.1 \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ using calcium as a dissolution marker [8]. However, the alteration is rapidly stopped by the formation at the interface of a very thin, insoluble, decalcified film. This passivation layer protects the surface from further alteration [7]. Concerning irradiation effects, leaching experiments performed on fully metamict (550 million years old) natural Th-enriched zirconolite (up to 20 wt. % ThO_2) as well as leaching experiments performed on synthetic ceramics irradiated by external heavy-ion beams show that the chemical durability is not fundamentally modified [6, 8].

However, in case of long term disposal, another parameter, which could have an influence on the dissolution mechanisms, is the water radiolysis induced by He^{2+} irradiation at the zirconolite/water interface. Water radiolysis induces the formation of short-lived radicals such as $HO\cdot$, $H\cdot$, $HO_2\cdot$ that recombine after 10^{-6} s to form stable molecular species (mostly gaseous H_2 and soluble H_2O_2) [9]. In this paper, preliminary results on the elemental releases due to the enhanced dissolution of the zirconolite surface during charged particle-induced irradiation are first presented. Then, we will focus on the role of radiolytic species on the zirconolite leaching.

We have investigated the effects of external irradiation induced radiolysis on the leaching of a synthetic zirconolite, using accelerated He^{2+} and proton beams. We assume here that He^{2+} and protons with comparable energies provide qualitatively similar effects in water. Two different geometries are studied. In the first one, we have used a charged particle beam passing through the sample and inducing radiolysis of the solution at the opposite sample surface. In this kind of experiment, ionization and electronic excitation occur in the sample as well as at the sample/water interface. In the second geometry, the charged particle beam

* Author for correspondence (E-mail: m.tribet@ipnl.in2p3.fr).

Partie II : Les céramiques pour les futurs réacteurs nucléaires (2005-aujourd'hui)

II-1 Contexte et aspects techniques

II-1-1 Eléments de contexte

Les céramiques évoquées dans ce manuscrit sont envisagées pour servir dans les réacteurs nucléaires du futur (fusion ou fission) [1-33] mais aussi dans le cadre du stockage de déchets radioactifs haute activité (HA) [18, 21, 27, 34-35]. L'essentiel de ces applications, qui sont détaillées plus avant dans l'annexe 1, supposent la mise en œuvre d'une céramique sous forme de composite et/ou de couche mince. La céramique la plus étudiée ces dernières années dans le contexte du nucléaire est le carbure de silicium (SiC) en raison de ses applications antérieures dans d'autres domaines comme l'aéronautique [9, 25, 35, 36-37] ou l'électronique [9, 35, 36-42]. Néanmoins, au début des années 2000, une prospection a eu lieu en France, avec pour cadre le GDR NOMADE (Nouveaux matériaux pour les déchets) puis MATINEX (Matériaux innovants en conditions extrêmes), afin d'étudier des matériaux alternatifs au SiC, comme par exemple TiC, TiN, ZrC, ZrN. Parmi les avantages liés à ces autres céramiques, on peut citer leur caractère hautement réfractaire ($T_{\text{fusion}} \geq 3000^\circ\text{C}$ vs 2700°C pour SiC qui se décompose à 2545°C) et leur très grande résistance à l'irradiation. Par ailleurs, le carbure et le nitrure de titane voient leur conductivité thermique augmenter avec la température au contraire de SiC [43]. Cela s'explique par la différence de nature des liaisons chimiques, avec des transferts de chaleur assurés par les électrons dans le cas de TiC et TiN (liaisons partiellement métalliques) et par les phonons dans le cas de SiC (liaisons covalentes). Il a également été montré que la conductivité thermique de SiC se dégradait plus que celle de TiC et TiN lors d'irradiations à température ambiante aux ions Kr de 25,8 MeV (fluences de l'ordre de 10^{16} ions.cm⁻² [44]). Ces éléments plaident a priori en faveur du nitrure et du carbure de titane puisque la conductivité thermique est l'un des paramètres cruciaux permettant l'évacuation de la chaleur du combustible nucléaire vers le caloporteur. A noter néanmoins que les « conditions réacteur » supposent un couplage entre irradiation et haute température, et qu'il n'est pas rendu compte, à ma connaissance, de façon précise dans la littérature de l'évolution de la conductivité de ces céramiques dans de telles conditions. Nous reviendrons plus loin sur le degré de « représentativité » des expériences réalisées en laboratoire auprès d'accélérateurs de particules. Quoiqu'il en soit, le « faisceau des possibles » en termes de matériaux s'est resserré en France autour du SiC, mais l'association de ce matériau avec une autre céramique est en théorie possible afin d'obtenir par exemple des composites SiC/TiC, aux propriétés potentiellement améliorées [4]. Il convient d'ajouter que certains pays continuent d'étudier les céramiques TiN et TiC pour des applications nucléaires [45] même si ces matériaux sont moins en vogue actuellement à l'échelle française. Sur les 10 dernières années, je me suis intéressé successivement aux matériaux TiN, TiC puis SiC (voir tableau résumé des propriétés en annexe 2). Les deux premiers matériaux sont des nitrures/carbures interstitiels alors que le troisième est un carbure covalent [46]. Si l'on s'attend à des propriétés relativement similaires pour TiN et TiC du fait des liaisons partiellement métalliques, la

comparaison de ces deux céramiques avec SiC (carbure covalent) devrait donner lieu à des différences notables de comportement sous irradiation.

Les matériaux du nucléaire doivent notamment présenter une bonne capacité de rétention vis-à-vis des produits de fission, et notamment les gaz de fission. L'une des problématiques posées par les gaz de fission comme le xénon est l'agrégation possible de cette espèce insoluble pouvant conduire à la nucléation de bulles sous l'effet conjoint de l'irradiation et des hautes températures. Ces bulles peuvent nuire à l'intégrité des matériaux qui les contiennent en raison de la pression de gaz qui s'exerce et donner lieu à une fracturation de ces derniers. La présence de bulles est également susceptible de diminuer la conductivité thermique des matériaux qui les contiennent, ce qui nuit à l'évacuation de la chaleur vers le caloporteur, avec les conséquences que cela suppose en termes de rendement. Il convient donc d'étudier en détail le comportement de ces espèces gazeuses produites en réacteur, et en particulier celui du xénon, au sein des céramiques d'intérêt pour le nucléaire. La technique mise en œuvre pour atteindre cet objectif est l'implantation ionique qui permet l'introduction d'un isotope choisi en quantité contrôlée au sein des matériaux. Des informations précieuses peuvent ensuite être déduites quant à la mobilité et la distribution spatiale des espèces implantées au sein des matériaux.

L'ensemble des données collectées sur ces céramiques l'ont été selon la même approche/méthode et sous l'angle de la résistance à l'irradiation, ce qui va me permettre de dresser un bilan comparatif. Plutôt que de suivre chronologiquement l'avancé de mes travaux sur cette période, j'ai choisi d'articuler ce manuscrit autour de quatre axes qui sont résumés par les quatre grandes questions suivantes :

- 1) Quel est l'impact de la micro- ou nano-structure sur les propriétés de ces céramiques ?**
- 2) Quel est le comportement du xénon implanté dans ces céramiques ?**
- 3) Quelles différences principales existent entre ces trois céramiques sous irradiation et/ou à haute température ?**
- 4) Quel rôle peut avoir la nature du gaz rare (He, Ar, Xe) sur son comportement après implantation au sein de la céramique ?**

Ces quatre questions supposent une vision transversale de mes résultats de recherche sur plusieurs années et vont donner lieu à quatre parties distinctes (Parties II-3 à II-6). Dans chacune d'entre elles, je synthétiserai les études et les résultats obtenus. Précisons que cette approche privilégie clairement le suivi d'un fil conducteur pour chaque axe et que bon nombre de résultats déconnectés de ces grandes questions ne seront pas mentionnés dans ce manuscrit, l'objectif de ce dernier n'étant pas d'être exhaustif.

Mais avant d'entrer plus avant dans ces aspects scientifiques, il me paraissait important d'aborder deux points qui feront chacun l'objet d'une partie distincte ci-après. Le premier point concerne l'intérêt des accélérateurs de particules pour les recherches menées sur les matériaux du nucléaire. La question de la représentativité des expériences réalisées en

laboratoire comparativement aux conditions réelles que subiront les matériaux en réacteur nucléaire est posée. Il s'agit là de bien définir ce qui peut être déduit des traitements réalisés auprès d'accélérateurs et de bien situer les limites de l'extrapolation aux conditions réacteur. Le second point concerne les réalisations techniques accomplies depuis 2005 à l'IPNL et qui ont permis le bon déroulement de ces travaux.

II-1-2 De l'intérêt des accélérateurs de particules pour étudier les matériaux du nucléaire.

II-1-2-1 Limitations

La plupart des résultats décrits dans ce manuscrit sont le fruit de la mise en œuvre d'accélérateurs de particules tels que ceux de l'IPNL (accélérateur Van De Graaff 4 MV et Implanter d'isotopes 400 kV). Ces derniers ont été utilisés à des fins d'analyse (techniques RBS, ERDA, NRA, etc...) ou d'irradiation via l'implantation d'espèces ioniques de quelques centaines de keV (ions He^+ , Xe^{++} ou Ar^+ par exemple). L'objectif est ici d'obtenir des informations sur le comportement de matériaux nucléaires en vue d'une utilisation en réacteur. La question de la représentativité de ces traitements réalisés en laboratoire vis à vis de conditions réelles en réacteur est un vaste débat. En effet, les limitations d'une telle approche sont multiples à commencer par l'anisotropie liée à l'utilisation d'un faisceau externe mono-énergétique généralement orienté normalement à la surface irradiée. De fait seule une bande de matière (de quelques dizaines de nm à plusieurs μm) est concernée par l'irradiation, et le profil de défauts et de concentration en espèce implantée présente un maximum à une certaine profondeur. De tels gradients en concentration n'existent pas forcément en réacteur. Par exemple, dans le cas du combustible UO_2 , la répartition initiale en élément fissile étant homogène, l'émission de neutrons et de produits de fission est supposément isotrope. Le matériau subit donc une irradiation en volume et non en extrême surface. La proximité de cette surface dans le cas d'une irradiation externe peut influencer sur le comportement de l'espèce implantée et sur la réponse du matériau lui-même. En effet, la surface peut se conduire comme une source ou un puits de défauts selon les conditions. Les céramiques dont il sera question par la suite sont notamment envisagées pour servir dans les assemblages combustibles comme couche d'enrobage ou comme matériau de gaine à proximité du combustible. Ces céramiques seront donc soumises à de hautes températures et à une irradiation provenant essentiellement du combustible (neutrons, rayonnements). La présence d'espèces telles que les gaz de fission au sein de la céramique pourra provenir de fissions se produisant à proximité de l'interface combustible/céramique. Elle pourra aussi subvenir après diffusion depuis le combustible sous l'effet de hautes températures et au travers de cette interface. La présence d'hélium quant à elle provient des désintégrations α se produisant dans le combustible à proximité de la céramique ou des réactions nucléaires de type (n, α) initiées par les neutrons au sein de matériaux environnants.

II-1-2-2 Avantages

Les accélérateurs de particules sont des outils puissants qui permettent d'irradier les matériaux et d'implanter des espèces en subsurface afin d'en étudier le comportement.

L'avantage de ces instruments est qu'ils permettent un contrôle précis de la nature et de l'énergie de l'espèce irradiante, ainsi que de la fluence d'irradiation. Ajoutons que la mise en œuvre de porte-objets chauffants permet de réaliser des irradiations en température. Il est ainsi possible de générer des dégâts en quantité maîtrisée et répartis sur une gamme de profondeurs connue. La décorrélation paramétrique qu'autorise ce protocole de laboratoire permet de mieux comprendre les processus parfois complexes qui se produisent au sein du matériau et d'identifier d'éventuels effets synergiques.

Concrètement, les traitements d'irradiation réalisés auprès d'accélérateurs dans les études décrites ci-après ont deux objectifs principaux :

- Du point de vue du matériau tout d'abord, il s'agit de générer des dégâts en quantité contrôlée afin de tester la tenue sous irradiation de ce dernier. On considère ici que les dégâts produits par des ions de quelques centaines de keV à quelques MeV sont de nature comparable à ceux générés par les neutrons en réacteur. Il s'agit de dégâts électroniques et balistiques, dont la proportion varie selon la nature et l'énergie de la particule irradiante. Dans un réacteur nucléaire, la quantité de déplacements par atome (dpa) générée au sein du combustible au cours de sa durée de vie varie de quelques dpa pour les réacteurs actuels (Gen II et III) à environ 200 dpa pour certains concepts de génération IV. Ces dpa peuvent conduire à des modifications structurales de nature à modifier les propriétés macroscopiques (chimiques, mécaniques) des matériaux. Les irradiations réalisées sur les accélérateurs de l'IPNL permettent de couvrir une large gamme de dpa : de 0,2 dpa à faible fluence en He⁺ et jusqu'à 400 dpa à forte fluence en Xe⁺⁺. La multiplication des fluences permet ainsi de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement dont certains peuvent apparaître de façon progressive.

- Du point de vue de l'espèce implantée, la multiplication des fluences permet d'appréhender des effets pouvant être liés à la concentration volumique. Les deux espèces les plus étudiées dans ces travaux sont le xénon et l'hélium. Le xénon est un produit de fission produit en abondance dans les réacteurs à fission (~ 70 MeV) comme indiqué dans le tableau 1.

Isotope	Half-life	Yield (%)		
		²³⁵ U	²³⁸ U	²³⁹ Pu
⁸³ Kr	Stable	0.54	0.40	0.30
⁸⁴ Kr	Stable	1.0	0.83	0.48
⁸⁵ Kr	Stable (10.6 years)	0.28	0.15	0.12
^{85m} Kr ^{b)}	4.4 hr	1.3	0.74	0.56
⁸⁶ Kr	Stable	2.0	1.3	0.77
⁸⁷ Kr ^{b)}	78 min	2.6	1.6	0.99
⁸⁸ Kr ^{b)}	2.8 hr	3.6	2.0	1.3
Total stable krypton yields		3.8	2.7	1.7
¹³¹ Xe	Stable	2.9	3.3	3.9
¹³² Xe	Stable	4.3	5.2	5.4
¹³³ Xe ^{b)}	5.3 day	6.7	6.8	7.0
¹³⁴ Xe	Stable	7.9	7.6	7.7
¹³⁵ Xe ^{b)}	9.2 hr	6.5	7.0	7.6
¹³⁶ Xe	Stable	6.3	7.0	7.1
Total stable xenon yields		21.4	23.1	24.1

- a) From ENDF/B-VII.1 data library (Appendix 9). The yields for the stable products represent chain yields; the yields of short-lived isotopes are cumulative yields up to the particular isotope. Uranium-235 and Plutonium-239 yields are for **thermal neutrons**, whereas those for ²³⁸U are for 0.5 MeV **neutrons**.
- b) Short-lived fission product.

Tableau n°1 : Rendements des isotopes de krypton et de xénon pour trois noyaux (²³⁵U, ²³⁹U et ²³⁸U). Tableau extrait de [47].

Il résulte de ces rendements une teneur croissante en gaz de fission au sein du combustible et potentiellement des céramiques environnantes. Si l'on néglige la proportion de gaz relâché pour ne considérer que la quantité totale produite dans le combustible, on peut utiliser la formule suivante :

$$[Xe] = Y_{Xe} \times \dot{F} \times t$$

Avec :

[Xe] : la concentration en atomes de xénon exprimée en atomes de gaz / cm³

Y_{Xe} : le rendement total du xénon (voir Tableau 1)

\dot{F} : la quantité de fissions / cm³ / seconde

t : le temps d'irradiation considéré en secondes

A titre indicatif, une application numérique de cette formule peut être effectuée, considérant Y_{Xe} = 0,214 (cas de ²³⁵U, Tab. 1), $\dot{F} = 2,5 \times 10^{14}$ fissions.cm⁻³.s⁻¹ [48] et t = 1 an. Ce calcul conduit à une concentration d'environ 1,7×10²¹ atomes de Xe.cm⁻³ qui, ramenée au nombre d'atomes d'uranium et d'oxygène par cm³ d'UO₂ (7,34×10²² at.cm⁻³), donne une

concentration d'environ 2,2 % at. pour une année de fonctionnement normal, soit environ 7 % at. pour 3 années d'utilisation d'une même pastille de combustible en réacteur à neutrons lents. A noter que le xénon produit se répartit généralement en 3 fractions : fraction relâchée, fraction sous forme de bulles et fraction sous forme atomique. La formation de bulles est liée au caractère particulièrement insoluble de cette espèce qui est un gaz inerte (pas de liaisons chimiques formées avec le réseau hôte) et dont le rayon atomique est élevé (peu stable en position interstitielle). La tendance de ce gaz à s'agglomérer sous forme de bulles (de même pour les autres gaz de fission) peut conduire à la formation de fissures de nature à nuire à l'intégrité physique des matériaux hôtes. La connaissance des seuils de formation de bulles et la compréhension des mécanismes de nucléation et de coalescence est un enjeu important. L'implantation ionique ($E_{\max} = 800$ keV en Xe^{++}) et le contrôle de la fluence permet une approche itérative en termes de concentrations (de 0,4 % at. à environ 8 % at.). En particulier, les études à haute fluence en xénon (jusqu'à 10^{17} at.cm², ~ 400 dpa, $[\text{Xe}]_{\max} \approx 8$ % at.), si elles conduisent à des quantités en xénon et surtout à un taux de dpa supérieur à celui attendu en réacteur, permettent une extrapolation intéressante des modèles d'endommagement et de formation de bulles. Le cas de l'hélium est similaire puisque cette espèce est générée en quantité importante dans les matériaux du nucléaire (typiquement 2,5 appm/dpa dans un réacteur à fission, énergie de quelques MeV). A noter que cette espèce est également d'un grand intérêt pour les réacteurs à fusion dans lesquels elle est également produite en très grande quantité (entre 70 et 130 appm/dpa). Dans le cas de céramiques exposées au plasma (en composant multi-couche par exemple), ces dernières seraient exposées à un haut flux de particules α mais aussi de neutrons lui parvenant de façon non isotrope (effets de « blistering » et d'exfoliation possibles). A nouveau, la large gamme de fluences qu'autorise l'utilisation d'accélérateurs de particules est propice à l'établissement de modèles descriptifs (conditions expérimentales mises en œuvre ici : $0,5\% < [\text{He}] < 50\%$ at., $5 \cdot 10^{15} < \Phi < 10^{18}$ at.cm², $E_{\text{He}} = 30$ keV).

II-1-2-3 Synthèse

Il serait illusoire d'espérer valider en laboratoire le choix d'un matériau destiné à servir en réacteur. Les études menées auprès d'accélérateurs ne sont que des étapes préliminaires à des tests « grandeur nature » en réacteur nucléaire. Malheureusement, les tests en conditions « réelles » sont forcément contraignants et limités en nombre. Il convient de percevoir les études menées auprès d'accélérateurs comme un bon moyen de comparer des matériaux au travers d'expériences reproductibles. Les données ainsi accumulées ont un caractère relatif qui peut paraître limitant mais qui peut faciliter la pré-sélection des options les plus prometteuses. Plusieurs céramiques ont été testées à l'IPNL dans des conditions expérimentales comparables. Outre la compréhension de certains mécanismes élémentaires, ces expériences donnent une idée de la tenue des matériaux selon la variation de tel ou tel paramètre. Elles permettent également une comparaison relative entre plusieurs matériaux, ce qui autorise à dégager des tendances de comportement. Enfin, elles conduisent à isoler certains comportements spécifiques qui n'auraient pas pu être compris en conditions

réacteur. Ainsi certains aspects traités dans ces études s'éloignent parfois de l'application visée pour privilégier de façon assumée certains aspects plus fondamentaux.

II-1-3 Développements technologiques réalisés sur la période 2005-2017

Les matériaux du nucléaire sont soumis à des conditions parfois extrêmes d'irradiation et de température. C'est notamment le cas des céramiques envisagées pour servir dans les générations futures de réacteurs nucléaires dont le cahier des charges est particulièrement exigeant (Annexe 3). Pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu, il est nécessaire de découpler en laboratoire les effets souvent complexes qui ont lieu en conditions réacteur. C'est pourquoi nous avons développé à l'IPNL un système permettant d'effectuer des traitements thermiques hors irradiation à très haute température (système de chauffage par induction), ainsi qu'un système permettant de réaliser des irradiations en température (système de chauffage in situ). Ces deux développements technologiques auxquels j'ai contribué sont détaillés ci-après, ainsi qu'un autre développement réalisé récemment et permettant la mise en œuvre de la technique d'analyse PIXE sur l'accélérateur 4 MV. Chacune de ces réalisations techniques a nécessité une forte interaction de ma part avec les services techniques de l'IPNL et en particulier le Service Faisceau d'Ions.

II-1-3-1 Système de chauffage par induction

Jusqu'en 2005, l'IPNL n'était équipé que de fours à résistance permettant d'atteindre des températures de recuit de l'ordre de 500-600°C. Ces températures se sont avérées insuffisantes pour tester les céramiques nucléaires et il a fallu développer un système permettant d'atteindre des températures supérieures à 1000°C sous une atmosphère peu oxydante. L'emploi d'un tube en verre de silice s'est rapidement imposé pour contenir les échantillons puisque ce matériau résiste à des températures de l'ordre de 1000°C sans dégazage pénalisant. Un tube de silice dont le schéma est représenté dans la figure 5 a été conçu, raccordé à une bride par un raccord métal/verre afin de permettre le pompage.

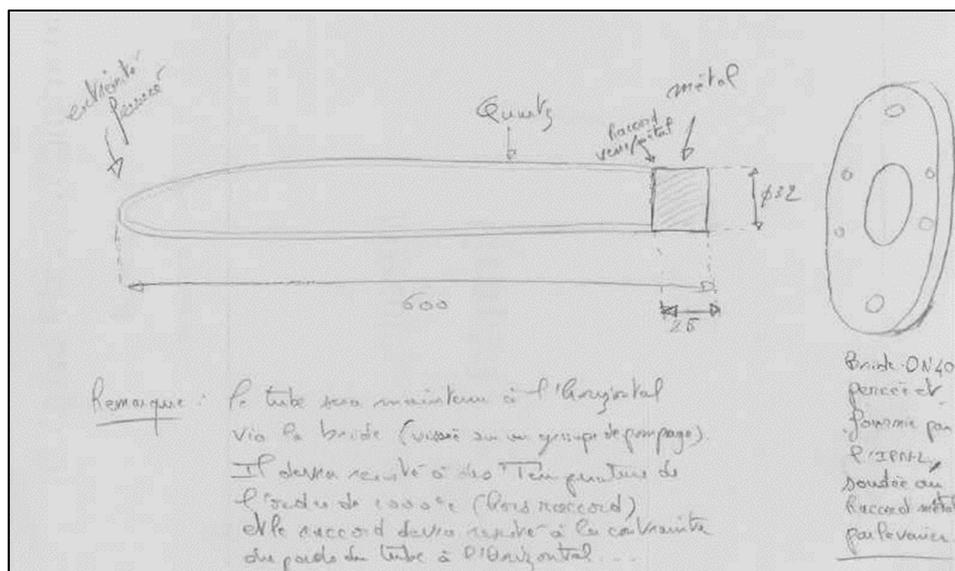


Figure 5 : Schéma de principe d'un tube de silice avec sa jonction verre métal permettant un raccord par bride au système de pompage (schéma 2005).

Ce système associé à un four tubulaire permet encore aujourd'hui de réaliser des recuits jusqu'à 1000°C. Afin d'atteindre des températures supérieures à 1000°C, il a été nécessaire d'envisager un autre système qui permette un chauffage plus localisé de l'échantillon tout en ménageant le contenant en silice. Les échantillons concernés étant pour la plupart conducteurs thermiques, le choix s'est porté sur un système à induction. L'échantillon est placé entre des spires refroidies par un liquide réfrigérant (Fig. 6, spires usinées à l'IPNL), et raccordées à un générateur haute fréquence (Société EFD à Grenoble).

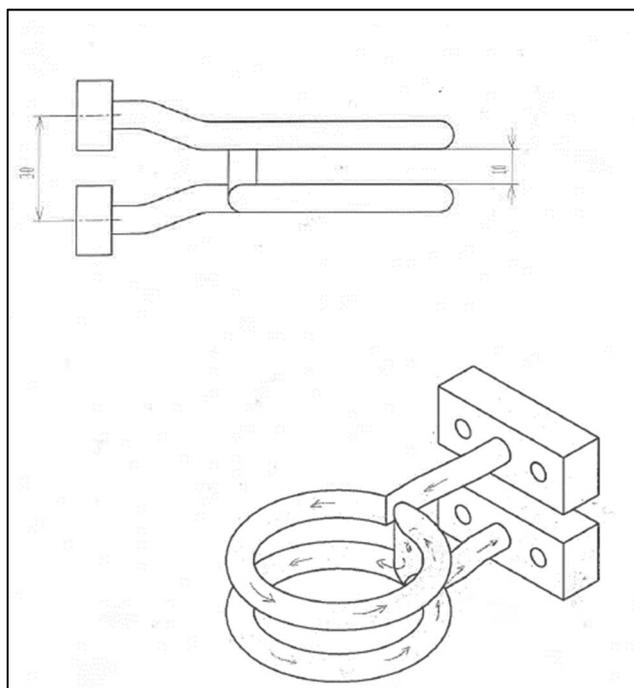


Figure 6 : Plans des spires utilisées dans le four à induction de l'IPNL.

Il s'est avéré nécessaire d'isoler thermiquement l'échantillon du tube de verre, c'est pourquoi un support usiné dans un matériau isolant thermique et électrique a été mis en place. Le choix du matériau s'est arrêté sur le nitrure de silicium qui satisfaisait au cahier des charges. Enfin, la mesure de température ne pouvant se faire par thermocouple de façon précise, il a été installé un pyromètre optique pour compléter le montage. Ce système a été mis en œuvre pour la première fois dans le cadre de la thèse de René Bès qui portait sur le nitrure de titane. Cela a permis d'obtenir de premiers résultats tout à fait intéressants qui ont fait l'objet d'une première publication en 2007 [49] dont est extraite la figure 7.

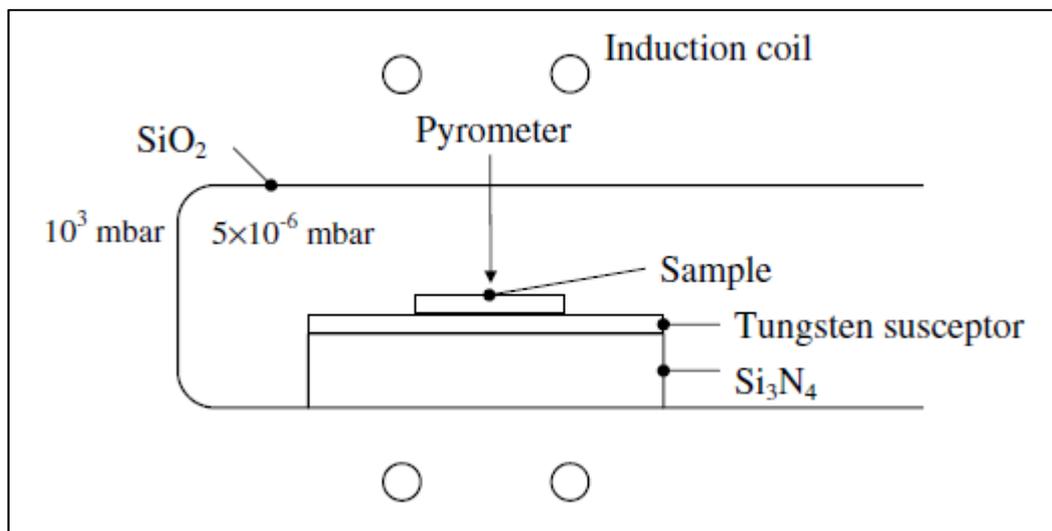


Figure 7 : Schéma du système de chauffage par induction développé à l'IPNL en 2005-2006, Figure extraite de la référence [49]

Ce système de chauffage relativement « élégant » est encore opérationnel aujourd'hui et rend service à bon nombre de doctorants du laboratoire. A noter que l'ajout d'une sur-nacelle en tungstène permet d'augmenter encore la température maximale pouvant être atteinte (de l'ordre de 1800°C) et a également permis d'effectuer des traitements thermiques sur des échantillons isolants.

II-1-3-2 Système d'irradiation en température

Avant 2007 était installé sur la ligne de faisceau de l'accélérateur 4 MV de l'IPNL un système de chauffage permettant des irradiations à des températures de quelques centaines de degrés. Ce système s'est avéré insuffisant pour atteindre des températures supérieures à 500°C sous faisceau. J'ai pris en charge en 2007 avec C. Peaucelle (SFI/IPNL) un projet de développement d'un système de chauffage permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1000°C. Ce projet a fait l'objet d'une demande de financement auprès du GDR GEDEPEON (GEstion des DEchets et Production d'Energie par des Options Nouvelles) en 2007. Le développement a nécessité une interaction forte avec le service faisceau d'ions de l'IPNL ainsi qu'avec les autres services techniques du laboratoire. Les plans de la pièce centrale

dessinés (porte-objet chauffant) par C. Peaucelle (service SFI) et le Bureau d'étude de l'IPNL sont représentés sur la figure 8.

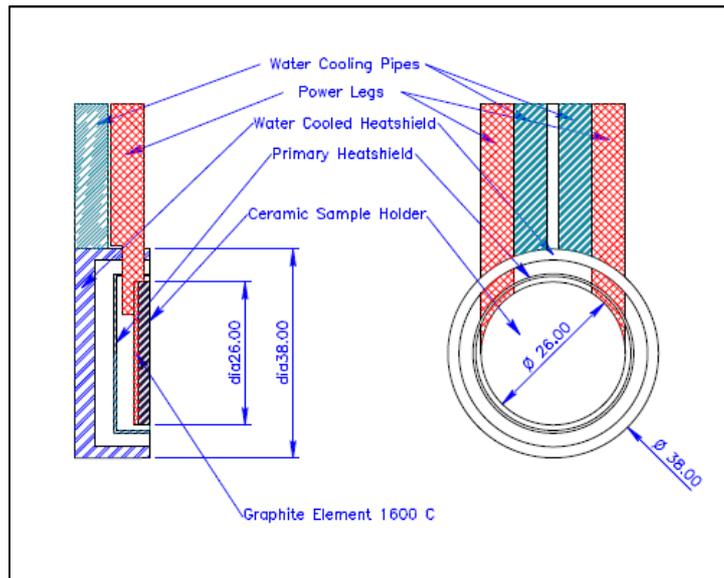


Figure 8 : Plans porte-objet chauffant pour le système in situ de chauffage sous irradiation.

Le système de chauffage a été opérationnel à partir de 2011 avec de premières irradiations à 1000°C aux ions Ar⁺ réalisées sur TiC [50]. Le système est représenté dans la figure 9.

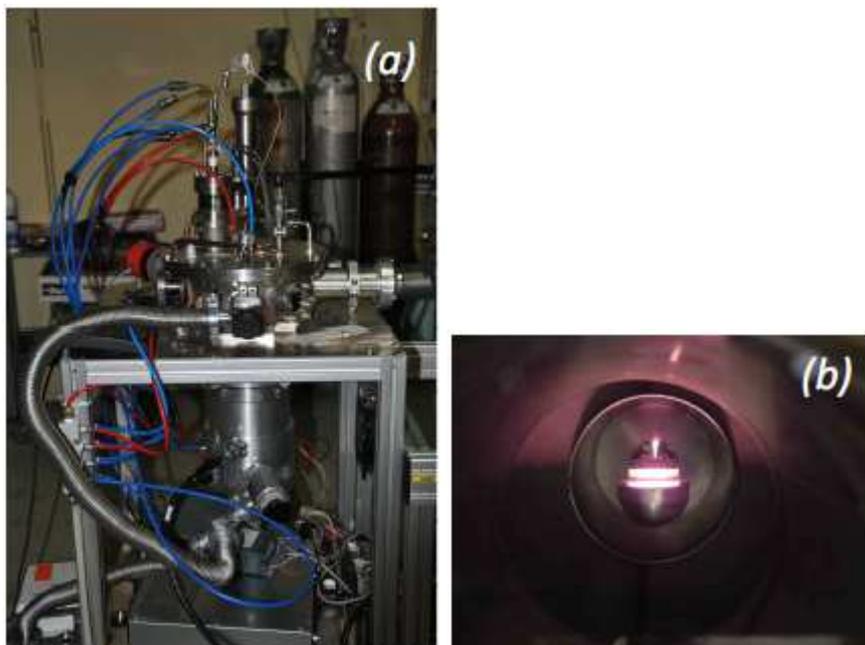


Figure 9 : Photos de la chambre d'irradiation (a) et vue d'un échantillon en cours d'irradiation à haute température (b). Cette chambre a été conçue spécifiquement pour ce type d'expérience (réalisation technique : C. Peaucelle, SFI, IPNL)

A noter que ce système a été utilisé par la suite dans plusieurs études (thèse B. Marchand, IPNL, 2009-2012), jusqu'à encore très récemment (thèse de G. Victor, IPNL, 2013-2016). En effet, peu de systèmes permettent de coupler l'irradiation par faisceau d'ions à de telles températures à l'échelle nationale.

II-1-3-3 Détecteur SDD (technique PIXE)

Plus récemment a été mis en place sur l'accélérateur 4 MV de l'IPNL un détecteur de type SDD. Ce dernier a pour objectif de récolter les rayons X générés lors de l'interaction des particules avec la matière (Fig. 10).

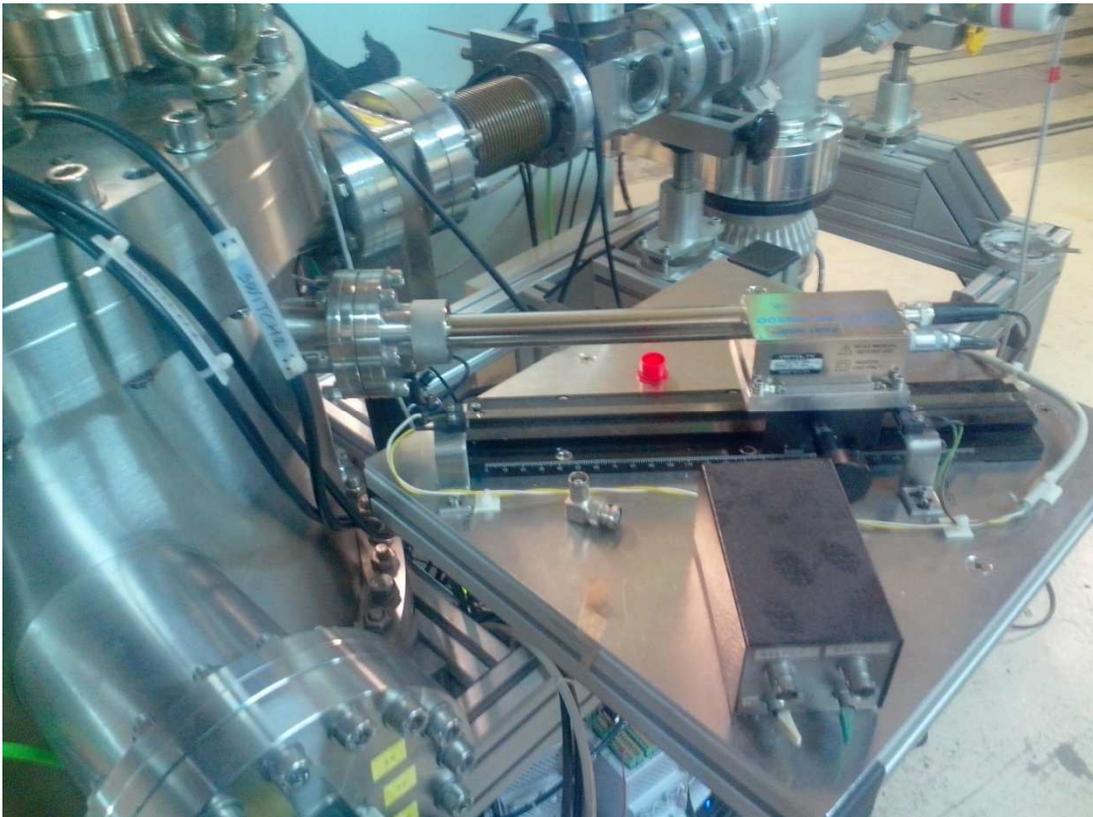


Fig. 10. : Détecteur SDD + platine motorisée installée sur l'accélérateur 4 MV de l'IPNL (Technique PIXE)

Ce projet porté par R. Rapegno (IGR SFI/IPNL) et moi-même a fait l'objet d'un financement de la part de la fédération de Physique FRAMA (Fédération de Recherche André Marie Ampère) en 2014. L'objectif est ici de permettre l'acquisition simultanée de spectres de rétrodiffusion élastique d'ions (RBS) et de spectres liés à l'émission induite de rayons X (Technique PIXE). La conjonction de ces deux techniques conduit à une caractérisation plus précise des éléments présents dans les matériaux analysés. En effet, la technique PIXE conduit à une identification de l'ensemble des éléments ($Z > 11$) présents dans la matière, ce qui peut conduire à lever certaines ambiguïtés issues des spectres RBS dans le cas d'éléments de Z proches notamment.

II-2 Rôle de la microstructure sur les propriétés des céramiques

La micro- ou nano-structure (cas de grains nanométriques) des céramiques, elle-même dépendante des conditions de synthèse, peut influencer grandement sur les propriétés de ces dernières sous irradiation. Les céramiques ont été élaborées par frittage à chaud (Hot Press « HP » ou Spark Plasma Sintering « SPS »). Ces techniques ont permis l'obtention de frittés avec des tailles de grains variables (de quelques dizaines de nm à plusieurs μm). Ces différentes microstructures ont permis de mettre en évidence des effets liés à l'orientation cristalline des grains, aux joints de grains ou bien encore à la taille de grains.

II-2-1 Rôle de l'orientation cristalline des grains

II-2-1-1 Sur la résistance à l'exfoliation

L'implantation d'un gaz rare à haute fluence peut conduire à la formation de cloques (blistering) et à une exfoliation. Ces deux effets ont pu être observés sur TiC et SiC après implantations d'un gaz rare à température ambiante. La figure 11 montre les clichés MEB obtenus après implantation de TiC en argon et en xénon à une fluence proche de 10^{17} at. cm^{-2} (i.e. $[\text{Ar}]_{\text{max}} \approx [\text{Xe}]_{\text{max}} \approx 10$ % at. au $R_p \approx 160$ nm).

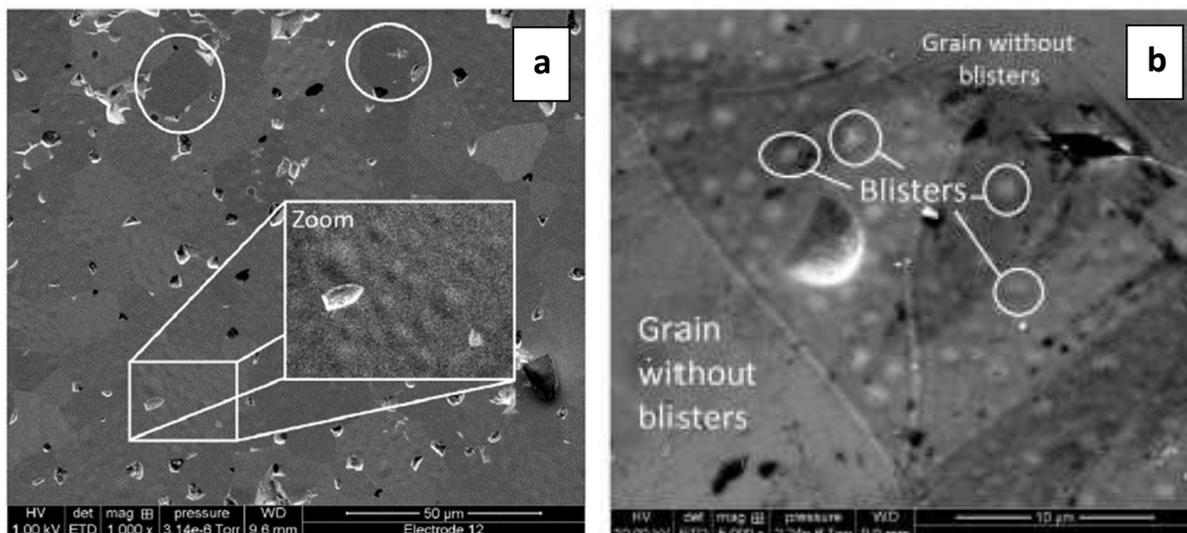


Figure 11 : a) Cloques formées en surface de TiC après implantation en Ar (500 keV, $\Phi = 1,6 \times 10^{17}$ at. cm^{-2}), et b) en Xe (800 keV, $\Phi = 1,2 \times 10^{17}$ at. cm^{-2})

Dans les deux cas, on peut distinguer des grains dont la surface ne comporte aucune cloque (cercles blancs sur Fig. 11a et grain en bas à gauche par exemple sur la Fig. 11b). Une analyse MET réalisée sur des prélèvements FIB (Focused Ion Beam) a permis de constater que ces cloques sont liées à la formation de microfissures sous la surface au niveau du parcours moyen projeté (noté R_p). Ces microfissures induites par la présence de gaz en grande quantité ont une extension latérale qui dépend de l'orientation cristalline du grain considéré comme représenté sur la figure 12.

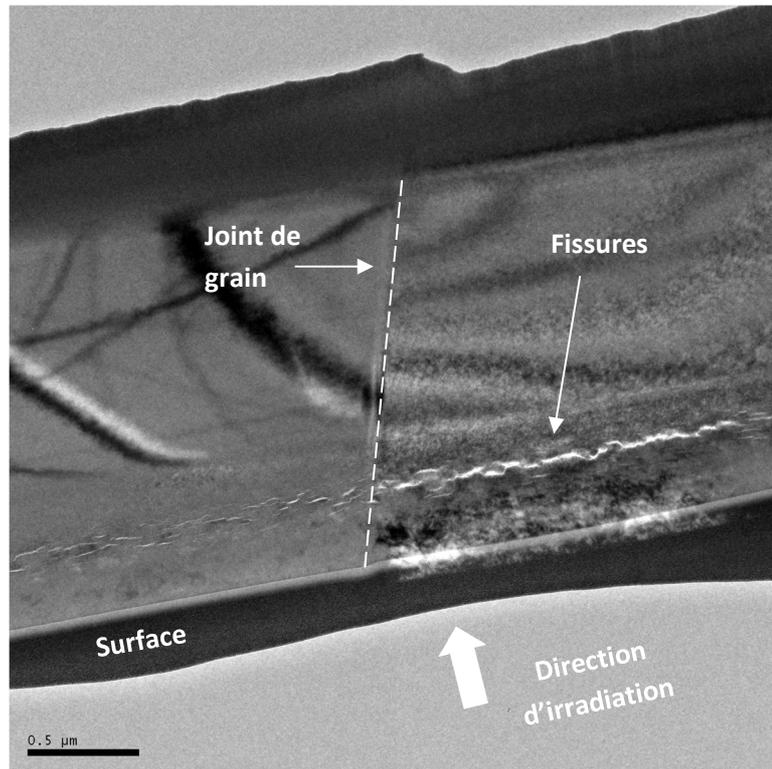


Figure 12 : Cliché MET réalisé au niveau d'un joint de grain après implantation de TiC en argon à T ambiante

Après traitement thermique à 1000°C, ces cloques ont pour la plupart éclaté, comme indiqué sur la Fig. 13. Dans le cas de l'argon, le recuit conduit même à une exfoliation de zones étendues (Fig. 13a). On distingue toujours la présence de grains non affectés par ces modifications de surface (Zoom Fig. 13b par exemple).

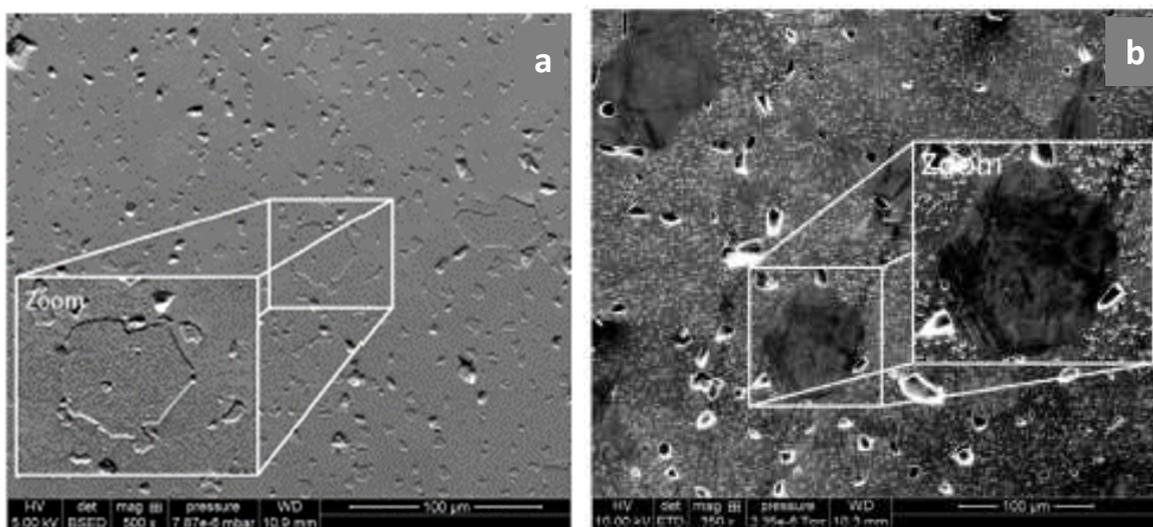


Figure 13 : a) Surface de la céramique TiC après traitement thermique dans le cas d'une implantation en argon, b) en xénon

L'exfoliation devient plus importante lorsque l'implantation en argon est conduite à haute température (1000°C) et l'essentiel de la surface est délaminiée (Fig. 14) suite à un effet de type « Smart Cut ».

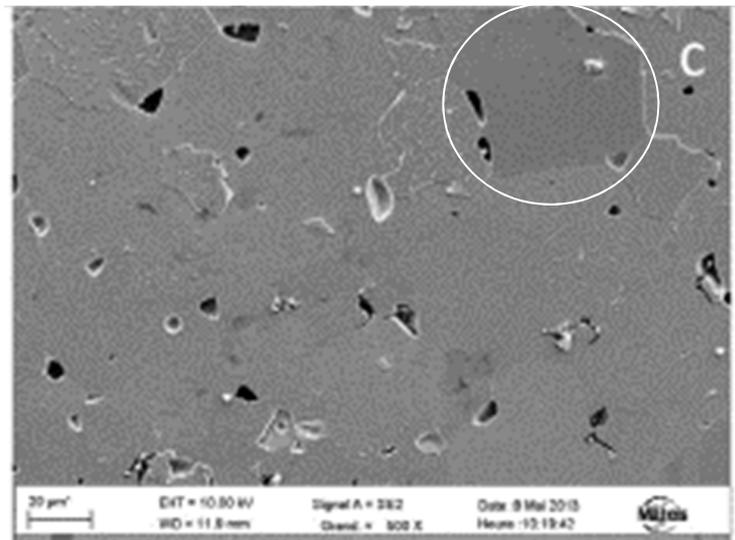


Figure 14 : Exfoliation massive de la surface de TiC après implantation en argon à 1000°C (500 keV, $\Phi = 1,6 \times 10^{17}$ at.cm⁻²)

On constate que seuls certains grains n'ont pas subi d'exfoliation (cercle blanc) conformément à ce qui a été souligné précédemment. L'analyse par « Electron Backscattering Spectrometry Detection » EBSD (Fig. 15) a permis de révéler que les grains restés intacts sont majoritairement orientés de sorte que les plans (100) et (101) soient les plans orientés parallèlement à la surface [50].

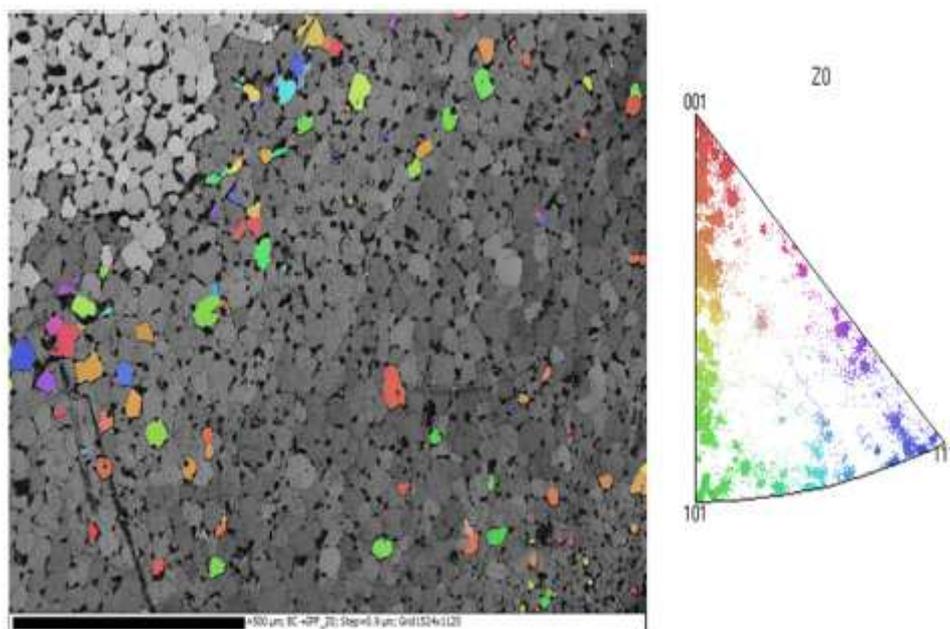


Figure 15 : Analyse EBSD réalisée sur TiC après implantation en argon à 1000°C [50]

C'est finalement l'orientation <111> (plans (111) // à la surface) qui donne le plus facilement lieu à une exfoliation sous irradiation externe. La famille de plans (111) est la plus compacte dans le réseau CFC de TiC. Il semblerait qu'il s'agisse également du plan dans lequel le clivage soit le plus aisé au-dessus de 800°C [51].

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 356–357 (2015) 114–128

Contents lists available at ScienceDirect



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb



Elaboration and behavior under extreme irradiation conditions of nano- and micro-structured TiC

S. Gavarini^{a,c,*}, N. Millard-Pinard^a, V. Garnier^b, M. Gherrab^{a,b}, J. Baillet^a, L. Dernoncourt^a, C. Peaucelle^a, X. Jaurand^c, T. Douillard^b

^aUniversité de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France
^bINSA de Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France
^cUniversité de Lyon, Université Lyon 1, Centre Technologique des Microstructures (CTμ), 5 rue Raphaël Dubois, 69622 Villeurbanne Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 February 2014
Received in revised form 2 March 2015
Accepted 24 April 2015
Available online 14 May 2015

Keywords:
Ceramic
Carbide
Irradiation
Noble gas
Grain size

ABSTRACT

Titanium carbide samples were prepared by spark plasma sintering. Three different microstructures were prepared with average grain sizes of about 0.3, 1.3 and 25.0 μm. Each microstructure was irradiated with either 500 keV ⁴⁰Ar⁺ ions or 800 keV ¹²⁹Xe⁺ ions. The irradiation fluence varied from 6 × 10¹⁶ to 3.2 × 10¹⁷ at.cm⁻². Irradiation was carried out at room temperature (RT) or at 1000 °C. Post-irradiation annealing was performed on some samples to follow the surface modification. In fact, clusters and nanocracks were observed at depth in the nanometric grains (<100 nm) whereas more extended cracks were found in larger grains (>1 μm). Microcracks can induce localized surface blistering after irradiation at RT and for the highest fluences. The size, shape and density of the blisters were proposed to depend on the crystallographic orientation of each grain. The microstructure with sub-micrometric grains exhibited increased surface roughness after irradiation, with grain removal and grain boundary abrasion but no blistering. Surface blistering is not observed after irradiation at 1000 °C but the complete delamination of extended areas containing large grains occurs. In this article, we highlight the role played by gastight grain boundaries and porosity to explain the distinct behavior of microstructures.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to their thermophysical and nuclear properties, refractory ceramics are attractive materials for applications in future nuclear power reactors (fusion [1–3] or fission concepts [3,4]) [5]. Since the Fukushima accident, ceramic cladding has been the subject of substantial research as it could offer improved safety and performance as well as addressing the current problems with zirconium alloy cladding in light water reactors (LWRs) [6–11]. For example, under severe accident scenarios in LWRs, the increase in temperature causes oxidation of the Zr alloy cladding (inside by UO₂ but primarily outside by steam [11]) and results in rapid production of hydrogen. However, highly refractory ceramic clad fuel could survive much higher temperatures.

As an illustration of the possible high performance of ceramic cladding, silicon carbide (SiC) fiber-reinforced SiC-matrix composites (SiC/SiC composites) were obtained by Japanese researchers using a Nano-powder Infiltration and Transient Eutectoid (NITE) process that enabled production of an almost fully-dense SiC matrix [12]. Using this technology, SiC/SiC composites exhibit acceptable strength at room temperature (RT), pseudo-ductile fracture mode and extremely low gas permeability. Another technology called SiC Triplex nuclear fuel was developed recently in the USA to obtain cladding with three distinct layers [13]. This SiC Triplex design allows independent optimization of 3 properties: the inner monolith for fission gas retention, the fiber-reinforced matrix for overall mechanical performance, and the outer monolith for corrosion resistance. In France, ceramics are being studied for years as cladding in some fission reactors of Generation IV such as high temperature reactor (HTR) or gas cooled fast reactor (GFR) [14–16]. Recently, SiC/SiC has also been proposed for hexagonal wrapper in sodium cooled fast reactor (SFR) [17]. A multi-layer design, called Sandwich structure, was proposed with an inner metallic liner and SiC/SiC layers (French atomic agency “CEA” Patent [14]) allowing a gastight material even when the SiC matrix is cracked.

One of the possible issues of using SiC in cladding could be the relative decrease of its thermal conductivity at high temperature, under irradiation and also because of SiC matrix cracking in

* Corresponding author at: Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.064>
0168-583X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

II-2-1-2 Sur la résistance à l'oxydation

L'effet de l'orientation cristalline des grains sur leur résistance à l'oxydation a été observé en premier lieu sur TiN, puis sur TiC. Dans les deux cas, les premiers stades de l'oxydation sous faible pression partielle d'oxygène (PPO) se traduit par l'apparition de cristallites (ilôts) oxydes à la surface des grains (Fig. 16).

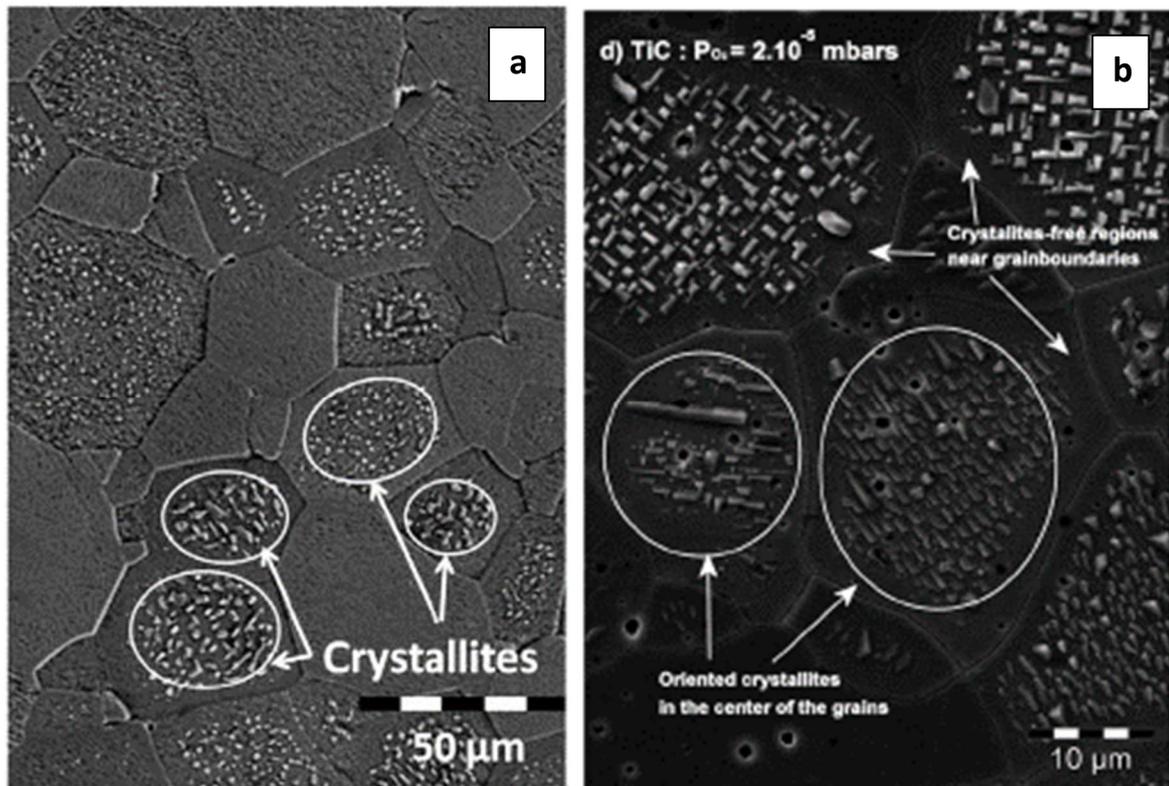


Figure 16 : a) Formation de cristallites oxydes aux premiers stades de l'oxydation en surface des grains de TiN (1500°C, 1h, PPO = 10⁻⁶ mbars) et b) de TiC (1500°C, 1h, PPO = 2×10⁻⁵ mbars)

La croissance épitaxiale de ces cristallites en surface des grains se traduit par une orientation spécifique de ces derniers. Certains grains ne comportent aucun cristallite, ou alors ces derniers sont trop petits pour être observés en MEB. Il a été montré par EBSD (Fig. 17) sur TiN (isomorphie avec TiC) que les grains ne présentant pas de cristallites (ou alors très fins) sont préférentiellement orientés selon la famille de plans (111) parallèles à la surface [52].

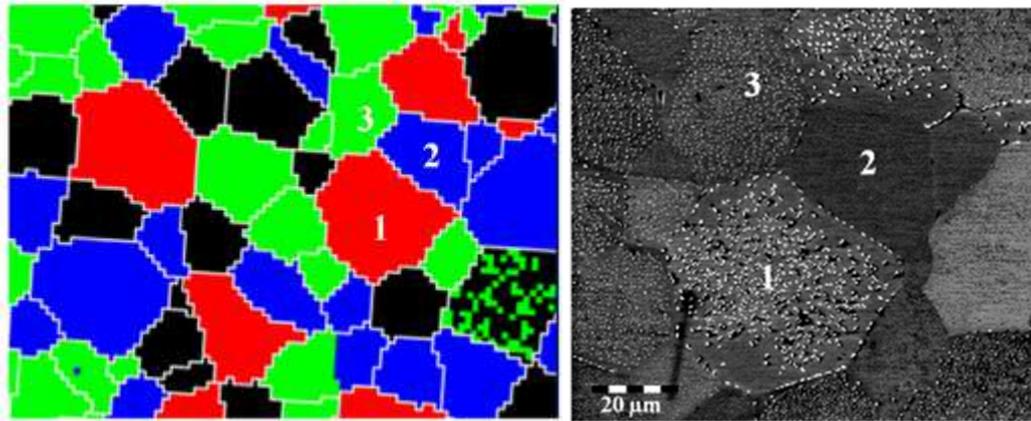


Figure 17 : Analyse EBSD réalisée sur TiN aux premiers stades de l'oxydation [52]

L'explication de cette faible réactivité des plans (111) vis à vis de l'oxydation trouverait son origine dans la densité de présence des sites carbone qui est plus faible dans le cas des plans (111) et qui confère à cette orientation une meilleure résistance à la corrosion. La croissance d'oxydes sur la face (100) de bon nombre de métaux (Ti, Ni) est d'ailleurs plus rapide que sur les autres plans, le plan (111) présentant une meilleure résistance à la corrosion. Rappelons que la nature des liaisons chimiques au sein des structures TiN et TiC est partiellement métallique, ce qui n'est pas le cas de SiC qui ne présentera donc pas forcément la même tendance.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnucmat

Letter to the Editor

Influence of crystallographic orientation on the early stages of oxidation of polycrystalline titanium nitride

R. Bès^{a,*}, S. Gavarini^a, N. Millard-Pinard^a, S. Cardinal^b, A. Perrat-Mabilon^a, C. Peaucelle^a, T. Douillard^b^a Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France^b Université de Lyon, INSA-Lyon, MATIS CNRS UMR5570, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 June 2011
Accepted 17 March 2012
Available online 8 May 2012

ABSTRACT

Oxide islands are observed on polycrystalline titanium nitride surface after annealing at 1000 °C for 10 h under secondary vacuum (P_{O_2} about 10^{-6} mbars). EBSD orientation mapping revealed that the growth of these islands is affected by the orientation of the underlying substrate grain. Based on the size and population density of the islands, the following order was established for the reactivity at the early stages oxidation: $TiN(100) > TiN(110) > TiN(111)$. Several possible explanations are proposed to understand the relative stability of $TiN(111)$ surface. The results are not completely understood and further works are necessary to determine the oxidation rates as a function of the crystallographic orientation.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

In the context of the Generation IV project concerning future nuclear reactors operating at high temperature, refractory materials are needed to contain an advanced nuclear fuel [1]. In the case of the Gas-cooled Fast Reactor (GFR), titanium nitride is foreseen to play the role of the inert matrix due to its interesting thermal, physical and chemical properties [2,3]. During the in-pile process, oxygen may be an important impurity in the helium coolant and oxidation could degrade inert matrix performance. In particular, the release of fission products could be increased dramatically. For example, Hiemaut et al. [4] have observed that the effusion behavior of volatile fission products such as iodine and caesium is strongly affected by oxidation of irradiated UO_2 fuel up to U_3O_8 . Concerning TiN, previous studies have demonstrated the progressive appearance of oxide islands at the surface when P_{O_2} increases up to $P_{O_2} = 2.10^{-4}$ mbars [5]. The presence of the oxide was directly correlated with the xenon release, the more oxide is growing the more xenon is released. These results were consistent with the results obtained by Matzke [6] on metallic materials, and a clear correlation was made by this author between oxidation and rare gas release from Cu, Ni, and Ti. Moreover, a dependence of oxide islands growth on the microstructure of the material was suggested [5,7]. Indeed, the crystallographic orientation of each grain was suspected to influence the population density, the size and the global orientation of the islands. The aim of the present work is to study the possible correlation between oxide islands formation and crystallographic orientation of underlying TiN grains. To this purpose Electron Backscattered Diffraction (EBSD) experiments were performed together with Scanning Electron Microscopy (SEM) observations of polycrystalline TiN surfaces after annealing at 1000 °C for 10 h in a secondary vacuum.

The starting material was commercial titanium nitride powder (HC Starck[®], grade C powder) with initial grain size of $1.0 \pm 0.2 \mu m$. The main impurities were O (about 1.5 cg g^{-1}), C (about 0.2 cg g^{-1}) and Fe (about $2500 \mu g g^{-1}$). The hot-pressing process was carried out under vacuum up to 600 °C and under argon atmosphere from 600 °C to 2000 °C in order to control degassing. This dwell temperature was maintained for 1 h to obtain dense monoliths (densification ratio about 98% [8]). During the whole process a pressure of 50 MPa was applied through graphite punches. The average grain size after sintering was measured to be $36 \pm 13 \mu m$. A sample of size $8 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ was cut from the initial pellet and polished down to the micron scale using diamond powders. In addition, vibrational polishing was then performed with OP-S suspension (Struers[®]) to obtain a mirror-like surface. EBSD was carried out using a scanning electron microscope (Jeol-JSM 840) equipped with an analog camera CCD Oxford/HKL Argus 20. Crystallographic orientation mapping was done using an accelerating voltage of 30 kV and a step of $3 \mu m$. The size of scanned field was $540 \mu m$ wide and $480 \mu m$ height. Automatic pattern indexing was done using the $225/Fm\bar{3}m$ space group with lattice constant of 0.424 nm, corresponding to TiN fcc crystal structure [3]. After these analyses, samples were annealed during 10 h at 1000 °C under secondary vacuum (about 5.10^{-6} mbars). The atmosphere, which has not been measured, was both wet and dry (H_2O and O_2 are both present) as the oxidation kinetics are expected not to depend on the applied humidity level as observed by Feldhoff [9] for high temperature oxidation of Si_3N_4 -TiN ceramics. These experimental conditions were chosen in order to study the early stages of the oxidation process. The region of interest of the sample was then ob-

* Corresponding author.
E-mail address: rene.bes@cnrs-orleans.fr (R. Bès).

II-2-1-3 Sur la rétention des espèces implantées

Comme cela a été vu au paragraphe précédent, l'orientation cristalline des grains de TiN et TiC influence leur résistance à l'oxydation et à l'exfoliation. Dans le cas de TiN, la croissance de cristallites oxydes en surface va de pair avec un relâchement du gaz rare pré-implanté. En effet, il a été montré par microsonde nucléaire que les grains comportant en surface un grand nombre de cristallites contiennent moins de xénon que leurs voisins (Fig. 18).

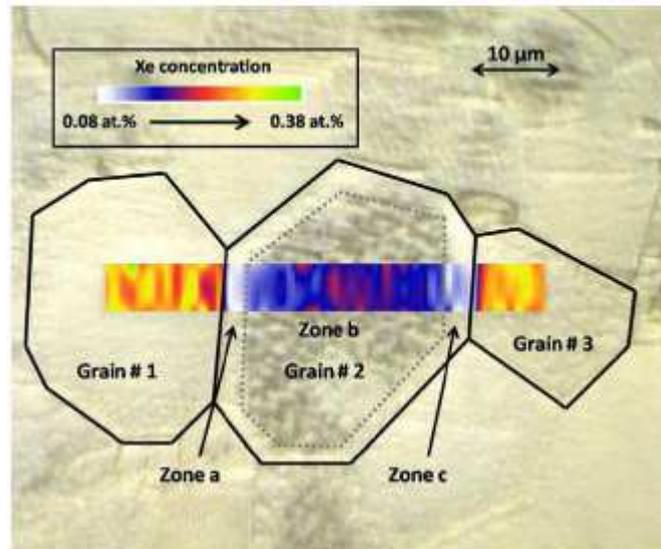


Figure 18 : Superposition d'une image de la surface de TiN prise au microscope optique et d'une cartographie RBS en Xénon. Analyse réalisée suite à un recuit de 1500°C effectué après une implantation en xénon. Le grain central comporte des cristallites oxydes en surface.

De façon similaire, les grains de TiC observés sur la Fig. 13b et qui sont restés intacts après implantation en xénon et recuit à 1000 °C ont une meilleure capacité de rétention de l'espèce implantée (Fig. 19a et 19b). Le même type de conclusion est déduit des cartographies réalisées après irradiation en argon à haute température avec une teneur en argon quasi inchangée au sein des grains n'ayant pas subi d'exfoliation (Fig. 19c). Pour rappel, les grains non exfoliés (et non cloqués) sont principalement orientés selon les axes $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 101 \rangle$.

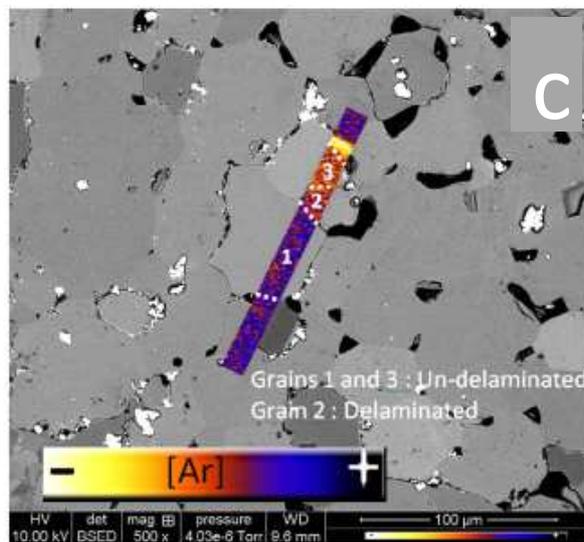
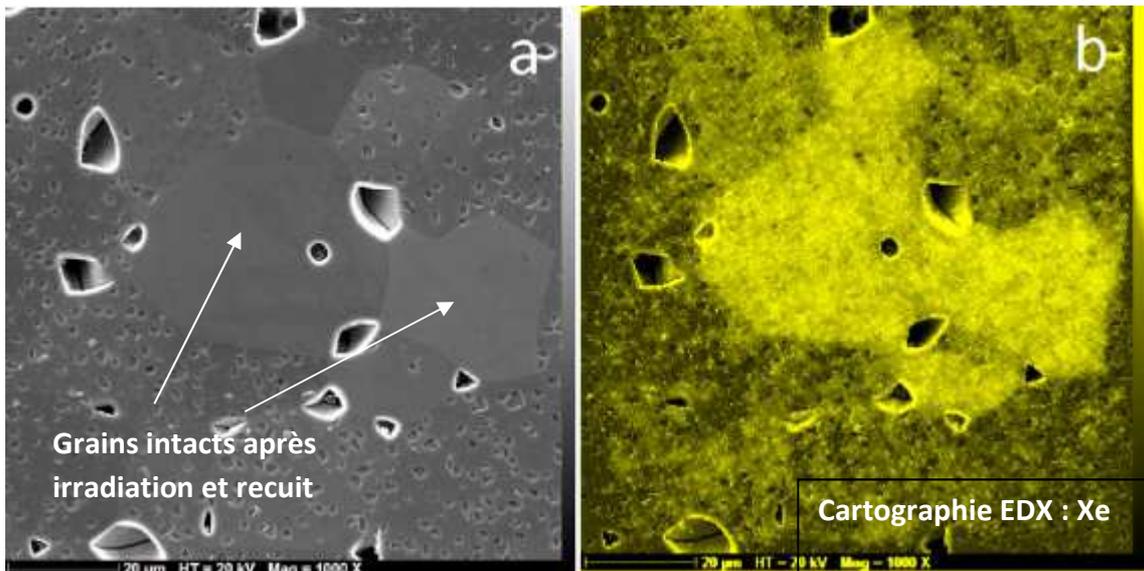
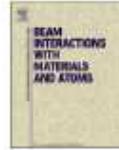


Figure 19 : a) Cliché MEB obtenu sur TiC implanté en xénon (T_{amb}) puis recuit à 1000°C , b) cartographie xénon obtenue en EDX sur la même zone, et c) cliché MEB superposé à une analyse en μ RBS montrant la répartition en argon après implantation à 1000°C .

Résumé de la partie II-2-1 : On peut conclure à une influence notable de l'orientation cristalline des grains de TiN et TiC sur leur comportement sous irradiation et à l'oxydation. On peut imaginer qu'une texturation du matériau selon l'axe $\langle 111 \rangle$ pourrait se traduire par une résistance accrue à l'oxydation, mais à une détérioration de la résistance à l'exfoliation/blistering. Privilégier l'orientation $\langle 100 \rangle$ se traduirait par une résistance accrue à l'exfoliation et donc à une meilleure rétention des gaz rares par le matériau, et ce dans la mesure où l'oxydation reste faible. Une telle texturation si elle est compliquée à obtenir sur des matériaux frittés peut tout à fait être envisagée sur des couches minces obtenues par CVD (voir Partie III). A noter qu'aucune conclusion n'a pu être déduite des premiers résultats obtenus sur SiC puisque seules des irradiations à température ambiante, conduisant à une amorphisation totale du matériau, ont été réalisées au moment de rédiger ce manuscrit.



Study of xenon thermal migration in sintered titanium nitride using nuclear micro-probe

R. Bes^{a,*}, N. Millard-Pinard^a, S. Gavarini^a, S. Cardinal^b, V. Garnier^b, H. Khodja^c, A. Malchère^b, P. Martin^d, C. Peaucelle^a

^a Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) F-69622 Villeurbanne, France

^b INSA de Lyon, CNRS, UMR5510, MATEIS, Lyon, France

^c Laboratoire Pierre Sûte, CEA-CNRS, UMR5956, CEA Saclay, Gif sur Yvette, France

^d CEA Cadarache, DEN/DER/SECC/UCCE, 13108 Saint Paul les Durance cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 25 February 2010

Keywords:
Titanium nitride
Fission product
Xenon
Thermal migration
Inert matrix
GFR
Oxidation
Grain boundary
Grain size
Dislocations

ABSTRACT

Micro-Rutherford backscattering spectrometry experiments were performed on a set of sintered titanium nitride samples implanted with xenon to a depth of about 150 nm. Implanted samples were annealed at 1500 °C during 5 h. Xe depth profile and its lateral distribution on the surface were measured. Surface morphology was observed using scanning electron microscopy. The results reveal that the microstructure plays an important role on xenon release. Moreover, the crystalline orientation of each grain could be a key parameter to explain the heterogeneous evolution of the surface during thermal treatments as well as Xe release from surface.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium nitride is foreseen to surround advanced nuclear fuels [1] in gas cooled concepts of generation IV reactors. Its interesting mechanical, chemical and thermal properties [2], combined with the relative ease of reprocessing of nitrides [3], make TiN relevant to play the role of an inert matrix. Its aim would be to prevent the release of fission products. However, the retention properties of this material with respect to the most volatile fission products created in nuclear fuel (i.e. Cs, Xe, and I) still has to be explored [4]. Among these fission products, xenon is known to be one of the most abundant [5]. Its ability to aggregate and to form gas bubbles at high fluences may cause swelling and crack propagation within the fuel assembly [5].

Recent studies carried out by Gavarini et al. [6,7] have shown that xenon species, implanted at room temperature in polycrystalline TiN (grain size about 18 μm), was transported "as a unit" towards the surface during subsequent thermal treatments at

temperatures ranging from 1400 to 1650 °C. In this previous study, xenon depth profiles were determined by Rutherford Backscattering Spectrometry using a millimetric He²⁺ ion beam and the measured rates of transport have to be interpreted as mean values for a large number of probed grains (including grain boundaries).

The aim of the present study is to better understand the dependence of Xe thermal migration on microstructure. In this purpose, polycrystalline TiN was synthesised by hot pressing (HP) using suitable conditions to obtain coarse grains (i.e. 36 ± 13 μm). Coarse grains were used in order to minimize grain boundary effects on Xe migration and also to facilitate the distinctness between intra-granular and inter-granular regions. Samples were polished to micron scale and then implanted with ¹²⁹Xe²⁺ ions (conditions similar to that of references [6,7]). After thermal treatments at a temperature of 1500 °C for several durations, the samples were analyzed using nuclear micro-probe (μ-RBS) and the lateral distribution of the implanted species was determined as well as the depth profiles for each considered region. The results are discussed with emphasis on the dependence of xenon mobility on microstructure and surface morphology evolution.

* Corresponding author. Address: Université de Lyon, F-69622, Lyon, France. Tel.: +33 4 72448359.

E-mail address: r.bes@ipnl.in2p3.fr (R. Bes).

II-2-2 Effets observés aux joints de grains

Des effets singuliers sont parfois observés à l'intérieur ou à proximité des joints de grains dans les matériaux polycristallins. En effet, le joint de grain peut se comporter comme un puits ou une source de défauts sous irradiation et cela peut conduire à une mobilité accrue des espèces implantées. Dans le cas de TiN polycristallin, il a été observé une zone appauvrie en xénon aux abords des joints de grains (Fig. 18) après implantation. Cette zone située de part et d'autre du joint se distingue également par l'absence de cristallites oxydes, signe d'une moindre oxydation sous faible PPO (Fig. 20).

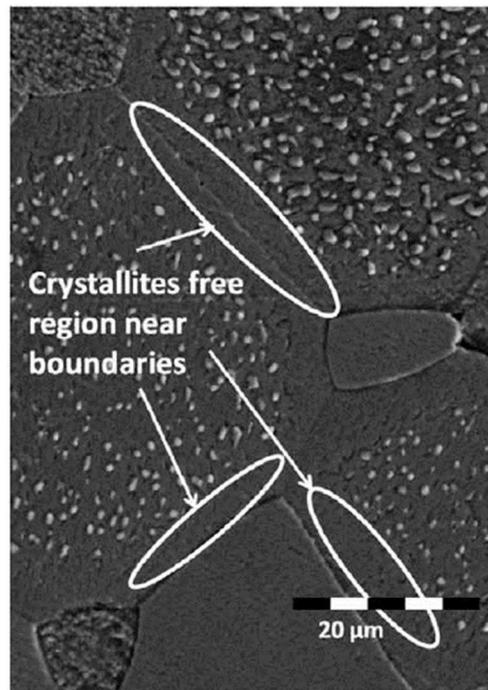


Figure 20 : Image MEB de TiN après oxydation à faible PPO.

En dehors de ces effets visibles en terme de topographie de surface, aucune accumulation de xénon ou d'argon n'a pu être mise en évidence par MET aux joints de grains que ce soit dans TiN ou TiC. Aucune agrégation particulière de bulles de xénon n'est observée à moyenne fluence. A haute fluence (de l'ordre de 10^{17} at.cm⁻²), la formation de micro-fissures au niveau du R_p est visible quel que soit le grain, avec néanmoins un niveau de ramification plus ou moins élevé selon l'orientation cristalline (Fig. 21).

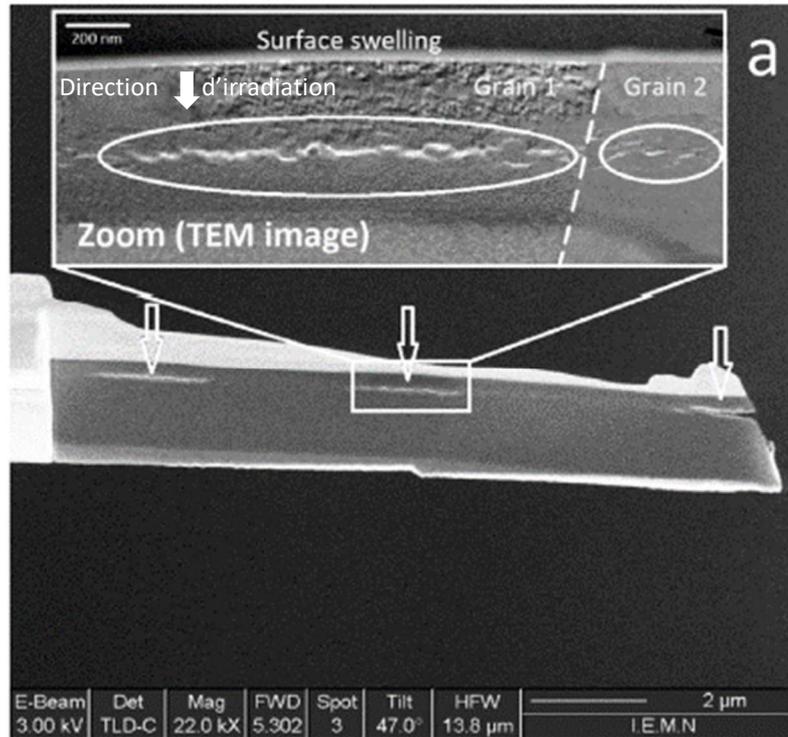


Figure 21 : Fissurations générées en subsurface après irradiation de TiC aux ions argon (500 keV, T ambiante, $\Phi = 1,2 \times 10^{17}$ at.cm⁻²)

Ces fissurations conduisent à la formation de cloques en surface de TiC et de TiN (Fig. 22) qui sont parfois localisées à cheval entre deux grains, confirmant l'étanchéité des joints vis-à-vis du xénon, et aussi de l'argon.

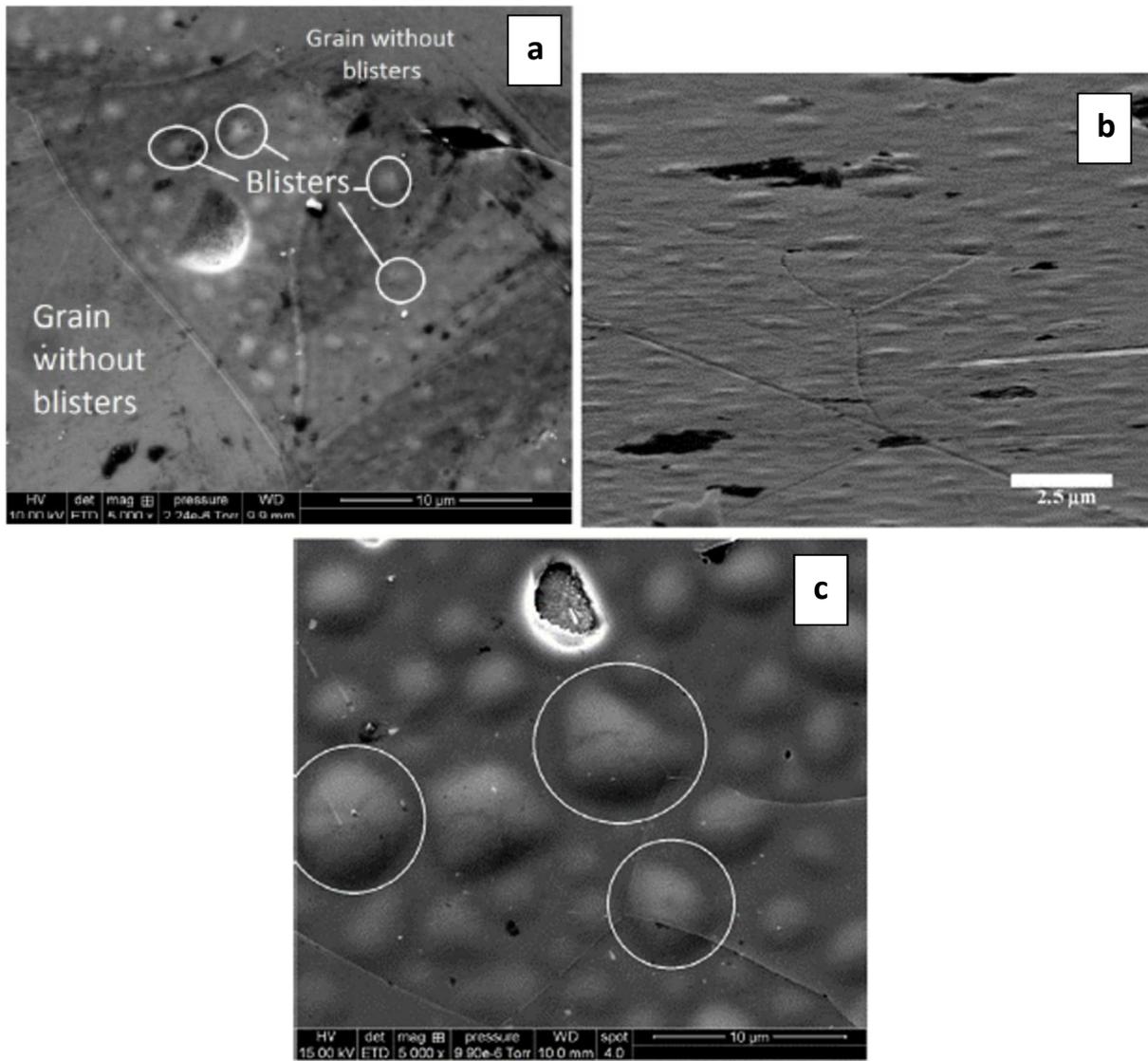


Figure 22 : Cloques formées suite à une implantation à haute fluence ($\approx 10^{17}$ at.cm⁻²) en xénon à la surface de a) TiC, b) TiN (avec tilt de 45°), et c) suite à une implantation en argon dans TiN

Des expériences réalisées à plus haute fluence en argon (500 keV, $\Phi = 3,2 \times 10^{17}$ at.cm⁻²) et à température ambiante sur TiC ont néanmoins permis d'observer un seuil de décohesion des joints de grains qui deviennent alors des exutoires possibles pour le gaz contenu dans les cloques (Fig. 23).

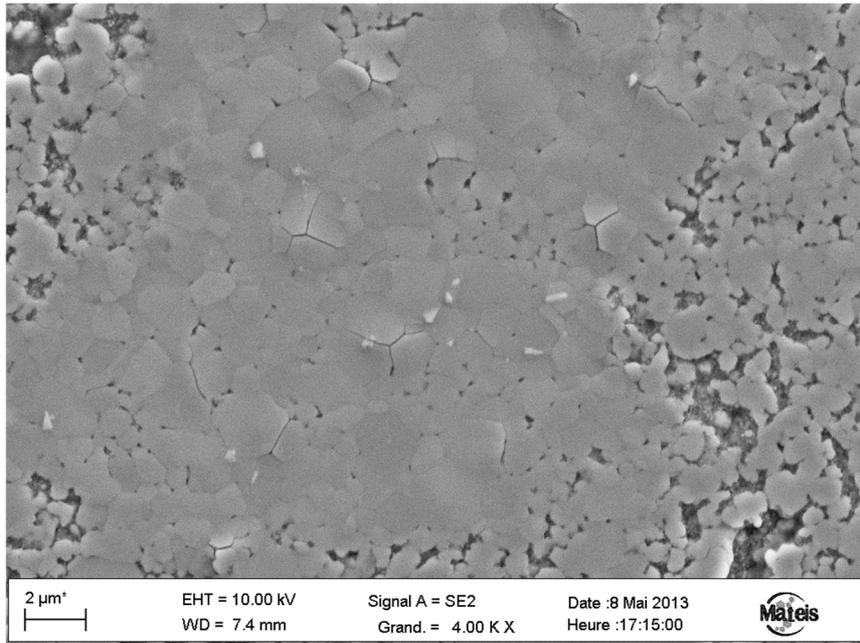


Figure 23 : Cliché MEB de la surface de TiC après implantation en argon à très haute fluence (500 keV, $\Phi = 3,2 \times 10^{17}$ at.cm⁻²) et à température ambiante.

A nouveau la décohésion observée aux joints de grains intervient de manière privilégiée dans les zones à faible porosité initiale (partie centrale de la figure 23). Les zones à forte porosité de surface ne donnent pas lieu à ce phénomène (zone à droite de l'image), le gaz étant plus facilement relâché via les pores du matériau.

Dans le cas de TiN implanté à une fluence de $1,2 \times 10^{17}$ at.cm⁻² (Fig. 22b) la pression accumulée dans les cloques a donné lieu à une exfoliation de ces dernières à haute température, et ce quelle que soit la distance au joint (Fig. 24).

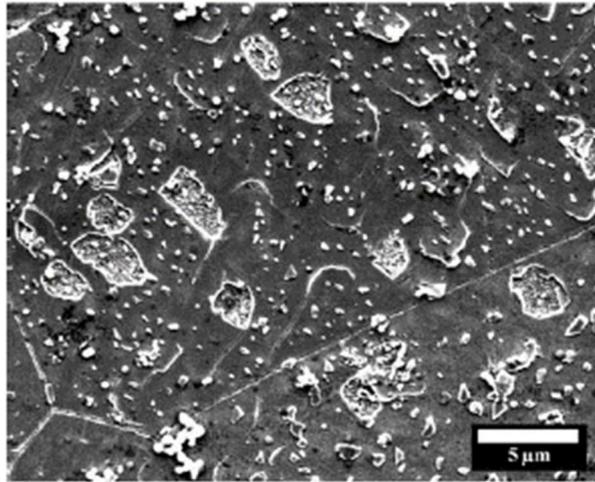


Figure 24 : Surface de TiN pré-implanté en xénon à haute fluence puis recuit à 1300°C

Par ailleurs, la délamination observée lors d'implantations en température suit clairement le contour des grains comme vu précédemment (Fig. 19b). La propagation latérale des fissures étant dépendante de l'orientation cristalline du grain considéré, certains d'entre eux vont être entièrement arrachés (effet « Smart cuts ») comme cela est montré sur la figure 25.

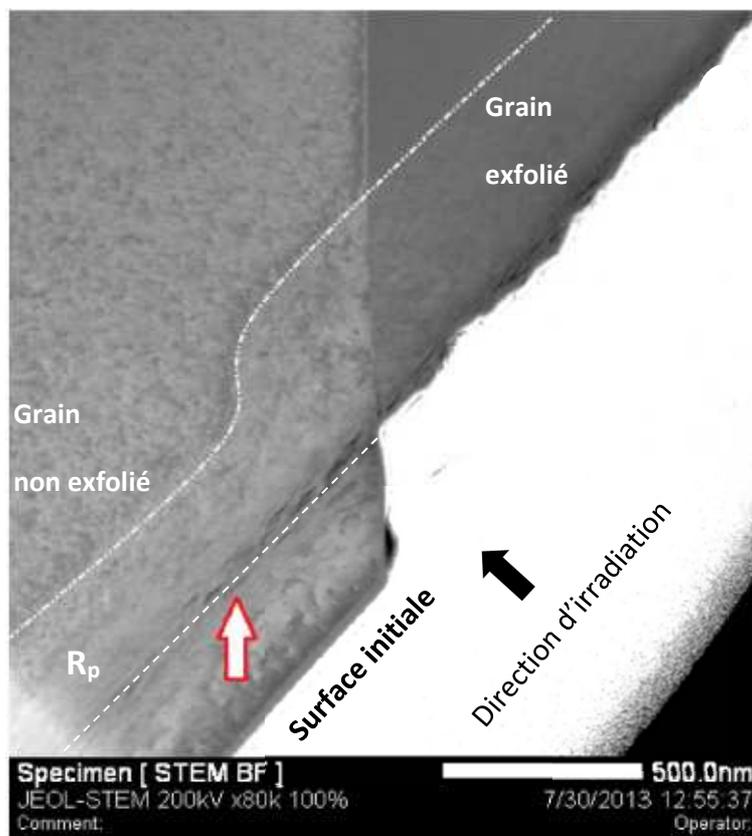


Figure 25 : Cliché MET montrant un grain de TiC exfolié (en haut) après implantation en argon à 1000°C ($\Phi = 3,7 \times 10^{17}$ at.cm⁻²), et un grain non exfolié comportant des micro-fissures (en bas).

Si aucune accumulation de xénon ou d'argon aux joints de grains n'a pu être mise en évidence dans TiN et TiC, il n'en va pas de même pour l'hélium. A haute fluence ($\Phi_{\text{He}} = 1,2 \times 10^{17}$ at.cm⁻²), des clichés MET obtenus sur TiC ont permis d'observer la présence de cavités au niveau de certains joints (non systématique) ; ces dernières s'étendant au-delà de la zone implantée jusqu'à la surface (Fig. 26).

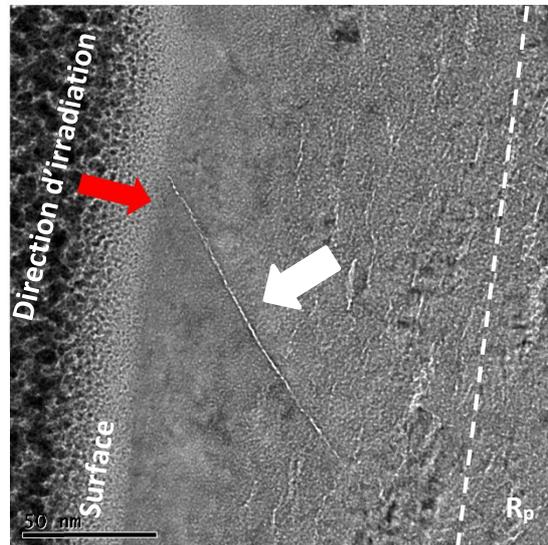


Figure 26 : Cliché MET de TiC montrant la formation de micro-fissures en profondeur après irradiation aux ions ³He⁺ et la formation de cavités au joint de grain

Contrairement aux autres gaz rares de rayons atomiques plus élevés, et donc probablement moins mobiles, l'hélium pourrait donc être sujet à un relâchement préférentiel via les joints de grains.

Résumé de la partie II-2-2 : Pour conclure cette partie, il convient de distinguer le cas d'irradiations réalisées sur TiC à température ambiante de celui d'irradiations à haute température. A température ambiante, les défauts générés par l'irradiation ne sont pas/peu mobiles et leur migration jusqu'au joint de grain est rendue difficile ce qui limite l'influence de ces derniers sur les effets de relâchements. Une exception pourrait être faite dans le cas des implantations aux ions hélium qui ont permis de montrer une tendance de cette espèce à s'accumuler aux JDG malgré le peu d'énergie thermique disponible. A haute température la mobilité des défauts est accrue et le rôle des joints de grains également avec une extension latérale des défauts conduisant à des fissures pouvant atteindre le joint de grain et menant à un relâchement massif de l'espèce implantée. Signalons enfin qu'une irradiation à RT suivie d'un recuit post-implantation à 1000°C conduit à des effets sensiblement différents d'une irradiation réalisée à 1000°C (chauffage *in situ*). Des effets synergiques sont donc à souligner entre les paramètres « irradiation » (création de défauts) et « température » (mobilité des défauts).

II-2-3 Effets liés à la taille de grains et à la porosité

Deux techniques de frittage ont été utilisées dans ces travaux, la technique Hot Press (HP) et la technique de frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS). La première méthode consiste à apporter de la chaleur au système au moyen de résistances chauffantes et suppose de très hautes températures propices à la croissance des grains. Elle a été utilisée pour la synthèse de TiN de 2007 à 2010 et a conduit à des tailles de grains comprises entre quelques μm et plusieurs dizaines de μm . L'avènement de la technique SPS reposant sur un chauffage par courant pulsé a permis de limiter la température de frittage et donc la croissance des grains. Cette technique a été mise en œuvre à compter de 2010 (collaboration avec le Laboratoire MATEIS, INSA Lyon), et a permis de synthétiser des frittés TiC à partir de poudre nanométrique. La taille de grain finale obtenue varie de quelques centaines de nm à plusieurs μm selon les cycles appliqués. A partir de 2013, la synthèse de nanopoudre SiC par pyrolyse laser couplée à une optimisation du protocole de dispersion et de frittage SPS (ANR Silicarbitube, collaboration INSA/MATEIS et CEA/DSM/IRAMIS/NIMBE/LEDNA) a permis d'obtenir une taille de grains inférieure à 100 nm. Evaluer l'influence de cette nanostructuration suppose d'établir des comparaisons avec des microstructures moins fines. C'est là tout l'objet de la thèse de L. Sawa Escobar qui a démarré en 2016 et qui prévoit une comparaison entre plusieurs microstructures de β -SiC obtenues par CVD (voir Partie III). Sont détaillés ci-après les principaux effets mis en évidence lors des comparaisons réalisées entre différentes microstructures de TiN et TiC ($300 \text{ nm} < \varnothing < 30 \mu\text{m}$).

II-2-3-1 Sur la fissuration et l'exfoliation

L'irradiation à haute fluence en argon et en xénon (de l'ordre de $10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$) de trois microstructures différentes ($\varnothing_1 \approx 300 \text{ nm}$, $\varnothing_2 \approx 1 \mu\text{m}$ et $\varnothing_3 \approx 30 \mu\text{m}$) de TiC a conduit à la formation de microfissures sous la surface. Dans le cas de grains micrométriques ces fissures sont relativement étendues et peuvent se ramifier sur plusieurs micromètres (Fig. 21). Pour les grains de quelques centaines de nanomètres, l'extension latérale des fissures n'excède pas quelques dizaines de nanomètres alors qu'aucune fissure n'est observée pour les grains de taille inférieure à 100 nm, même au niveau du R_p (Fig. 27).

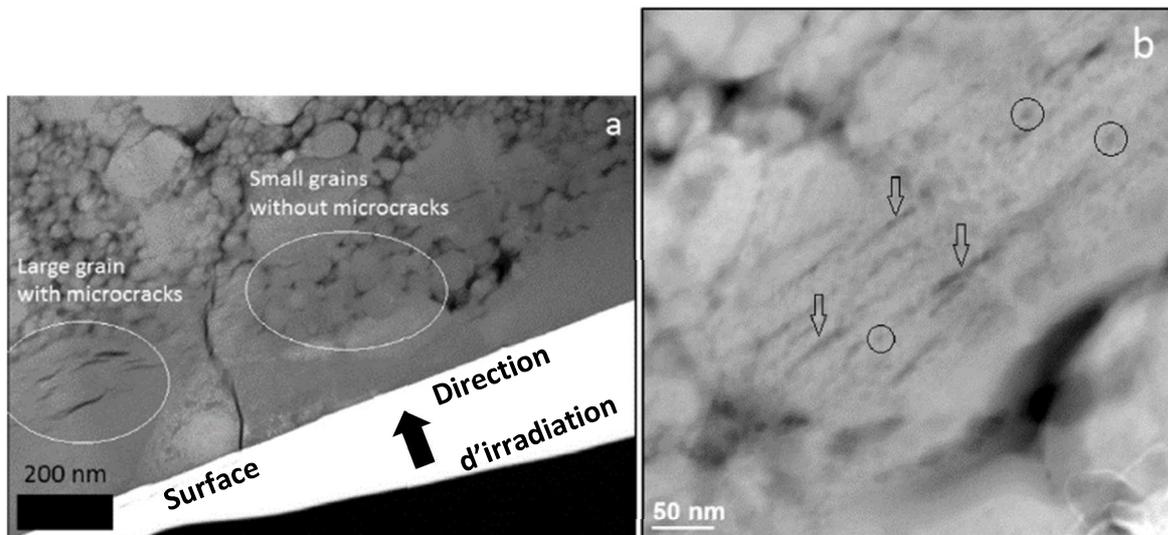


Figure 27 : Fissures générées au sein de grains de TiC de différentes tailles après irradiation à température ambiante aux ions argon (500 keV , $\Phi = 1,6 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$)

La forte densité de joints de grains ainsi que la présence de porosités intergranulaires dans les zones à très petits grains permettent très probablement de limiter les contraintes mécaniques exercées par le gaz au sein des grains. Cette porosité intergranulaire explique également l'absence de cloques en surface des nanograins, les pores étant des exutoires possibles pour le gaz implanté. Il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir des frittés de TiC combinant nanograins et faible porosité via la technique SPS (densification $\approx 90 \%$ seulement vs $96-97 \%$ pour les microstructures à grains micrométriques). Dans ces conditions il est difficile de décorrélérer les effets liés à la présence de porosité ouverte de ceux purement liés à la taille de grains submicronique. L'obtention d'un fritté de TiC à grains nanométriques ($< 100 \text{ nm}$) et à forte cohésion aurait été nécessaire pour aller plus avant sur ce point. A noter que cela sera possible dans le cas des dépôts CVD de SiC qui sont à l'étude au moment de l'écriture de ce manuscrit.

Les trois microstructures précédentes ($\varnothing 1 \approx 300 \text{ nm}$, $\varnothing 2 \approx 1 \mu\text{m}$ et $\varnothing 3 \approx 30 \mu\text{m}$) ont subi un traitement thermique à 1000°C après implantation en argon. Ce traitement a conduit à l'exfoliation des cloques formées en surface des plus gros grains. Pour les grains submicroniques, une augmentation de l'extension latérale des fissures sub-surfaciques est observée (Fig. 28). A nouveau la présence de porosité et le manque de cohésion entre les grains pour les microstructures fines conduisent à la formation de chemins préférentiels d'évacuation pour le gaz (traits pointillés sur la Fig. 28), ce qui a pour effet de limiter l'exfoliation.

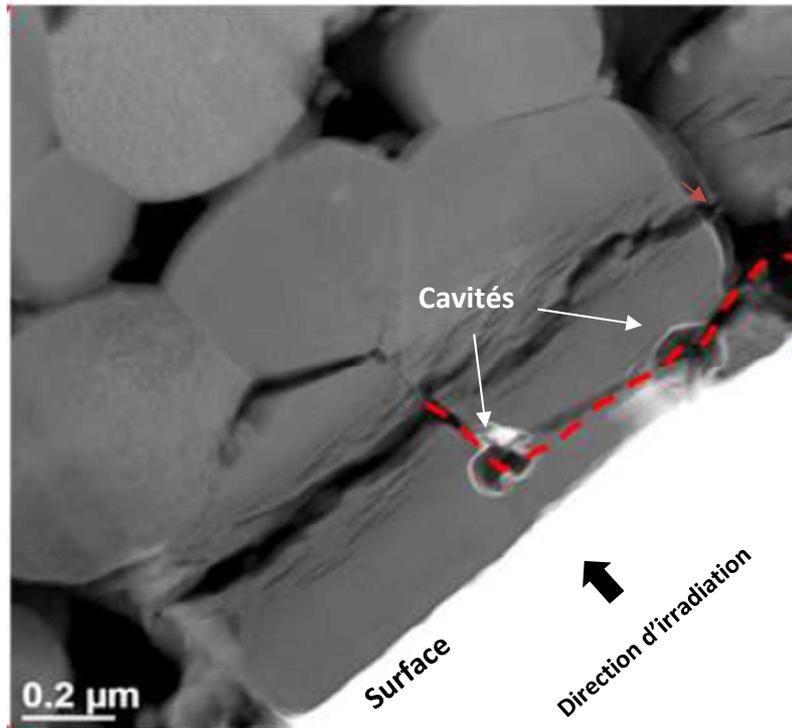


Figure 28 : Cliché MEB montrant la fissuration de grains de TiC en subsurface après implantation argon et traitement thermique à 1000°C. En pointillé un chemin probable d'évacuation du gaz depuis le R_p vers la surface.

Sur la figure 28, on aperçoit la formation de petites cavités pouvant jouer le rôle de réservoir pour le gaz emmagasiné avant évacuation vers la surface. Les trois microstructures ont également été testées en condition d'irradiation à haute température (1000°C, ions Ar^+ , 500 keV, $\Phi = 3,2 \times 10^{17}$ at.cm⁻²). Comme vu précédemment ces conditions d'irradiation favorisent la propagation latérale des fissures générées par le gaz au niveau du R_p , ce qui conduit à une délamination préférentielle des gros grains (Fig. 14). Une certaine résistance à l'exfoliation des zones à plus petits grains (et à faible porosité/forte cohésion) a pu être observée sur certaines zones pour un échantillon présentant une hétérogénéité de microstructure (Fig. 29).

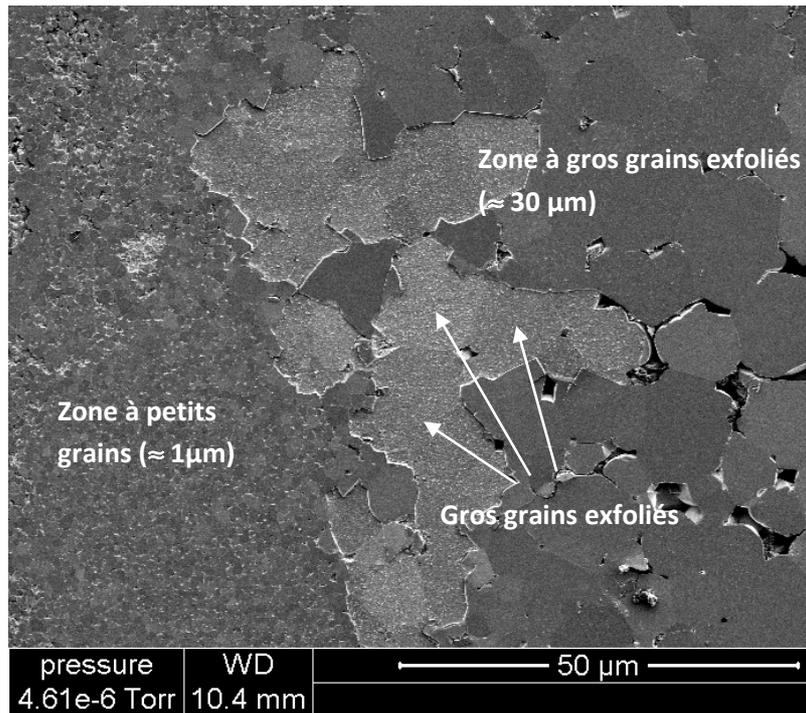
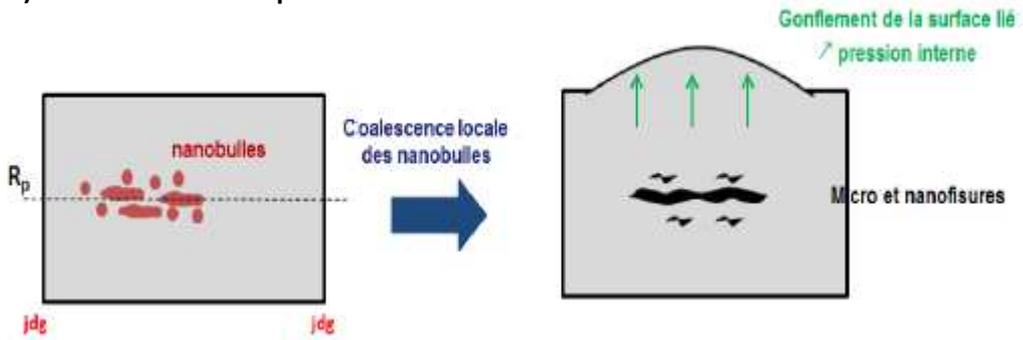


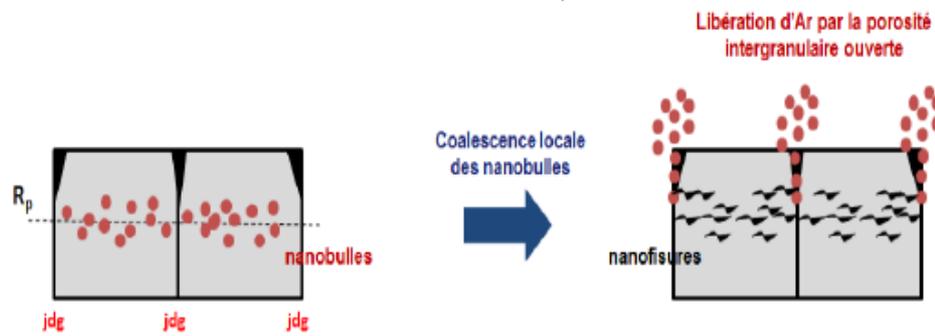
Figure 29 : Cliché MEB de la surface de TiC après implantation en argon à haute température (1000°C, 500 keV, $\Phi = 1,6 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$). Mise en évidence de la différence d'exfoliation entre une zone à gros grains (droite) et une zone à petits grains (gauche).

La figure 29 illustre bien le gain potentiel que représente les petits grains vis-à-vis de la résistance à l'exfoliation (partie gauche de l'image non exfoliée). Cela va dans le sens d'un rôle prépondérant joué par les joints de grains sur la ramification et la propagation des fissures, de nature à limiter les effets de délamination massive. Au final, les mécanismes se produisant au sein de TiC lors des irradiations aux ions argon sont schématisés sur la figure 30 avec un focus particulier sur les différences observées selon la taille des grains.

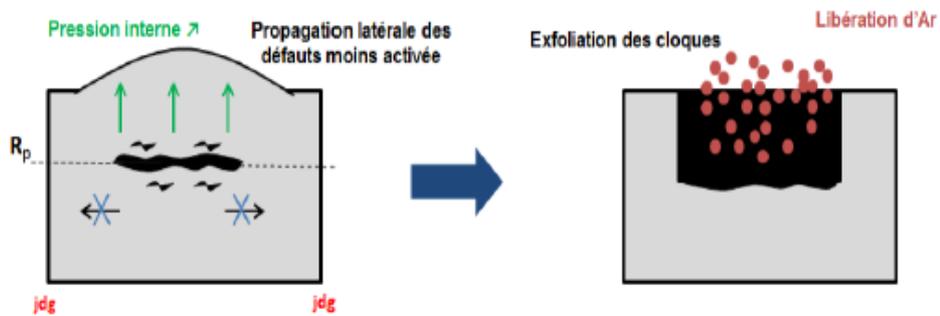
a) Irradiations à température ambiante



Grains micrométriques



Grains nanométriques



*Grains micrométriques
après recuit à 1000°C*

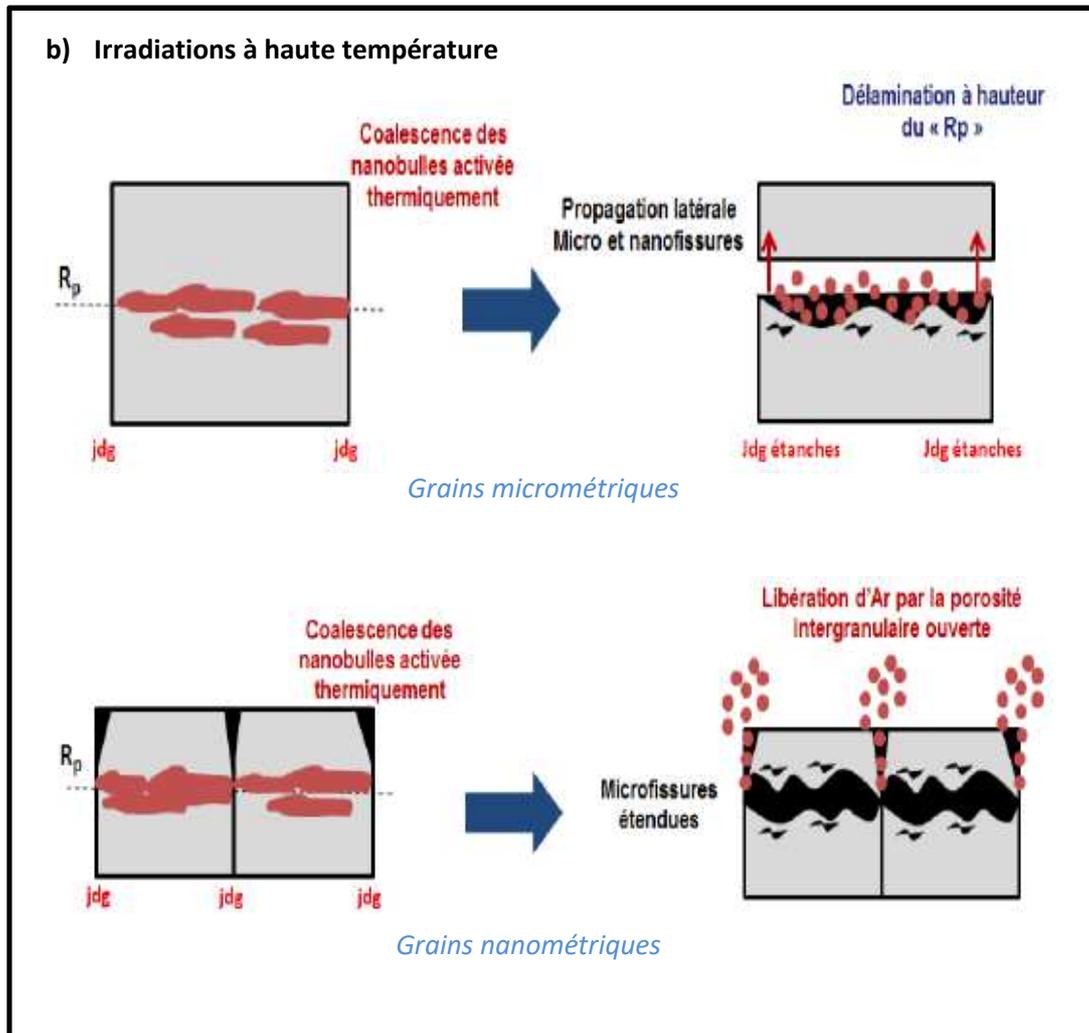


Figure 30 : Représentation schématique des mécanismes observés lors des irradiations en argon (500 keV, $\Phi = 1,6 \times 10^{17}$ at.cm⁻²) réalisées sur différentes microstructures de TiC.

II-2-3-2 Sur l'oxydation

Parmi les propriétés qui sont notablement affectées par la microstructure initiale de la céramique se trouve la résistance à l'oxydation. Une première indication expérimentale de cela a été obtenue sur TiN puisque des recuits sous une PPO de $2 \cdot 10^{-4}$ mbars ont conduit à une couche d'oxydation plus homogène et plus couvrante dans le cas d'une microstructure fine ($\varnothing \approx 6 \mu\text{m}$), en comparaison avec d'autres microstructures plus grossières ($\varnothing > 30 \mu\text{m}$). Suite à ce résultat, une étude plus approfondie a été menée sur le comportement à l'oxydation de TiC en fonction de la taille initiale des grains. Les trois microstructures évoquées précédemment (i.e. $\varnothing_1 \approx 300 \text{ nm}$, $\varnothing_2 \approx 1 \mu\text{m}$ et $\varnothing_3 \approx 30 \mu\text{m}$) ont ainsi été soumises à des traitements d'oxydation sous des PPO comprises entre 2×10^{-7} mbar et 2×10^{-6} mbar, à une température de 1000°C.

Dans ces conditions, une couche homogène d'oxyde est formée en surface du matériau qui a été préalablement implanté en xénon. Une des premières conclusions de cette étude

comparative est que la composition, l'épaisseur et l'étanchéité de la couche d'oxyde sont dépendantes de la microstructure initiale de la céramique. La figure 31 représente une vue transverse des trois couches d'oxydes obtenues pour les trois microstructures pré-citées.

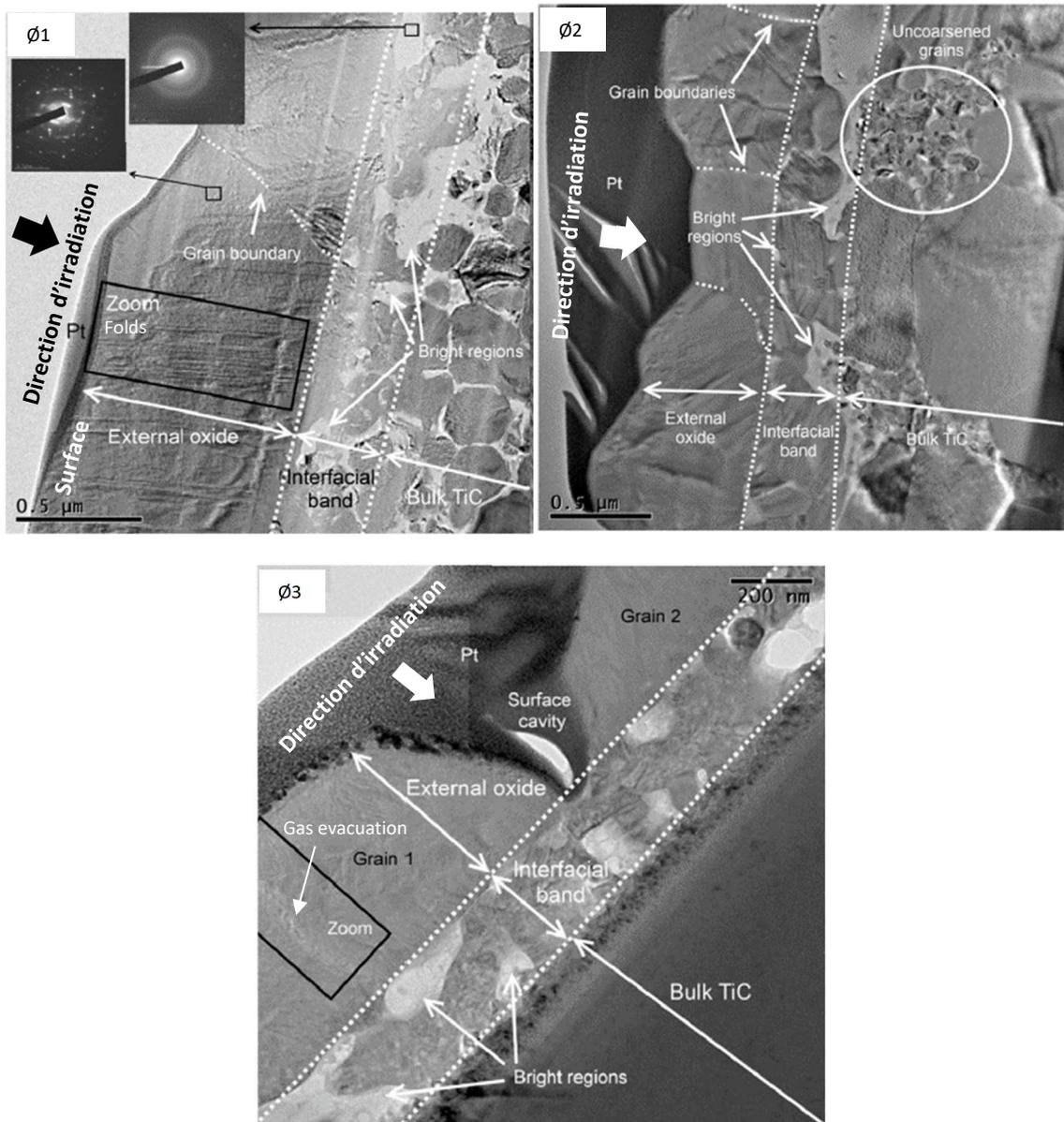


Figure 31 : Clichés MET obtenus sur les trois microstructures de TiC après implantation en xénon et traitement thermique sous PPO = 2×10^{-6} mbars

Une analyse par faisceau d'ions (NBS, α , 7,5 MeV) de la teneur en oxygène a également été réalisée qui confirme que la teneur en oxygène et la profondeur d'oxydation varient selon la microstructure (Fig. 32).

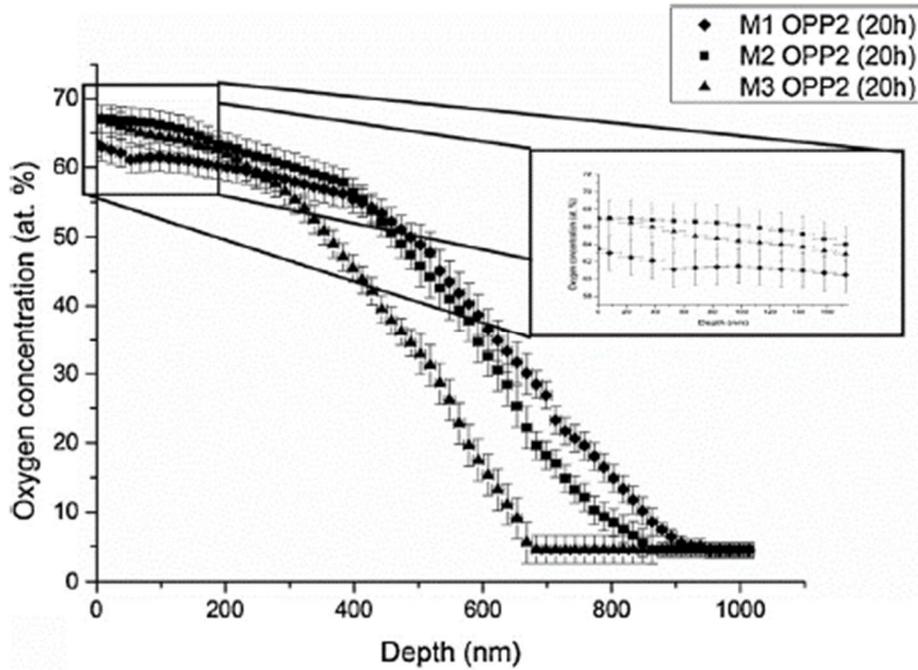


Figure 32 : Profils en oxygène obtenus par NBS (α , 7,5 MeV) après oxydation de trois microstructures de TiC à PPO = 2×10^{-6} mbars

L'analyse du xénon par RBS a également permis de montrer que le relâchement était moindre dans le cas de la microstructure la plus fine. En effet, après 20h de traitement, la totalité du xénon initialement implanté a été relâché par $\emptyset 2$ et $\emptyset 3$, alors qu'une fraction d'environ 20 % a été retenue par $\emptyset 1$ (Fig. 33). Cela peut paraître surprenant au regard de la porosité ouverte conséquente présente au sein de cette microstructure comme déjà évoqué dans les parties précédentes.

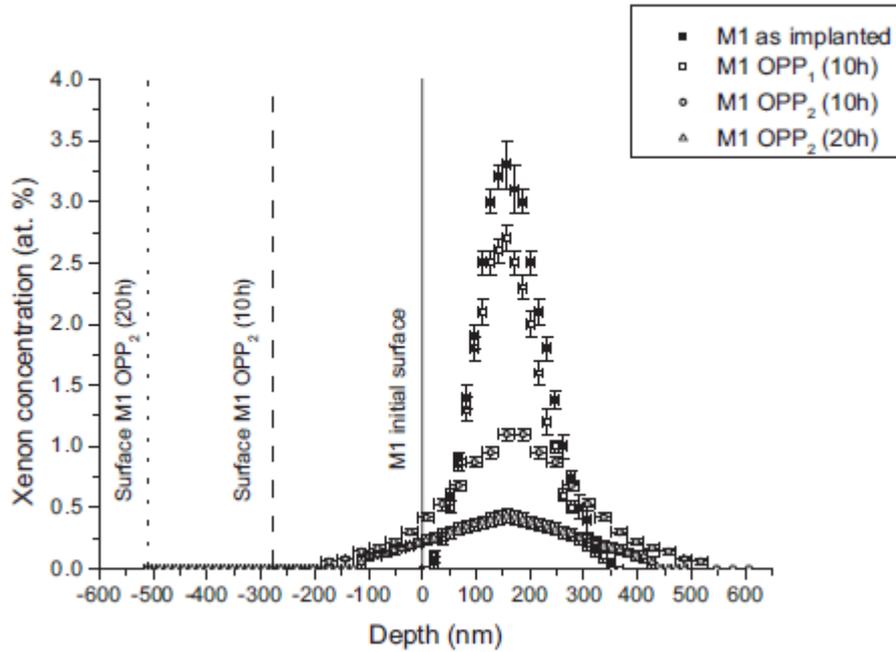


Figure 33 : Profils en xénon obtenus par RBS (α , 2,5 MeV) après traitements d'oxydation à une PPO de 2×10^{-6} mbars pendant 10h et 20h.

Des phénomènes complexes ont été mis en évidence, que l'on peut résumer comme suit. La couche d'oxyde formée en surface de la microstructure la plus fine est plus épaisse que pour les autres microstructures. Néanmoins son étanchéité vis à vis du xénon pré-implanté est meilleure. De façon plus étonnante, la nature de l'oxyde formé en surface de la microstructure la plus fine diffère de celle observée pour les deux autres puisqu'il s'agit majoritairement d'une phase Ti_4O_7 (vs TiO_2 pour les deux autres microstructures). L'hypothèse mise en avant pour expliquer cette différence notable est la présence de contraintes à l'intérieur de la couche d'oxyde susceptibles de modifier et d'interrompre la succession classique entre les phases oxydes d'ordre croissant (contraintes stériques symbolisées par les plis observés dans la couche d'oxyde pour $\emptyset 1$). Cet effet totalement inattendu a été pris en compte dans le modèle schématique proposé pour la croissance d'oxyde et représenté dans la figure 34.

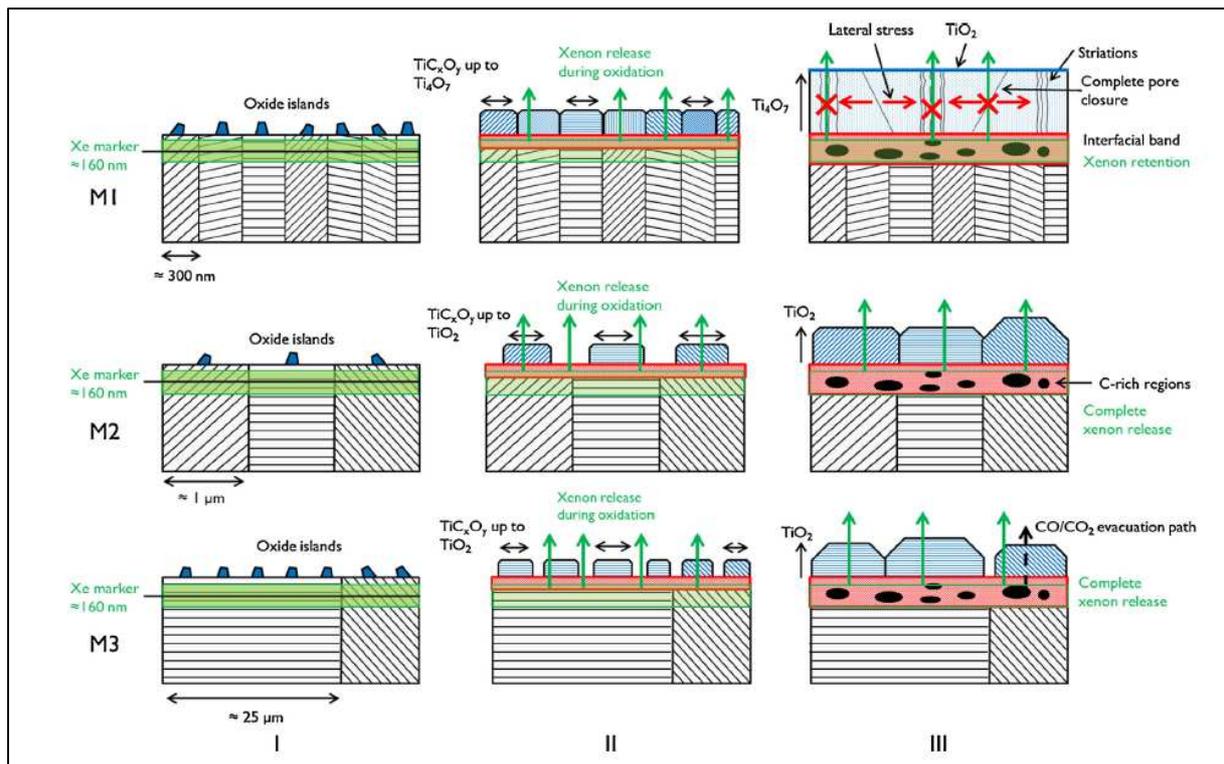


Figure 34 : Représentation schématique des mécanismes proposés pour la croissance d'oxyde en surface de TiC selon la microstructure initiale et après implantation en xénon.

Résumé de la partie II-2-3 : En conclusion de cette partie concernant l'influence de la taille des grains, une résistance accrue des grains de taille inférieure à 100 nm vis-à-vis de la fissuration sous irradiation a été mise en évidence. La proximité des joints de grains joue très probablement un rôle sur l'évacuation des défauts, y compris à température ambiante. Les microstructures fines résistent globalement mieux aux effets de délamination à haute température comme illustré par la figure 29. Néanmoins, il n'a pas été possible de décorrélérer clairement le rôle joué par la taille des grains de celui joué par la porosité. En effet, la réduction de la taille de grains lors du frittage est allée de pair avec l'augmentation de la porosité intergranulaire. Cette porosité souvent ouverte sur la surface est venue fausser le relâchement des gaz implantés. L'obtention d'une microstructure à nanograins (< 10 nm), cohésive et homogène est rendue possible par les techniques de dépôts de type CVD. Comme indiqué précédemment, l'étude démarrée sur CVD-SiC en 2016 devrait ainsi ouvrir certaines perspectives concernant la comparaison nano- vs micro-structuration (voir Partie III). A noter néanmoins que des effets surprenants ont été soulignés ici concernant la microstructure à nanograins en termes de résistance à l'oxydation. En effet, la microstructure la plus fine ($\varnothing 1 \approx 300$ nm), malgré la présence d'une porosité ouverte, s'est avérée la plus à même de retenir le xénon pré-implanté en condition d'oxydation. Des contraintes et effets stériques intervenant lors de la croissance d'oxyde sont soupçonnés pour expliquer cette relative étanchéité de la couche formée en surface.



Influence of grain size and microstructure on oxidation rate and mechanism in sintered titanium carbide under high temperature and low oxygen partial pressure



J. Baillet^{a,*}, S. Gavarini^{a,c}, N. Millard-Pinard^a, V. Garnier^b, C. Peaucelle^a, X. Jaurand^c, S. Cardinal^b, A. Duranti^a, C. Bernard^a, R. Raepeno^a, L. Dernoncourt^a, T. De Echave^a

^a Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France

^b INSA de Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France

^c Université de Lyon, Université Lyon 1, CTμ, 69622 Villeurbanne Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2016

Received in revised form 15 April 2016

Accepted 18 April 2016

Available online 28 April 2016

Keywords:

TiC

Oxidation

Surface marker

Microstructures

Grain size

ABSTRACT

Titanium carbide (TiC) pellets were prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). Three different microstructures were synthesized with average grain sizes of 340 nm, 1.34 μm and 25 μm, respectively. Prior to oxidation treatment, TiC samples were implanted with xenon ions. This noble gas is used as a marker of the initial surface. Oxidation behavior was studied by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and electronic microscopy through thermal treatment at 1000 °C for 10 h and under different low oxygen partial pressure (OPP). No detectable oxidation was observed after thermal treatment at $OPP \leq 2.10^{-7}$ mbar whereas an oxide layer is formed at $OPP = 2.10^{-6}$ mbar. Thickness, composition and morphology of the oxide layer depend on the initial microstructure of the material. Numerous grain boundaries and the porosity ($\approx 10\%$) of the nano-grained material were responsible for the enhanced penetration of oxygen which resulted in the formation of a thick oxide layer. This layer is composed of external oxide and interfacial band sublayers. Ti_4O_7 was identified by XRD (X-Ray Diffraction) as being the main phase in the oxide layer concerning the nano-grained material whereas a relatively thick layer of TiO_2 (rutile) is formed for larger grain microstructures. We proved the presence of carbon in the interfacial band as well as possible evacuation paths for CO/CO₂ gas. There is less release of xenon from nano-grained material than larger grained materials during oxidation at $OPP = 2.10^{-6}$ mbar for 20 h attesting to the superior gas-tightness of the oxide layer in this case. A schematic model is then proposed to explain growth mechanisms and properties of the oxide layer.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Transition metal carbides and nitrides have a real potential for use in many aggressive environments as they have both some physicochemical characteristics of ceramics and electronic properties of metals. Ceramic long term oxidation resistance is a key parameter for a large number of industrial applications and must be evaluated carefully under high temperature and in the presence of various oxygen partial pressures (OPPs). For example, the following ceramics have been studied as they may be used in future nuclear power reactors (fusion [1–3] or fission concepts [3–6]): titanium carbide (TiC), silicon carbide (SiC), zirconium carbide (ZrC),

zirconium nitride (ZrN) and titanium nitride (TiN). Some of these materials have also been investigated for use in PWRs (Pressurized Water Reactors) in order to enhance the tolerance to accidents and even more so since the station blackout events at the Fukushima Daiichi power plant in March 2011 [7–12]. Among these ceramics, TiC is studied because of its specific properties i.e. low cross-section for neutron absorption, high fusion temperature, high thermal conductivity and low damage to high ion irradiation doses [13–21]. Normal and especially accidental conditions in reactors can result in the exposure of core materials to oxidizing environments [12]. In the future generation of nuclear energy systems, known as Generation IV reactors, the coolant may contain oxidizing species [22] and the nominal operating temperature can reach 1000–1200 °C for some of the proposed concepts [1]. Several studies were therefore carried out on the oxidation of TiC material in various temperature and OPP conditions (see Table 1 [23–34]).

* Corresponding author.

E-mail address: baillet@ipnl.in2p3.fr (J. Baillet).

II-3 Distribution spatiale et mobilité du xénon

Le xénon est un produit de fission produit en abondance dans les réacteurs nucléaires. Comme indiqué dans la partie II-1, les matériaux du nucléaire doivent présenter une bonne capacité de rétention vis-à-vis de cette espèce, et notamment de ses isotopes radioactifs. L'agrégation possible de cette espèce insoluble peut conduire à la nucléation de bulles et à la fracturation du matériau avec un relâchement massif d'espèces pénalisantes. C'est pourquoi il est important de bien comprendre les mécanismes impliqués dans le comportement du xénon au sein des céramiques. Un bilan synthétique des principaux résultats obtenus dans le cas de SiC, TiC et TiN est proposé dans cette partie. Des informations sont déduites de ces résultats quant à la mobilité et la distribution spatiale du xénon selon la fluence d'implantation.

II-3-1 A faible concentration

Le xénon est une espèce particulièrement insoluble dans la plupart des matériaux, en raison de sa nature inerte et de son grand rayon atomique. Les implantations réalisées à température ambiante et à faible fluence 5×10^{15} at.cm⁻² ($\approx 0,4$ %at. au R_p , $E_{Xe} = 800$ keV, $R_p \approx 160$ nm) n'ont pas permis d'observer la présence de bulles en MET, et ce quel que soit le matériau considéré. Après un tel traitement, le xénon est très probablement sous forme atomique au sein d'un réseau relativement désordonné, voire amorphe pour SiC qui est un cas à part du fait de son seuil d'amorphisation très bas en comparaison de TiN et TiC (voir partie II-5). L'implantation ayant lieu à température ambiante, le réseau ne dispose pas d'assez d'énergie thermique pour se réarranger et minimiser l'énergie d'incorporation de l'espèce introduite. Un traitement thermique à 1000°C qui est la température limite de mobilité des lacunes au sein de TiN et TiC se traduit par une légère modification du profil expérimental d'implantation sans pour autant que le xénon ne soit relâché (rétention quasi totale). On peut supposer que ce recuit autorise une forme de relaxation du réseau qui conduit à une légère redistribution du xénon au sein de ce dernier. Des traitements jusqu'à 1400°C n'ont pas conduit non plus à des modifications notables du profil d'implantation si ce n'est un léger déplacement de l'ensemble du profil vers la surface (Fig. 35).

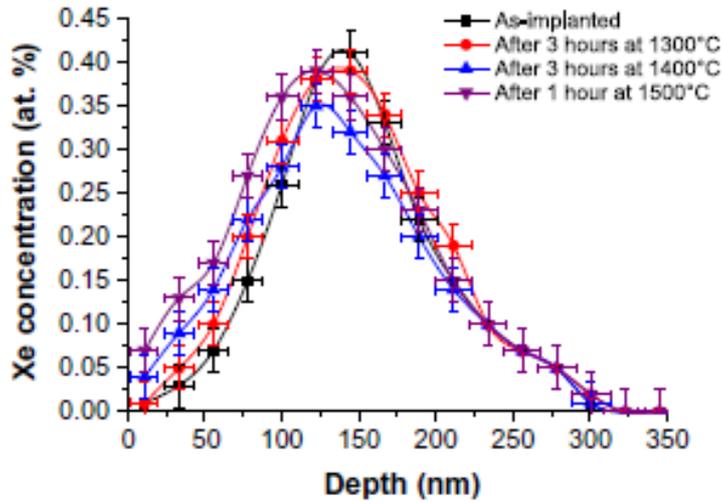


Figure 35 : Profils en xénon obtenus par RBS après implantation dans TiN à une fluence de 5×10^{15} at.cm⁻² et pour différents traitements thermiques post-implantation.

A partir de 1500°C, ce déplacement devient notable comme le montre la figure 36. Il se traduit par un relâchement massif du xénon lorsque le profil intercepte la surface (dès 1550°C – 1h, relâchement total après recuit à 1750°C-1h). A noter que ces traitements thermiques à très haute température ont été réalisés grâce au système de chauffage par induction décrit dans la partie II-2-1.

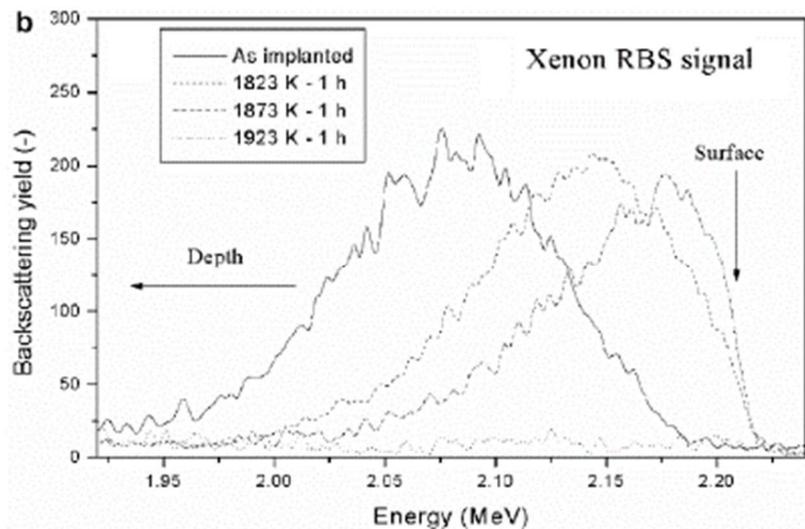


Figure 36 : Spectres RBS montrant le signal du xénon se décalant vers la surface de TiN à haute température.

Le décalage vers la surface du profil en xénon a pu être modélisé grâce à l'équation de Fick qui suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \langle v \rangle \frac{\partial}{\partial x} (C) + k \cdot C.$$

Où C représente la concentration élémentaire en xénon, D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne de transport en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et k le coefficient de perte en s^{-1} .

Le modèle d'Evans [53-55] a été utilisé pour expliquer la prédominance du terme de transport. Ce modèle suppose la formation de bulles de xénon en sub-surface, bulles qui seront observées par la suite grâce à la microscopie électronique en transmission (Figure 37 extraite de [56]).

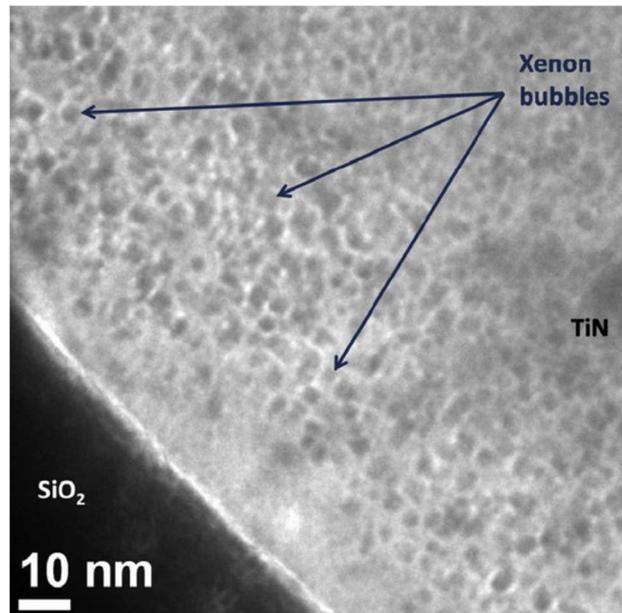


Figure 37 : Cliché STEM-HAADF montrant les bulles de xénon formées sous la surface de TiN après implantation à une fluence de $5 \cdot 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ et recuit 1h à 1500°C ($E_{\text{Xe}} = 800 \text{ keV}$) [57]

L'hypothèse proposée pour expliquer le transport du xénon vers la surface est la présence d'un gradient de défauts lacunaires entre la surface et la zone implantée. En effet, on peut distinguer deux cas si l'on suppose que les bulles sont pressurisées à haute température, ce qui est très probable : absence de gradient de lacunes (Fig. 38) ou présence d'un gradient de lacunes (Fig. 39).

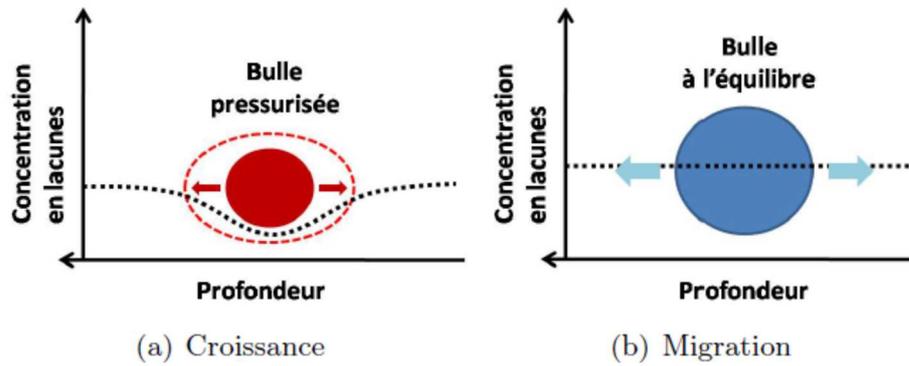


Figure 38 : Comportement d'une bulle pressurée et à l'équilibre dans une concentration homogène de lacunes

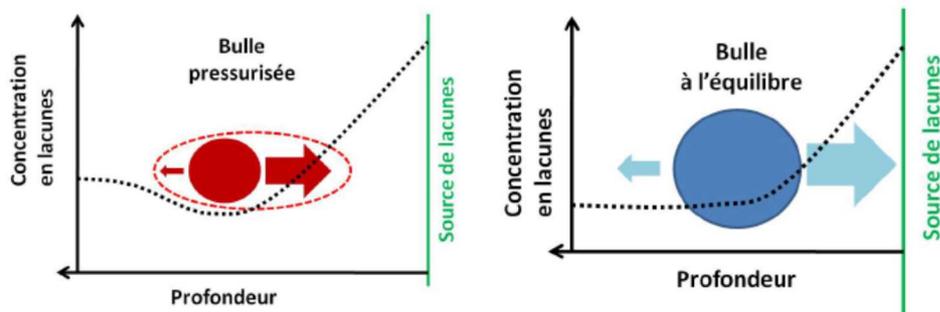


Figure 39 : Comportement d'une bulle pressurée et à l'équilibre dans une concentration hétérogène de lacunes (gradient de lacunes depuis la surface).

Notre hypothèse pour expliquer la migration des bulles est que ces dernières sont à l'équilibre et qu'elles sont soumises à un gradient de lacunes, la surface se comportant comme source de lacunes (cas de la figure 39 image de droite). A noter que ce gradient de lacunes peut être accentué par la présence de défauts lacunaires nombreux générés par l'implantation elle-même entre la surface et le pic de concentration de l'espèce implantée.

Au final, l'équation suivante proposée par Evans a été utilisée pour simuler les valeurs expérimentales de vitesse de transport en fonction de la température :

$$v_b = -2D_v \frac{C_s}{x}$$

Où v_b représente la vitesse de transport des bulles vers la surface, D_v le coefficient de diffusion volumique des lacunes dans TiN, C_s la concentration de lacunes à la surface et x la profondeur à laquelle se trouve la couche de bulles considérée. Le tableau 1 résume les

paramètres déduits de l'expérience (coefficient de diffusion D, vitesse de transport et fraction relachée). On constate que la vitesse de transport est bien simulée par la formule de Evans.

Temperature (K)	Duration (h)	Diffusion coefficient (cm ² s ⁻¹)	Transport velocity (cm s ⁻¹)	Fraction of released xenon (%)	Calculated transport velocity 'Evans model' (cm s ⁻¹)
1673	3	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-19}$	$(7.7 \pm 3) \times 10^{-11}$	<LOD ^a	1.8×10^{-10}
1773	3	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-19}$	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-10}$	<LOD	9.2×10^{-10}
1823	1	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-19}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-9}$	25 ± 5	1.9×10^{-9}
1873	1	$(1.05 \pm 0.2) \times 10^{-18}$	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^{-9}$	85 ± 5	3.9×10^{-9}
1923	1	$>(1.05 \pm 0.2) \times 10^{-18}$	$>7.7 \times 10^{-9}$	≈100	7.8×10^{-9}

^a LOD: limit of detection = 5%.

Tableau 1 : Résultats de la modélisation de la migration du xénon dans TiN en fonction de la température (tableau extrait de [56])

Concernant la composante de diffusion, le paramètre D a été représenté en fonction de la température sur la figure 40.

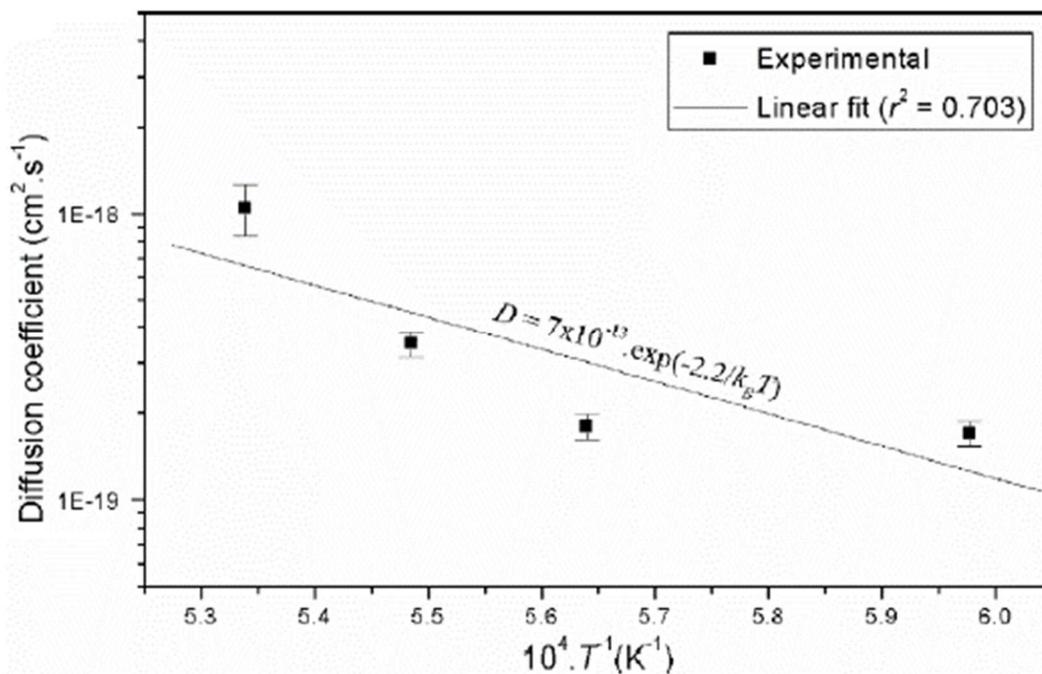


Figure 40 : Représentation des valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion du xénon dans TiN en fonction de la température [56]

Une valeur d'énergie d'activation de $2,2 \pm 0.3$ eV a ainsi pu être déduite des données pour la diffusion du xénon au sein de TiN dans nos conditions expérimentales. TiN et TiC étant isomorphe, des résultats similaires ont été obtenus sur le carbure ce qui permet de conclure à un mécanisme quasi-identique pour les deux matériaux. Le modèle d'Evans, appliqué ici, illustre bien le biais introduit par l'anisotropie de l'irradiation externe. La présence d'une

surface (ou d'une interface) à proximité d'une zone comportant des bulles peut fortement influencer sur le comportement de ces dernières. Le travail à venir qui sera réalisé sur des couches minces de quelques μm et obtenues par CVD sera de ce point de vue intéressant (voir Partie III : Perspectives).

Dans le cas de SiC, la situation est différente puisque l'implantation en xénon à 5×10^{15} at.cm^{-2} conduit à une amorphisation complète du matériau comme indiqué précédemment (Fig. 41).

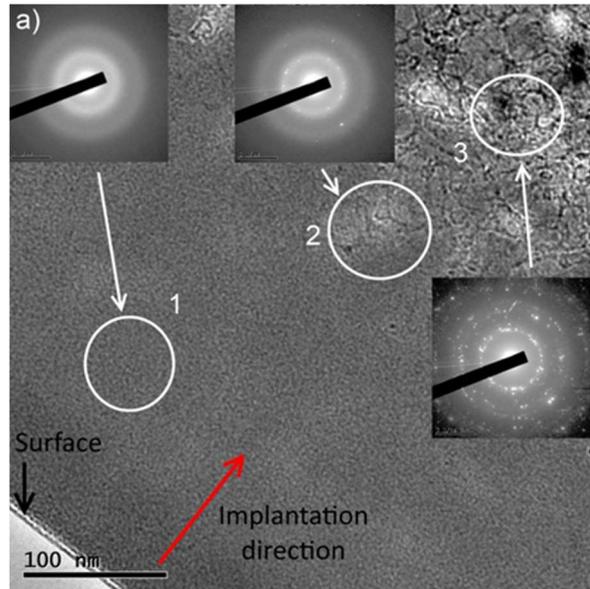


Figure 41 : Cliché MET obtenu après irradiation de SiC en xénon à température ambiante et à une fluence de 5×10^{15} at.cm^{-2} . Les cercles blancs correspondent aux zones analysées par diffraction électronique.

Nous reviendrons sur cette particularité de SiC dans la partie II-5, mais on peut retenir à ce stade qu'aucune bulle de xénon n'est observée dans la bande amorphe et qu'aucun relâchement n'a été mesuré dans ces conditions d'implantation tout comme pour TiC et TiN (rétention totale à 0,4 % at.).

Résumé de la partie II-3-1 : Ce que l'on peut retenir de ces implantations à température ambiante et à faible concentration, est que le seuil de formation de bulles de xénon dans TiN, TiC et SiC est supérieur à 5×10^{15} at.cm⁻² dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire supérieur à une concentration de 0,4 % at. (concentration maximale au R_p). En revanche, des nanobulles peuvent se former dans le cas de TiN lors de recuits post-implantation à partir de 1300°C, probablement du fait de la coalescence rendue possible par la mobilité des lacunes de titane. On considère généralement que la mobilité de ces lacunes (bulk diffusion) est activée à une température équivalente à la moitié de la température de fusion en unités Kelvin, soit environ 1330°C pour TiN [57-58]. En l'occurrence, il n'est pas étonnant de constater une mobilité accrue des espèces implantées au voisinage de 1300°C du fait de la mobilité des lacunes environnantes. Dans le cas du xénon, cela permet au gaz de s'agglomérer pour former des bulles, ce qui stabilise le système en raison de la très faible solubilité de cette espèce. Si ces bulles sont sous pression, elles vont accepter des lacunes de façon à atteindre l'équilibre. Une fois à l'équilibre et en l'absence de gradients, elles suivront des mouvements browniens au gré des échanges de lacunes ce qui pourra donner lieu à de la coalescence isotrope. Si un gradient de lacunes est présent, les bulles à l'équilibre peuvent être amenées à migrer dans une direction privilégiée comme observé précédemment. La croissance en taille des bulles peut ainsi venir, soit de leur mobilité (mobilité brownienne, transport) qui les conduit à rencontrer d'autres bulles, soit comme le suggèrent certains auteurs par le processus appelé « Ostwald Ripening » (redissolution thermique). Dans le cas du xénon, cette redissolution n'a pas pu être mise en évidence et elle est très peu probable dans nos conditions thermiques. Si ce phénomène se produit, il est probable qu'il ne devienne notable qu'à de très hautes températures du fait de la très faible solubilité de l'espèce considérée. Cette faible solubilité a été confirmée par des calculs ab initio réalisés sur la matrice TiN (voir partie II-6).



Xenon migration behaviour in titanium nitride

S. Gavarini ^{a,*}, N. Toulhoat ^{a,1}, C. Peaucelle ^a, P. Martin ^b,
J. Mende ^a, Y. Pipon ^a, H. Jaffrezic ^a

^a IPN Lyon, UMR 5822, Domaine de la Doua, 4 rue Enrico Fermi, 69622 Villeurbanne cedex, France

^b Centre d'Etudes de Cadarache, DEN/DECI/SESC/LLCC Bâtiment 151, 13108 Saint-Paul-les-Durance, cedex, France

Abstract

Titanium nitride is one of the inert matrixes proposed to surround the fuel in gas cooled fast reactor (GFR) systems. These reactors operate at high temperature and necessitate refractory materials presenting a high chemical stability and good mechanical properties. A total retention of the most volatile fission products, such as Xe, I or Cs, by the inert matrix is needed during the in pile process. The thermal migration of xenon in TiN was studied by implanting 800 keV Xe⁺⁺ ions in sintered samples at an ion fluence of $5 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2}$. Annealing was performed at temperatures ranging from 1673 to 1923 K for 1 and 3 h. Xenon concentration profiles were studied by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using 2.5 MeV α -particles. The migration behaviour of xenon corresponds to a gas migration model. It is dominated by a surface directed transport with a slight diffusion component. The mean activation energy corresponding to the diffusion component was found to be $2.2 \pm 0.3 \text{ eV}$ and corresponds to the Brownian motion of xenon bubbles. The directed Xe migration can be interpreted in term of bubble transport using Evans model. This last process is mostly responsible for xenon release from TiN.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 66.30.-h; 66.30.-Xj; 51.20.+d; 61.82.Bg; 85.40.Ry

1. Introduction

Within the frame of the Generation IV project, two concepts of gas cooled reactors have been selected: the very high temperature reactor (VHTR) and the gas cooled fast reactor (GFR) [1–4]. In both

cases, the fuel may operate at about 1273–1473 K in normal conditions and may reach 1873–1973 K in case of accident. Concerning the GFR concept, the fuel cycle has to be optimised to recycle actinides and to minimise the waste production. (Pu,U)C carbides and (Pu,U)N nitrides are candidates for the fuel kernel because of their high actinide density, and their elevated decomposition temperature and thermal conductivity [5,6]. Several geometries for the fuel assembly have been proposed for GFR, prismatic block or pebble bed for example, in which the fuel is surrounded by several coating layers and an inert matrix [7,8]. The principal criteria for the

* Corresponding author. Tel.: +33 472431464; fax: +33 4 72 44 80 04.

E-mail address: s.gavarini@ipnl.in2p3.fr (S. Gavarini).

¹ CEA/DEN.

II-3-2 A forte concentration

On considère que la production de gaz rare (xénon essentiellement) en réacteur conduit à une concentration de l'ordre du pourcent atomique dans le combustible des réacteurs de type REP. Les dégâts produits par les produits de fissions représentent entre 5 et 10 déplacements par atome (dpa) pour un REP en fonctionnement normal et de l'ordre de 100 à 200 dpa pour certains concepts à neutrons rapides de la génération IV. Un bon moyen de tester la résistance à l'irradiation d'un matériau en conditions sévères est d'imposer des fluences élevées. Dans le cas d'une irradiation aux gaz rares comme dans les études détaillées ci-après, ces fluences élevées conduisent à des taux de dpa élevés et à des concentrations en xénon de l'ordre de plusieurs pourcents atomiques au niveau du R_p . Cela permet d'exacerber les effets et de pouvoir comprendre les mécanismes à l'origine de la formation des bulles par exemple, ou bien encore d'étudier la résistance à la fissuration de différents matériaux sous l'effet des fortes pressions de gaz en sub-surface.

Cette démarche a été adoptée en 1^{er} lieu dans le cas du TiN dont le comportement est très similaire à celui de TiC comme indiqué précédemment. Le cas de SiC sera traité plus en détail dans la partie II-5 dévolue à la comparaison entre les trois céramiques. Le nitrure de titane a subi des implantations en xénon à des fluences permettant d'atteindre localement au niveau du R_p des concentrations de l'ordre de 8% atomique. Des traitements thermiques post-implantation ont ensuite permis de suivre la réorganisation des atomes de gaz rares et la coalescence des bulles et ses conséquences sur l'intégrité du matériau. En substance, l'analyse élémentaire par rétrodiffusion élastique d'ions (RBS) a montré que le profil initial en xénon présentait un creux au niveau du R_p (Fig. 42), signe d'un relâchement conséquent en xénon à cette profondeur (environ 40 % du xénon relâché).

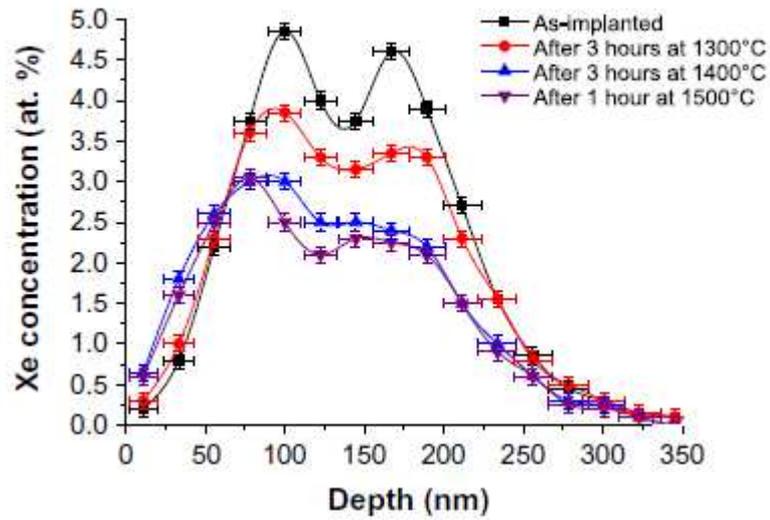


Figure 42 : Profils en xénon obtenus par RBS sur TiN implanté à température ambiante, à une fluence de 10^{17} at.cm⁻² (¹²⁹Xe, 800 keV) et après différents traitements thermiques sous vide secondaire

Enigmatique à ce stade, ce creux dans le profil fut ensuite associé à la présence d'un réseau de bulles et de fissures au niveau du R_p (Fig. 43).

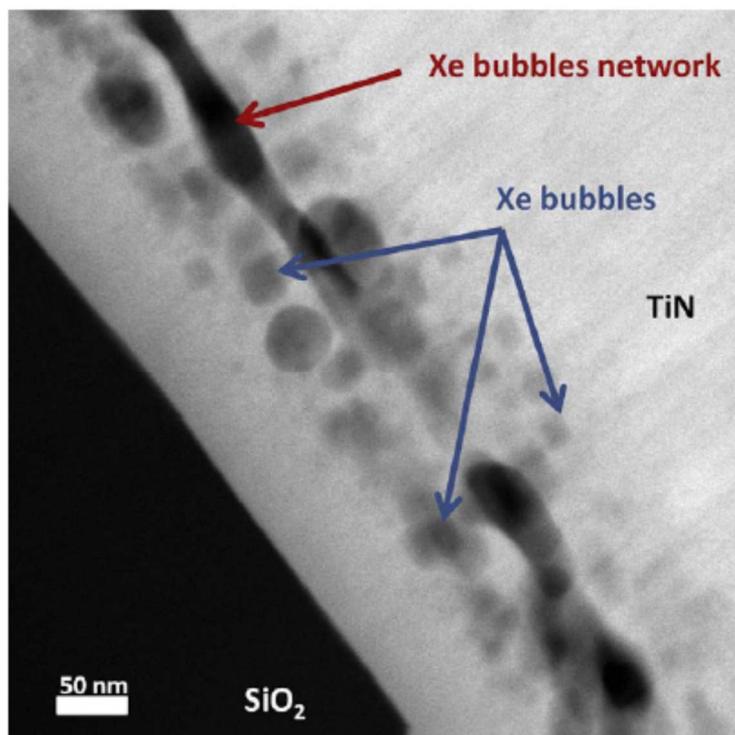


Figure 43 : Réseau de bulles en sub-surface de TiN après implantation en xénon à une fluence de 10^{17} at.cm⁻². Observation au MET JEOL 200 kV en mode STEM-HAADF.

Ce réseau de bulles en sub-surface peut conduire à la fissuration du matériau et à la création d'exutoires pour le xénon, comme représenté sur la figure 44.

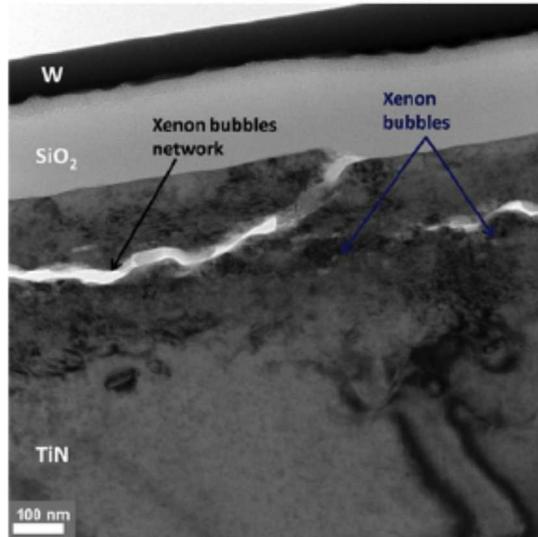


Figure 44 : Cliché MET réalisé sur TiN après implantation en xénon à haute fluence

Le mécanisme mis en jeu est décrit schématiquement dans la figure 45.

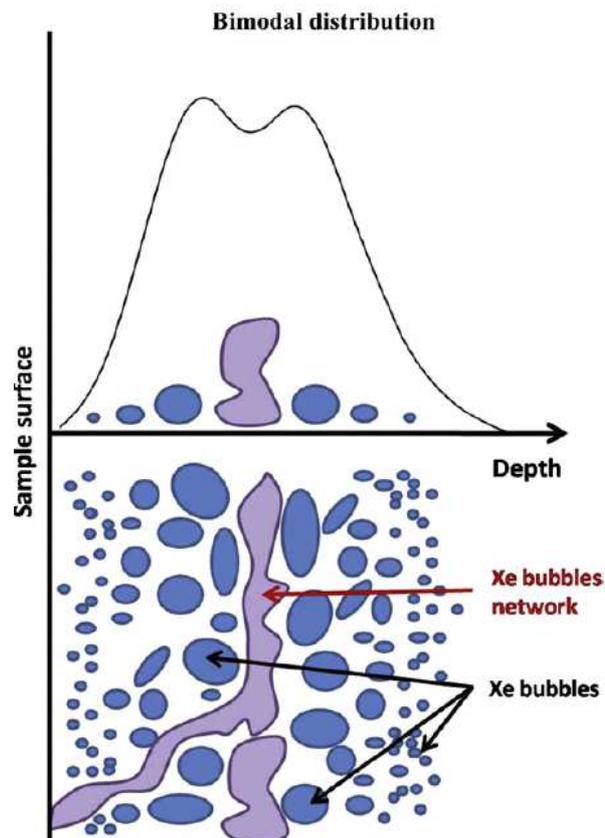


Figure 45 : Schéma illustrant la distribution de bulles de xénon en subsurface de TiN et le relâchement partiel du gaz par fissuration du matériau jusqu'à la surface

Dans le cas d'un matériau cohésif (pas de porosité, bonne densification, joints de grains bien fins), cette fissuration se traduit en surface par la présence de cloques comme représenté sur la figure 22. Ces cloques éclatent après traitement thermique à 1300°C comme cela est montré sur la figure 24.

Une étude en absorption X (XAS) auprès du synchrotron de Grenoble (ESRF) a par ailleurs permis de confirmer la présence de bulles de xénon dans TiN et de suivre leur évolution avec la température (Fig. 46) [56].

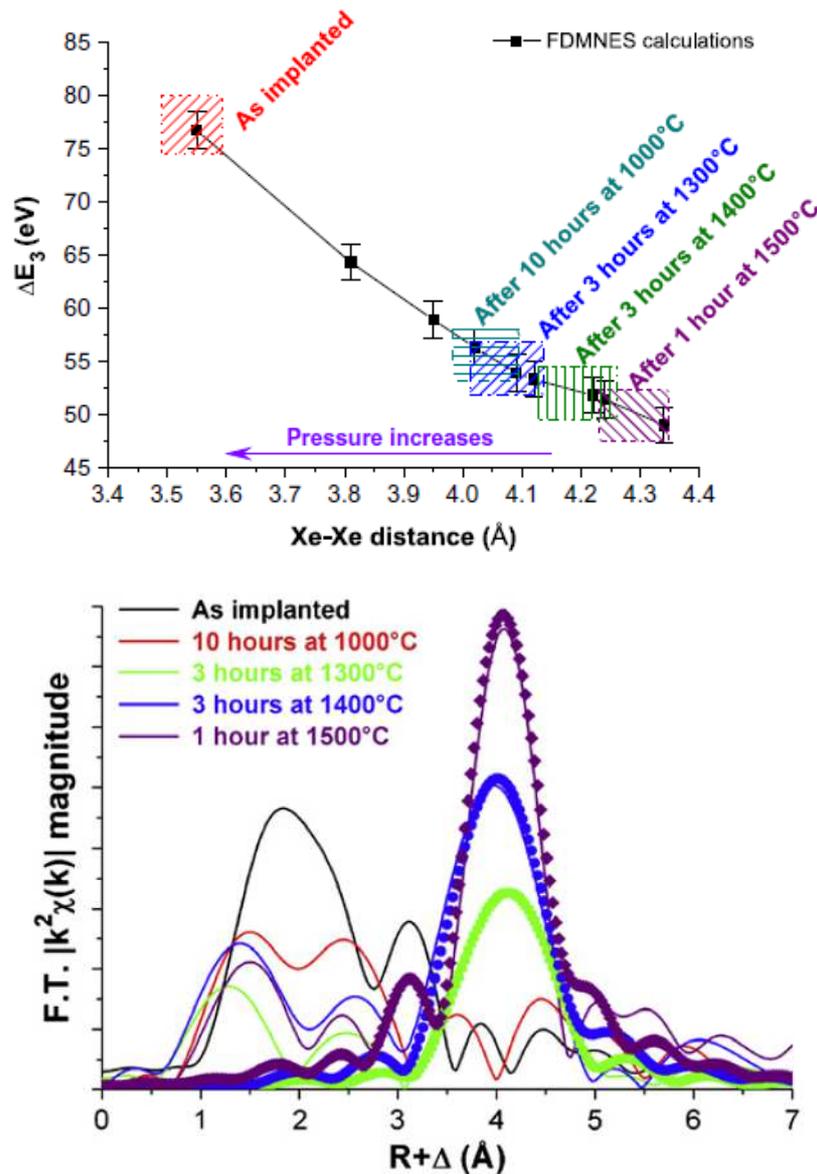


Figure 46 : a) Positions en énergies des seuils K du Xe déduites des spectres XANES (zones hachurées = expérience, points = calculs) et b) Spectres EXAFS obtenus sur TiN implanté en Xe (10^{17} at.cm⁻², 8 % at.) avant et après traitements thermiques.

Les spectres XANES ont notamment permis de montrer que la pression dans les bulles de xénon est élevée juste après implantation mais qu'elle décroît après traitement thermique. Notons que les expériences XANES et EXAFS ont été réalisées à 15°K et que ces résultats ne permettent pas de savoir si les bulles sont sous pression à l'ambiante ou bien à haute température. Les spectres EXAFS ont confirmé que la distance Xe-Xe est de l'ordre de 4,39 Å après traitement thermique, ce qui correspond bien à la distance interatomique d'un cristal parfait à 15K. Par ailleurs, le nombre de coordination s'approche de 12 lorsque la température augmente, ce qui indique une augmentation de la taille moyenne des clusters de xénon et confirme l'hypothèse d'une coalescence des bulles au-dessus de 1300°C.

Sur la céramique TiC, il a été entrepris de mesurer l'impact d'une irradiation en température (température d'irradiation de l'ordre de 1000°C). La démarche vise ici à étudier d'éventuels effets synergiques entre irradiation et haute température, tels qu'ils pourraient être rencontrés en réacteur. Les conclusions qui résultent de ces expériences ont été décrites dans la partie précédente pour TiC sous l'angle de l'influence de la microstructure. Il est très probable que ces résultats puissent être extrapolés qualitativement à TiN en raison de propriétés comparables. Ces expériences d'irradiations en température font partie des aspects qui restent à développer au travers d'une étude paramétrique plus complète, comme cela sera repris dans la partie III.

Dans le cas du SiC, les implantations à haute fluence et à température ambiante ont également conduit à la formation de nanobulles (Fig. 47). Néanmoins, la situation est rendue complexe par un phénomène qui sera détaillé dans la partie II-5, à savoir une oxydation massive et assez surprenante de la céramique sous irradiation, conjuguée à une amorphisation complète de cette dernière.

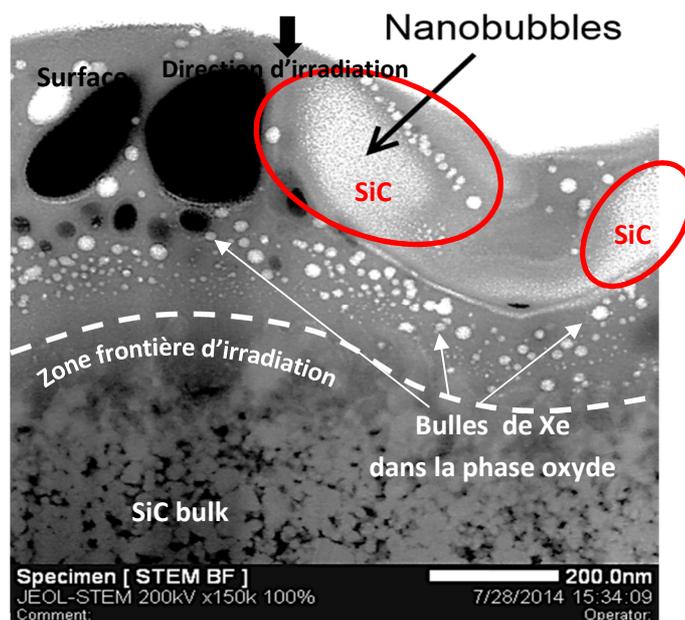


Figure 47 : Cliché MET d'un lame FIB obtenu après implantation de la céramique SiC nanostructurée en xénon à une fluence de 10^{17} at.cm⁻²

Résumé de la partie II-3-2 : L'ensemble de ces expériences permettent de confirmer que le seuil de formation de bulles à température ambiante est atteint pour SiC, TiN et TiC après une implantation à une fluence de 10^{17} at.cm⁻², soit une concentration maximale de 8 % at. au R_p. Peu de données de ce type existent dans la littérature concernant le xénon dans les céramiques étudiées ici. On peut citer l'étude de Vélisa et al. [59] dont les résultats ont permis de mettre en évidence un seuil de 6,4 % at. dans le cas de l'argon (et non le xénon). Cette valeur est assez proche de celle envisagée pour le xénon, ce qui n'est pas surprenant puisque ces deux gaz rares sont supposément très peu mobiles (insolubles) au sein des matériaux étudiés. Si le taux de relâchement s'est avéré négligeable à faible concentration (partie II-3-1), il atteint 40 % juste après l'implantation pour TiN, et environ 20 % pour TiC (difficile à évaluer pour SiC). Ce taux augmente considérablement après traitement thermique essentiellement du fait de l'accentuation de la fissuration et de l'exfoliation de cloques qui sont autant d'exutoires pour le gaz. De tels exutoires liés à la fissuration n'existent pas après irradiation à l'ambiante de SiC puisque l'amorphisation confère une certaine élasticité à la matrice hôte.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Nuclear Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnucmat

Xenon behavior in TiN: A coupled XAS/TEM study

R. Bès^{a,*}, C. Gaillard^a, N. Millard-Pinard^a, S. Gavarini^a, P. Martin^c, S. Cardinal^b, C. Esnouf^b, A. Malchère^b, A. Perrat-Mabillon^a

^a Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France

^b Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR510, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France

^c CEA Cadarache, DEN/DRC/SESC/LICC, 13108 Saint Paul les Durance cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 January 2012

Accepted 30 October 2012

Available online 15 November 2012

ABSTRACT

Titanium nitride is a refractory material that is being considered as an inert matrix in future Generation IV nuclear reactors, in particular in relation to the Gas-cooled Fast Reactor. The main role of this matrix would be to act as a barrier against the release of fission products, in particular gaseous ones like xenon. This release phenomenon will be enhanced by high temperatures expected in the fuel vicinity: 1200 °C under normal conditions, and up to 1800 °C under accidental conditions. It is therefore necessary to investigate the behavior of volatile fission products in TiN under high temperature and irradiation. Indeed, these basic data are very useful to predict the volatile fission products released under these extreme conditions. Our previous work has shown that Xe introduced by ion implantation in sintered TiN tends to be released as a result of annealing, due to a transport mechanism towards the sample surface. The aim of the present work is to determine under which physical state Xe is in TiN. Xenon was first introduced using ion implantation at 800 keV in TiN samples obtained by hot pressing at several concentrations ranging from 0.4 to 8 at.%. Secondly, samples were annealed at high temperature, from 1000 °C to 1500 °C. Xe was then characterized by X-ray Absorption Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. The formation of intragranular xenon bubbles was demonstrated, and the xenon concentration which is sufficient to form bubbles is found to be lower than 0.4 at.% under our experimental conditions. These bubbles were found unpressurised at 15 K. Their size increases with the temperature and the local xenon concentration. For the highest xenon concentrations, a mechanism involving the formation of a Xe interconnected bubble network is proposed to explain Xe massive release observed by Rutherford Backscattering Spectrometry experiments.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium nitride (TiN) is considered as a possible inert matrix that could be used as liner material in some advanced nuclear fuel concepts for future Gas-cooled Fast Reactor (GFR) [1]. This refractory material has to act as a diffusion barrier for fission products during in-pile irradiation [2]. To this end TiN will be located between fuel pellets and cladding material and so, will be in direct contact with the fuel or with another metallic liner. A direct consequence will be that fission products emitted from the fuel will be implanted in this inert matrix.

Xenon is the most abundant gaseous fission product and is known to form aggregates and bubbles in various materials such as Si₃N₄ [3], silicon [4–6], ZrC [7,8], graphite [9], aluminum [10,11], and UO₂ [12–14], inducing swelling and cracks, because of its low solubility.

To our knowledge, data on xenon behavior in titanium nitride and on retention properties of this material are limited. In 1990, Weber et al. [15] have observed Xe bubbles located at the interface of Ti/TiN thin film, after ionic implantation. No bubble formation or migration mechanism was proposed. More recently, following a Xe implantation (fluence of $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at normal incidence angle) in polycrystalline TiN samples and annealing between 1400 and 1650 °C under secondary vacuum, we have shown that Xe was transported towards the surface and then released [16,17]. But, the origin of this specific migration is still under investigation. The presence of intragranular Xe bubbles was proposed as the measured transport rates were successfully interpreted in terms of bubble migration using the Evans model [18].

To enhance our knowledge of Xe behavior especially its precipitation into bubbles which could nucleate and diffuse, a specific approach coupling multi-scale experimental techniques was performed. To this end, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) was used to follow xenon behavior at the sub-micrometric scale (several hundred nanometer). Then, the Xe bubble behavior was observed from the atomic scale using X-ray Absorption

* Corresponding author.

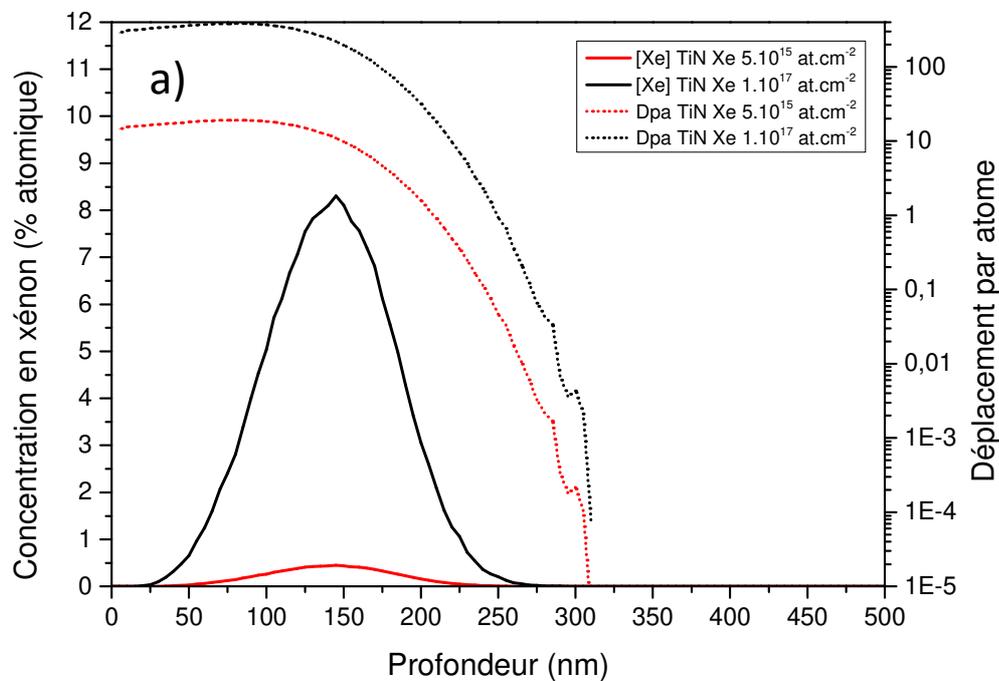
E-mail address: rene.bes@cnrs-orleans.fr (R. Bès).

II-4 Comparaisons entre les céramiques

Les trois céramiques TiN, TiC et SiC ont été soumises à des traitements d'irradiation similaires, ce qui autorise certaines comparaisons quant au comportement de l'espèce implantée mais aussi vis-à-vis de l'oxydation sous et hors irradiation.

II-4-1 Vis-à-vis du comportement du xénon

Nous n'allons pas reprendre dans cette partie l'ensemble des résultats exposés dans la partie précédente suite aux implantations en xénon mais plutôt nous focaliser sur les différences notables relevées selon la matrice hôte. L'une des principales différences qui peut être soulignée concerne les modifications structurales induites par l'irradiation aux ions xénon. Dans le cas de TiN et TiC, la structure cristalline est conservée malgré le grand nombre de dpa généré par les ions xénon. Les profils en concentration théoriques calculés par SRIM dans le cas d'une implantation en xénon (800 keV, 5.10^{15} et 10^{17} at.cm⁻²) sont représentés dans la figure 48, conjointement avec les profils de dpa.



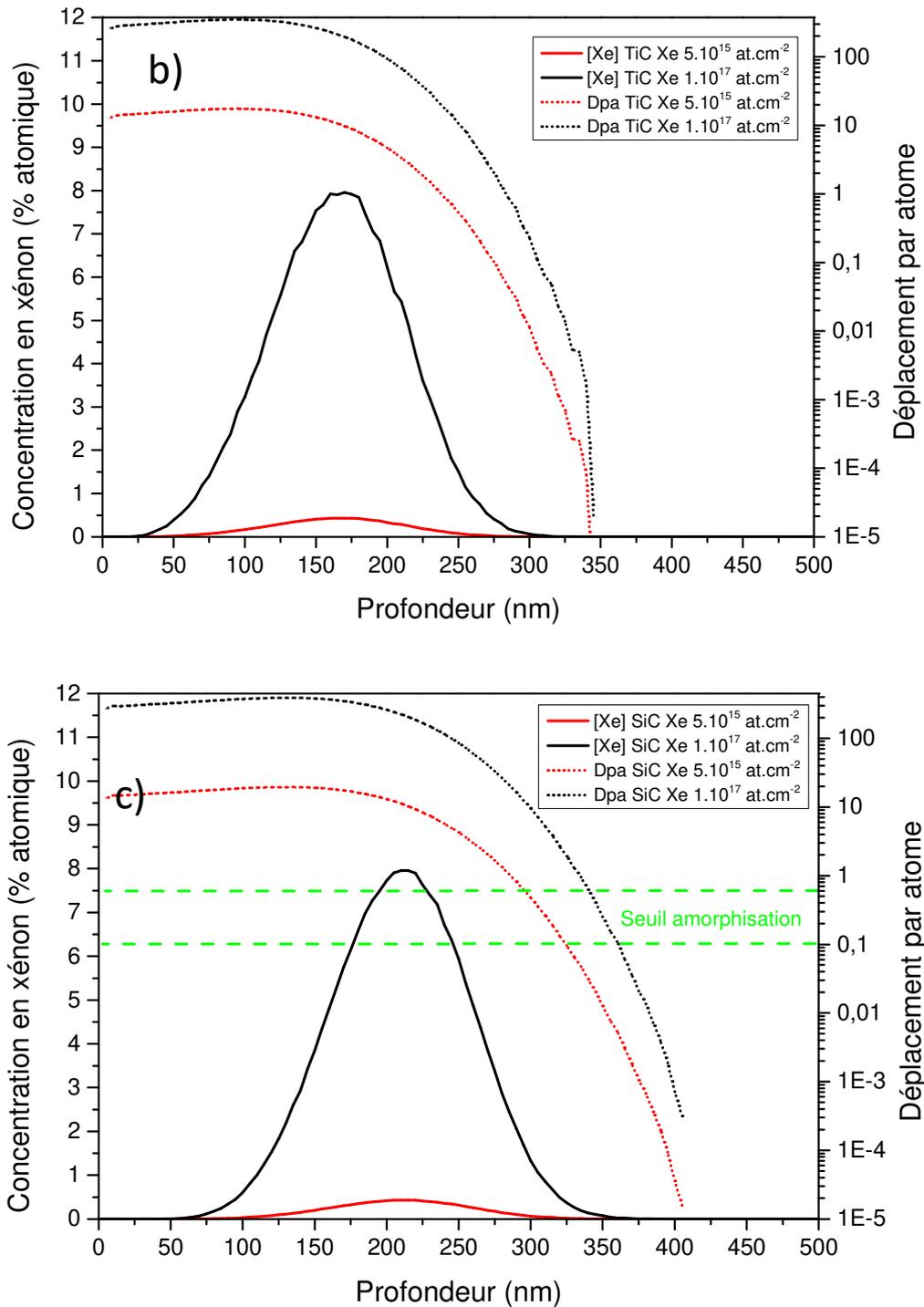


Figure 48 : Profils de xénon théoriques calculés par le logiciel SRIM2013 pour les trois céramiques a) TiN, b) TiC et c) SiC, pour deux fluences : 5×10^{15} et $1 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$.

Pour les trois céramiques, on constate que le taux de dpa est de l'ordre de 20 et 400 dpa au maximum du profil pour des fluences de $5 \cdot 10^{15}$ et $1 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ respectivement. La gamme de dpa correspondant au seuil d'amorphisation de SiC à température ambiante est indiqué dans la figure 48, et se situe entre 0,1 et 0,6 dpa selon les références et les conditions

d'irradiation [60]. On constate que les implantations à basse fluence conduisent à une amorphisation quasi complète de la bande irradiée dans le cas de cette céramique, ce qui est confirmé expérimentalement (Fig. 41). L'amorphisation n'a pas lieu dans le cas de TiC et TiN, et ce, même à la plus haute fluence de 10^{17} at.cm⁻². Ceci s'explique notamment par le diagramme de phase associé à ces composés (Annexe 2). D'après ces diagrammes, le seul composé cristallin stable de carbone et de silicium est le SiC stœchiométrique. Dans le cas de TiC, la structure cubique face centrée (CFC) est conservée sur une large gamme de stœchiométrie, comprise entre TiC_{0,47} et TiC_{0,99} (et entre TiN_{0,6} et TiN_{1,2}). Cela a pour conséquence d'autoriser la formation de lacunes (comme celles générées par l'irradiation) sans pour autant que cela ne se traduise par un changement de structure cristalline. Rappelons également que TiN et TiC sont des nitrures/carbures interstitiels avec des liaisons partiellement métalliques. SiC est quant à lui un carbure covalent ce qui lui confère des propriétés différentes (voir Annexe 2). Lors d'irradiations menées à température ambiante, l'amorphisation de SiC a des conséquences notables sur les propriétés du matériau. Outre la sensibilité à l'oxydation qui sera développée plus loin, cela évite la formation de fissures au profit d'une déformation du matériau (gonflement). Etonnement, le xénon implanté est retenu par la phase SiC amorphe même pour les plus hautes fluences. Des bulles sont observées à 10^{17} at.cm⁻² qui conservent une taille nanométrique même après traitement thermique à 1000°C (Fig. 49).

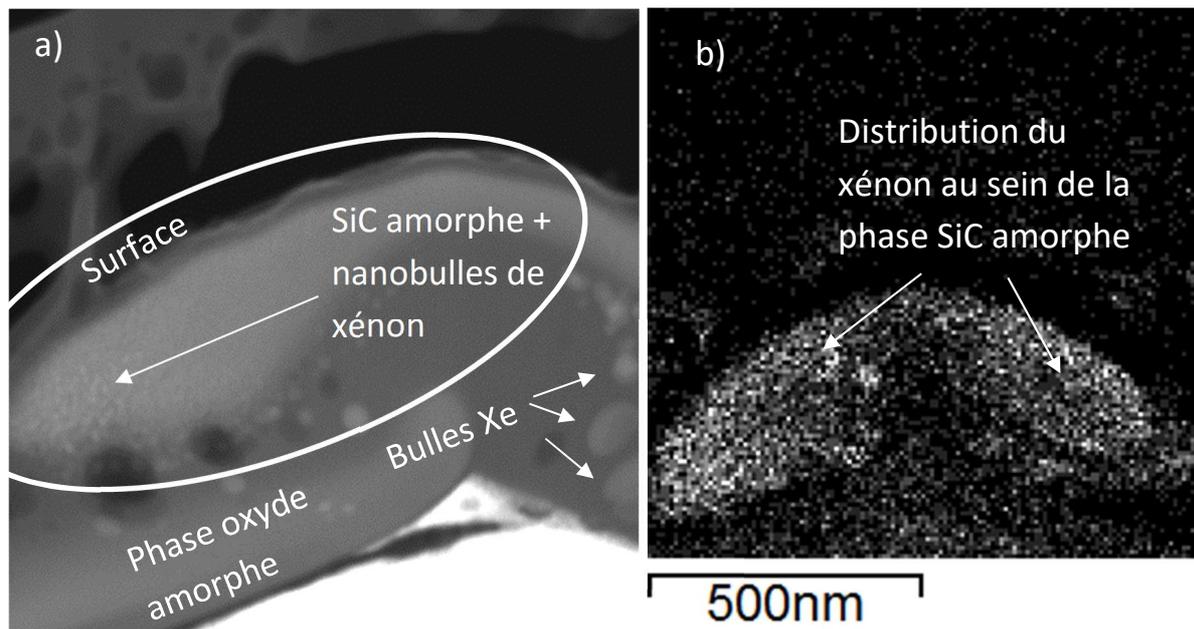


Figure 49 : a) Cliché STEM de la phase SiC amorphe contenant des nanobulles de xénon après traitement thermique à 1000°C pendant 2h et sous vide secondaire, et b) cartographie STEM-EDX associée pour montrant la distribution en xénon

Cela indique que la coalescence reste très limitée au sein de SiC amorphe comparativement à la phase oxyde notamment dans laquelle des bulles de taille plus

importante sont identifiées (voir aussi Fig. 47). Sur le cliché de la figure 49b (cartographie EDX), on remarque que la rétention du xénon par la phase SiC amorphe est très importante. A haute température (1000°C) l'exfoliation de zones relativement étendues se produit et a pour conséquence la formation de cratères en surface de SiC (Fig. 50).

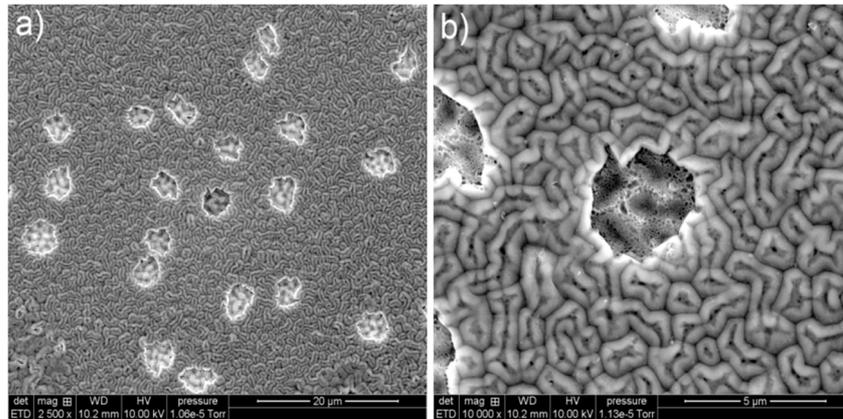


Figure 50 : Cliché MEB de la surface de SiC pré-implanté en xénon à haute fluence (10^{17} at.cm⁻²) puis recuit à 1000°C.

Ces cratères sont dus à la coalescence et à l'amoncellement de bulles à l'interface entre la phase oxyde et les îlots de SiC résiduels situés aux abords de la surface (aux abords du trait pointillé sur la figure 51). Cela provoque un arrachement de matière visible sur le cliché MET de la figure 51 avec un relâchement massif du xénon.

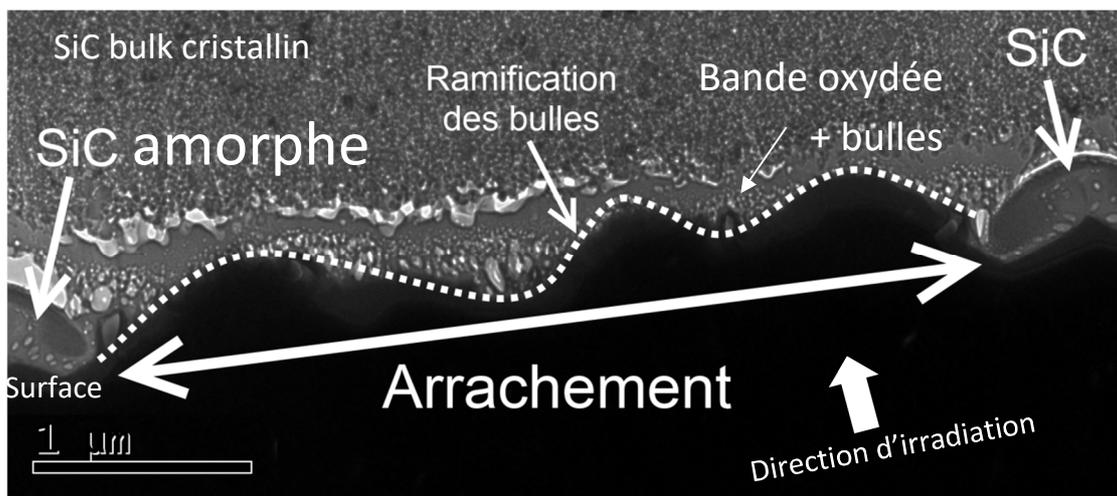


Figure 51 : Cliché TEM d'un cratère (coupe transverse) après implantation en xénon à haute fluence (10^{17} at.cm⁻²) puis recuit à 1000°C.

Un comportement assez différent est observé sur TiC et TiN en raison de la conservation de la cristallinité du matériau lors d'irradiations à température ambiante. Cette cristallinité se traduit par l'existence de contraintes au niveau du R_p qui conduisent à une fissuration du matériau et potentiellement à la formation d'exutoires comme vu précédemment (Fig. 44). Le degré de fissuration de la céramique dépend des propriétés mécaniques et même de l'orientation cristalline de chaque grain vis-à-vis de la direction d'irradiation dans le cas d'échantillons polycristallins. Des cloques sont formées en surface de TiN et TiC après implantation à haute fluence (Xe, 800 keV, 10^{17} at.cm⁻², RT). L'application de traitements thermiques ultérieurs à l'implantation se traduit par un éclatement de ces cloques dont l'ampleur augmente avec la température et la durée du recuit. Le nitrure et le carbure de titane affichent un comportement relativement similaire à cet égard, mais certaines nuances peuvent néanmoins être soulignées entre ces deux céramiques. En effet, il semble que les cloques soient statistiquement plus souvent exfoliées dans le cas du nitrure comme le montre la figure 52.

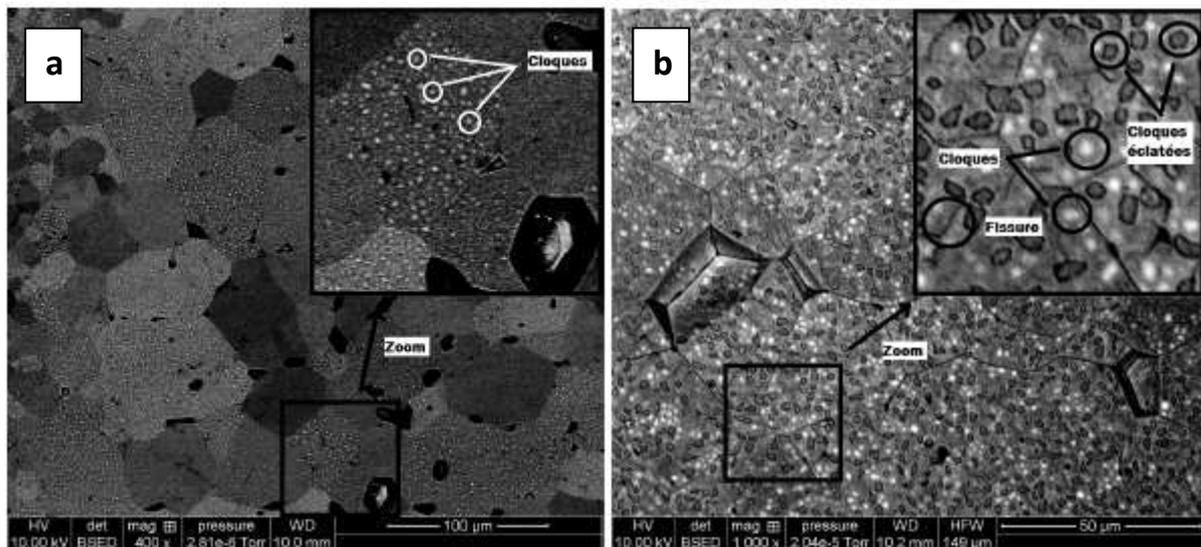


Figure 52 : a) Clichés MEB (BSE) de la surface de TiC et b) TiN après implantation en xénon à 10^{17} at.cm⁻² dans des conditions similaires (800 keV, T_{ambiante})

L'éclatement des cloques durant l'implantation elle-même dans le cas de TiN se traduit par un relâchement de l'ordre de 20 % du xénon (vs < 5% pour TiC). On peut expliquer cette exfoliation facilitée des cloques en surface de TiN par des différences de propriétés mécaniques par rapport à TiC. Le tableau de l'annexe 2 résume certaines propriétés mécaniques clés pour ces trois matériaux. La résistance à la fracturation suit la hiérarchie suivante (hors irradiation et à T_{ambiante}) : K_{IC} SiC > K_{IC} TiC > K_{IC} TiN. Cette propriété est corrélée au couple de valeurs Module d'Young-Energie de surface, dans le sens où plus les valeurs de E et de γ sont faibles, plus la résistance à la fracturation est faible. Ceci est bien cohérent avec les valeurs indiquées dans le tableau A2_1. Le lien avec la dureté est moins

évident à faire, mais on constate tout de même que TiN présente une dureté plus faible et donc globalement des propriétés mécaniques moindre vis-à-vis de TiC et SiC. Il faut également préciser que ces céramiques présentent toutes une température de transition entre un comportement fragile (basse température) et un comportement ductile (haute température), il s'agit de la DBTT (Ductile-Brittle Transition Température). Pour TiN et TiC, cette température est aux environs de 800°C [46]. Pour SiC, cette information est moins évidente à trouver dans la littérature, la DBTT pourrait se situer entre 1000 et 1200°C. Cette dernière information rend tout à fait opportun l'étude du comportement de ces matériaux en condition d'irradiation à haute température (notamment au-dessus de la DBTT). Enfin, l'irradiation elle-même est de nature à modifier la DBTT, dans le sens d'une augmentation de la température avec la quantité de défauts générés. En d'autres termes, un matériau comportant des défauts verra sa DBTT augmenter considérablement, ce qui pose certaines limites d'ailleurs à l'utilisation de certains matériaux en réacteur nucléaire. Enfin, les propriétés mécaniques mentionnés ci-dessus sont toutes assez largement dépendantes de la microstructure et de la composition (impuretés) de la céramique. Les céramiques frittées qui sont étudiées ici ont toutes été préparées à partir de poudres commerciales pures et sans ajouts de frittage. La liste des impuretés est fournie en annexe 3 mais il s'agit de traces hormis pour l'oxygène qui est malheureusement une impureté difficile à éviter avec ce protocole. A noter que la technique de dépôt CVD permet l'obtention de couches minces extrêmement pures comme cela sera détaillé dans la partie III. Toujours dans le cas de SiC il sera très intéressant de procéder à des irradiations en température afin de conserver la cristallinité de cette céramique (température seuil d'amorphisation pour le SiC $\approx 300^\circ\text{C}$). Cela permettra d'étudier sa résistance à la fracturation et de comparer ses propriétés de rétention vis-à-vis du gaz implanté dans des conditions plus proches de celles subies par TiN et TiC. Cet aspect sera également repris dans la partie perspective de ce manuscrit.

Résumé de la partie II-4-1 : L'implantation d'ions xénon à température ambiante au sein de TiN et de TiC conduit à des dégâts similaires avec la formation de cloques en surface du matériau à haute fluence (10^{17} at.cm⁻²). Ces cloques sont liées à la formation de fissures localisées en subsurface proche du R_p et peuvent conduire après éclatement à un relâchement non négligeable de l'espèce implantée. Cet éclatement se produit notamment lors de traitements thermiques post-implantation et la proportion de cloques exfoliées est sensiblement plus importante dans le cas de TiN. Les deux céramiques isomorphes ont la propriété de ne pas s'amorphiser sous irradiation à température ambiante, même à de forts taux de dpa (jusqu'à 400 dpa dans cette étude). Ce n'est pas le cas de SiC dont le seuil d'amorphisation relativement bas conduit à un comportement spécifique du xénon implanté. Ce dernier a tendance à former des nanobulles au sein du SiC rendu amorphe par l'irradiation. Cette amorphisation procure une certaine ductilité au matériau ce qui prévient la formation de fissures. L'amorphisation de SiC semble également corrélée à une oxydation massive qui complique la comparaison avec les deux autres céramiques (voir partie suivante). Quoiqu'il en soit le relâchement en xénon reste très faible après implantation à haute fluence dans SiC, et ce, malgré les modifications notables de composition et de structure engendrées par l'irradiation.

II-4-2 Vis-à-vis de l'oxydation

L'un des aspects importants à étudier en vue d'une utilisation des céramiques MC ou MN (M = Si, Ti) en réacteur est le comportement à l'oxydation. En effet, les matériaux de structure ou de gaine sont susceptibles d'être oxydés au contact du caloporteur, notamment en conditions accidentelles où les températures peuvent augmenter notablement. Une triste illustration de ce type de problème a eu lieu lors de l'accident de Fukushima en 2011. En effet, la montée en température au niveau du cœur du réacteur a provoqué une oxydation massive des gaines de combustible en Zircaloy par de l'oxygène et de la vapeur d'eau. La réaction d'oxydation a provoqué une forte production d'hydrogène et l'explosion du réacteur avec les conséquences que l'on sait. Ces événements ont conduit à envisager l'utilisation de céramiques réfractaires plus résistantes à l'oxydation en guise de gaine (voir annexe 1). Rappelons qu'une transition existe sous oxygène pour le Zircaloy-4 autour de 1000°C entre un régime d'oxydation lent et rapide. Cette transition est particulièrement problématique en cas d'accidents de type LOCA (Loss of Coolant Accident) durant lesquels la température de l'assemblage combustible peut dépasser les 1500°C.

Trois types d'expériences ont été menées sur les céramiques afin de décorrélérer les effets liés à la température de ceux liés à l'irradiation seule : des traitements d'oxydation hors irradiation ainsi que des irradiations à température ambiante et à haute température. Les principaux résultats obtenus sont décrits dans les 3 parties suivantes.

II-4-2-1 A haute température et hors irradiation

Le mécanisme d'oxydation de TiN et TiC a été décrit dans la partie II-2-3-2 (voir schéma récapitulatif de la Fig. 34). Ce mécanisme général est valable pour TiN et TiC, mais quelques nuances existent entre ces deux matériaux. Ces derniers ont été soumis à des traitements thermiques à 1500°C sous différentes PPO. Le même type d'oxydation a été observé pour le nitrure et le carbure. Aux premiers stades de l'oxydation, on observe une croissance épitaxiale d'îlots oxydes dont la taille et le nombre augmente avec la PPO. Cette croissance d'îlots oxydes semble démarrer à une PPO plus faible dans le cas de TiN puisque des îlots épars sont repérés en surface dès $P_{O_2} = 10^{-6}$ mbars (Fig. 53a), vs $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-5}$ mbars pour TiC.

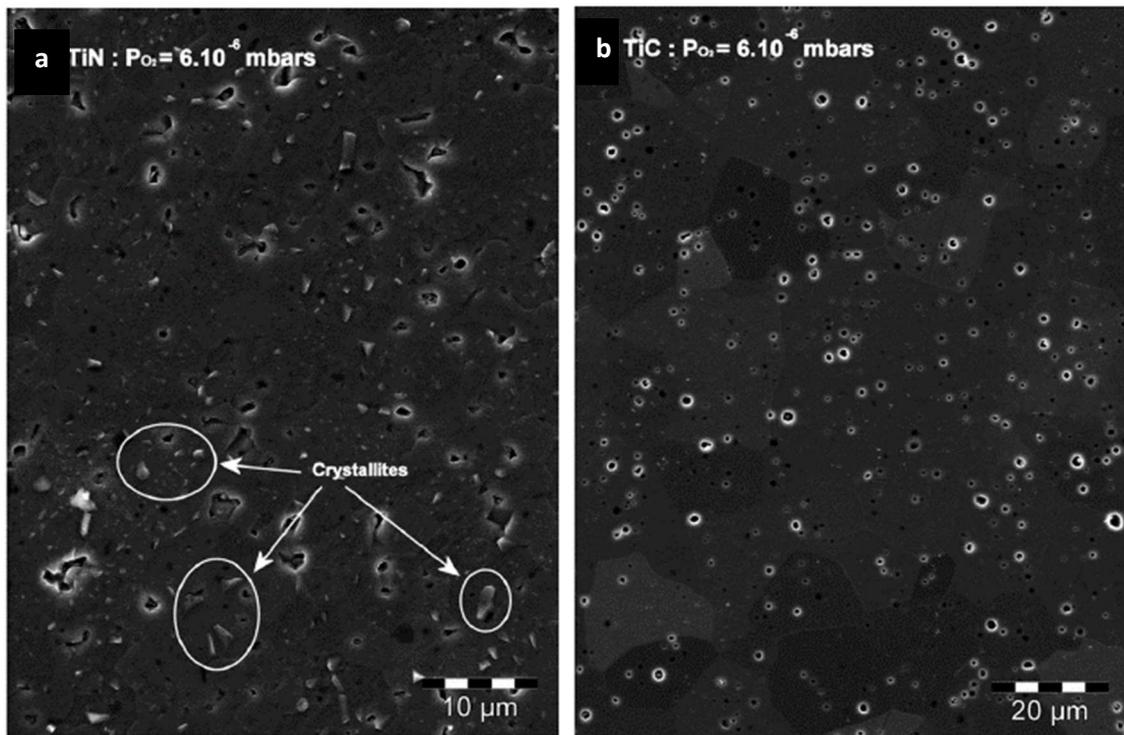


Figure 53 : a) Surface de TiN et b) de TiC après un traitement thermique à 1500°C pendant 1h sous une pression partielle d'oxygène de $6 \cdot 10^{-6}$ mbars. Des îlots oxydes sont observés en surface de TiN au contraire de TiC.

Cela indique une sensibilité légèrement accrue du matériau TiN vis à vis de l'oxydation comparativement à TiC. Lorsque le matériau est pré-implanté en xénon (800 keV , $5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$), on constate que cette oxydation se traduit par un relâchement de l'espèce. L'oxydation de TiN étant plus importante à faible PPO, le relâchement mesuré en xénon est également plus conséquent (Fig. 54).

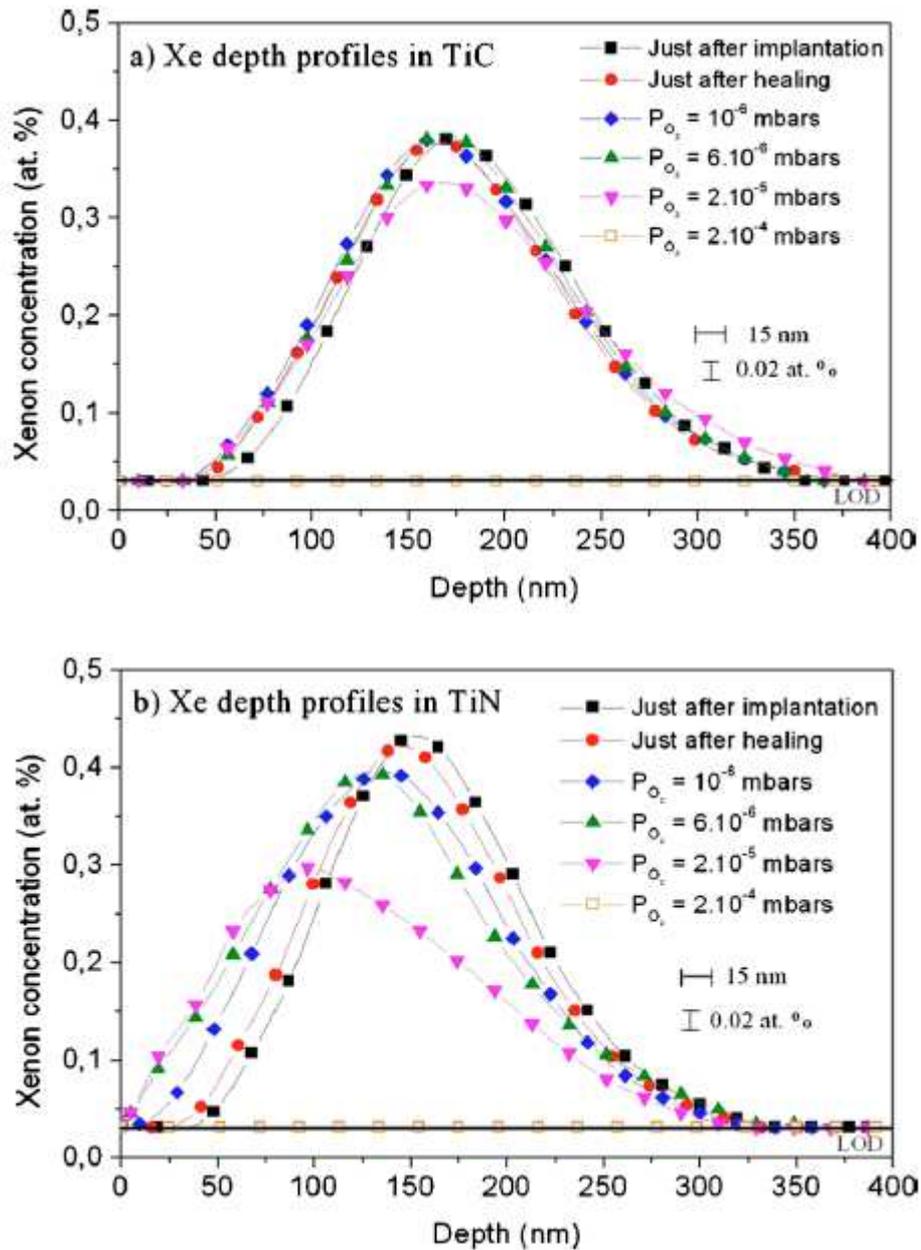


Figure 54 : Profils en profondeur obtenus par RBS sur TiN et TiC après implantation en xénon et traitements thermiques à 1500°C (1h) sous différentes PPO

Finalement, après traitement thermique à $PPO = 2 \cdot 10^{-5}$ mbars, le relâchement en xénon est estimé à environ 20 % pour TiN, contre ~ 5 % pour TiC. A $PPO = 2 \cdot 10^{-4}$ mbars, le xénon est totalement relâché dans les deux cas. Une autre différence entre TiN et TiC concerne la succession des phases oxydes formées en surface du matériau selon la PPO considérée. Les analyses en GIXRD ont en effet montré que la phase oxyde principale formée en surface de TiN est Ti_3O_5 alors qu'il s'agit d'un mélange $Ti_2O_3/Ti_3O_5/TiO_2$ pour TiC (Fig. 55).

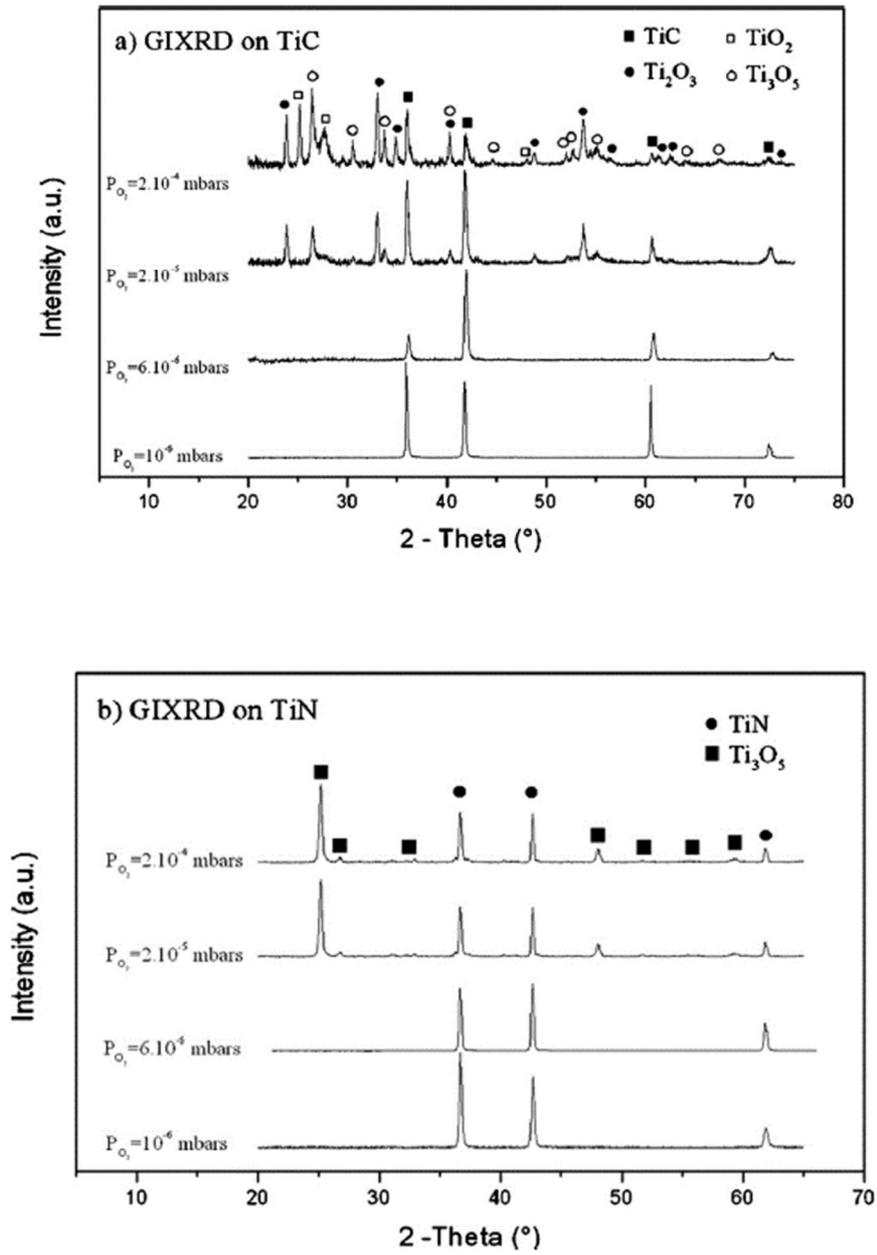


Figure 55 : Diffractogrammes obtenus par GIXRD sur TiC et TiN après traitements thermiques à 1500°C (1h) sous différentes PPO.

La succession classique entre phases oxydes pour le titane est la suivante : TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Phases Magnéli (Ti_nO_{2n-1} with 4 ≤ n < 10) et TiO₂ (anatase puis rutile). Cette succession dépend de la température et des conditions de pression. Certaines phases peuvent être très transitoires, voire même absentes comme observé en DRX dans le cas d'une nanopoudre de TiC dans des conditions de recuit dynamique sous air (Fig. 56).

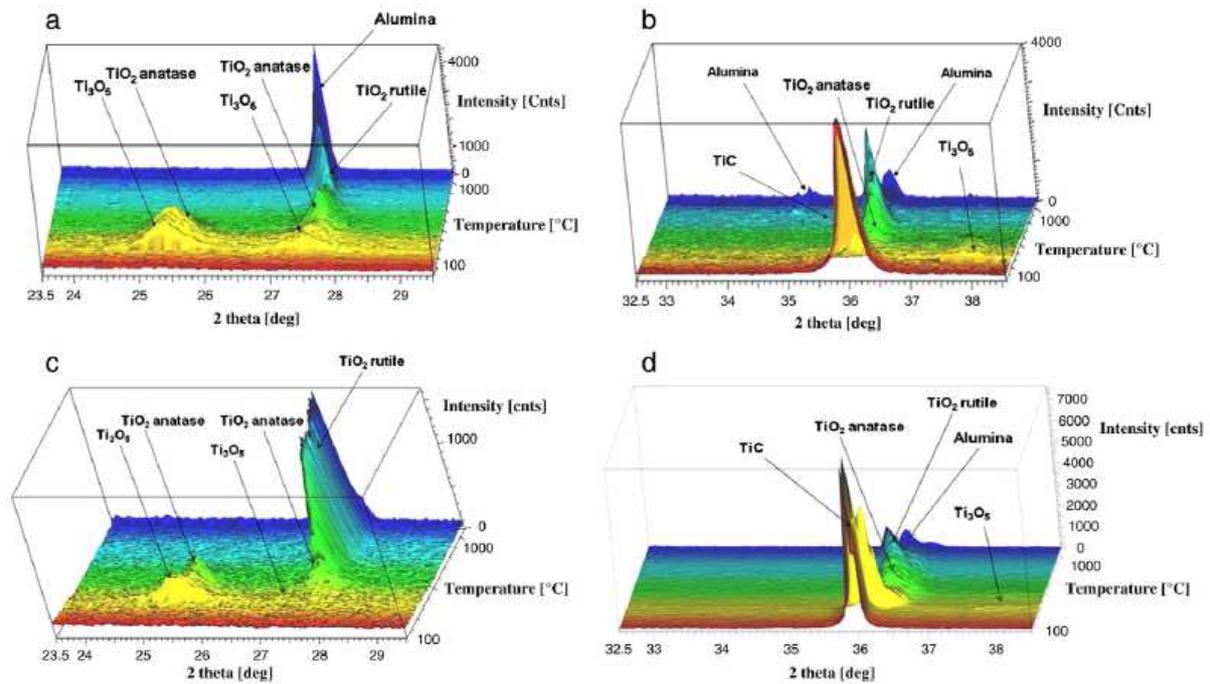


Figure 56 : Evolution des diffractogrammes lors de traitements thermiques dynamiques (de RT à 1000°C) réalisés sur TiC [61]

Toute la lumière n'a pas été faite quant aux différences observées entre TiN et TiC en termes d'oxydation sous des PPO variables, d'autant que des effets liés à la microstructure initiale des matériaux sont susceptibles d'intervenir. On peut néanmoins retenir de ces expériences que l'oxydation est un paramètre important à prendre en considération pour évaluer la capacité de rétention du matériau vis à vis des gaz de fission qu'il contient. Les traitements effectués ici n'ont pas conduit à une passivation du matériau et la couche d'oxyde formée à forte PPO ne s'est pas montrée étanche vis-à-vis du gaz rare pré-implanté en sub-surface. Néanmoins, nous avons vu dans la partie II-3-2 que selon la microstructure de la céramique et dans des conditions oxydantes moins agressives (faible PPO et recuits plus longs), la couche d'oxyde pouvait présenter une certaine étanchéité dans le cas de TiC (microstructure à nanograins). Par ailleurs, il est important de noter qu'aucune oxydation notable des deux céramiques n'a pu être mesurée après traitement thermique à 1000°C sous une PPO de 10^{-6} mbars. Cette précision a son importance en vue des traitements d'irradiation réalisés à 1000°C qui seront décrits dans la partie II-5-2-3.

L'aspect oxydation « hors irradiation » n'a pas été développé expérimentalement pour SiC dont le comportement est néanmoins assez bien connu d'après la littérature. SiC présente deux régimes d'oxydation, l'un dit « passif » et l'autre dit « actif » (Fig. 57).

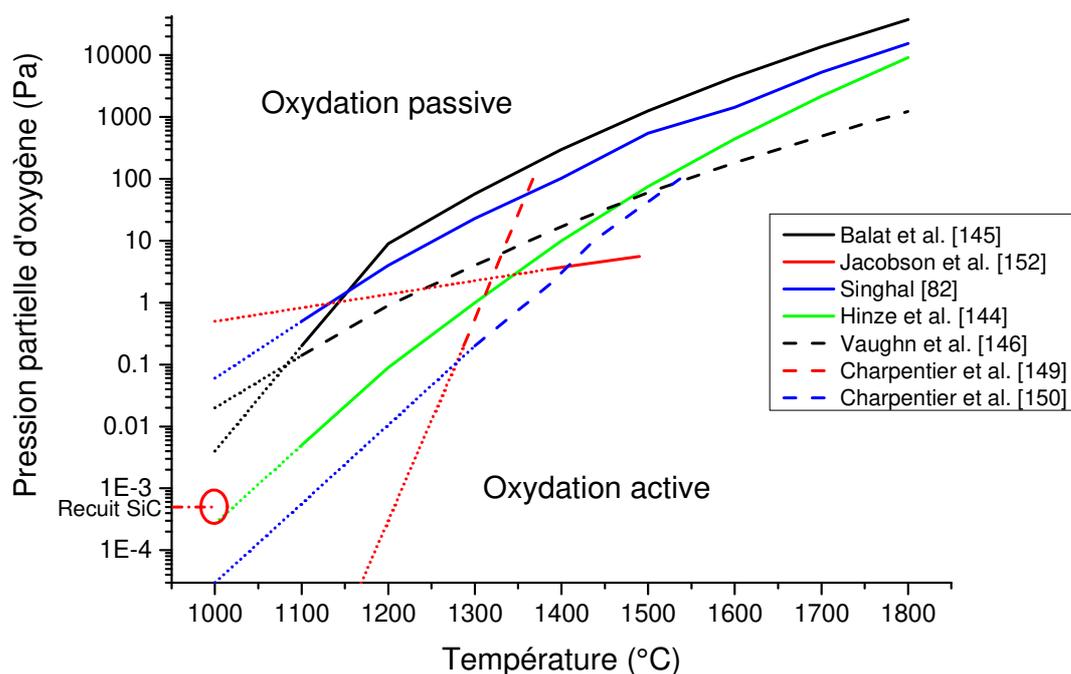


Figure 57 : Transition oxydation passive/active pour SiC

Selon la température et la PPO, l'oxyde formé sera SiO (gazeux) ou SiO₂ (solide). En régime passif, une couche de SiO₂ peut se former en surface de SiC avec un rôle plus ou moins passivant. L'utilisation de ce matériau en réacteur nucléaire suppose bien évidemment que les conditions de température et de PPO placent ce dernier dans des conditions d'oxydation passive. Cette problématique d'oxydation active/passive n'existe pas pour TiC et TiN dont l'ensemble des oxydes sont solides. L'intérêt de ces expériences d'oxydation sous forte et faible PPO se situe dans l'étude de l'éventuelle passivation du matériau. Cette passivation suppose un ralentissement de la vitesse d'oxydation, voir un arrêt du processus au-delà d'une certaine épaisseur d'oxyde. L'interruption du processus n'a clairement pas été observée pour TiC, même si l'oxydation se poursuit plus lentement après un certain stade. Un autre aspect d'intérêt concerne l'étanchéité de la couche d'oxyde formée en surface du matériau vis-à-vis des espèces gazeuses initialement contenues en subsurface. Il a été vu précédemment que pour TiC nanostructuré (partie II-2-3-2), la couche d'oxyde épaisse permettait une meilleure rétention du xénon pré-implanté. Le même type d'étude comparative pourrait être entreprise en fonction de la microstructure initiale de SiC.



Oxidation behavior of nano-scaled and micron-scaled TiC powders under air



M. Gherrab^{a,b}, V. Garnier^{a,*}, S. Gavarini^b, N. Millard-Pinard^b, S. Cardinal^a

^a MATES, INSA de Lyon, bdt. Blaise Pascal, 20 Avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

^b Université de Lyon, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, Université Lyon 1, F-69622 Lyon, Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2013

Accepted 28 July 2013

Keywords:

TiC

Oxidation

Nanopowder

XRD

ABSTRACT

The oxidation behavior of several batches of TiC nanopowders and micropowders under air has been studied. Using TGA, the oxidation of nanopowders is completed faster and at a lower temperature compared to micropowders. This is related to the higher specific surface area of the nanopowders. Using an amount of powder of about 41.6 mg through DTA, three different exothermic peaks were observed for both kinds of powders. Correlated to the in-situ temperature XRD diffractograms, these peaks were attributed to the following oxidation reactions: i) $\text{TiC} \rightarrow \text{TiC}_x\text{O}_y$ up to TiO , ii) $\rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$, and iii) $\rightarrow \text{TiO}_2$. The same successive oxide phases for nanopowders and micropowders were observed, meaning that the oxidation mechanism is similar in both cases but with a shift of temperature. In this article, the role of the oxygen trapped in the powder and the effect of powder quantity on the oxidation kinetics and on the occurrence of one or three oxidation peaks are discussed.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium carbide (TiC) ceramic has very good mechanical properties, such as hardness and wear resistance [1]. As a result, it has been extensively used as the second phase in ceramic composites for metal-cutting tools [2] or as thin films for wear-resistance applications [3–5]. It is also a refractory material, with a high melting point (3067 °C), good thermal conductivity even under irradiation [6] and a good stability over a wide range of stoichiometry which is an asset for irradiation resistance [7]. Due to these properties, TiC appears to be an interesting material for high temperature and radiative applications, as in the nuclear domain [8,9].

The use of nanopowders has significantly increased over the last few decades. Indeed, the elaboration of materials from these nanopowders has led to an improvement in their general properties [10,11]. However, manipulating nanopowders could present some issues. For instance, the reactivity of nano-scaled grains to oxygen could substantially modify their composition, and thereafter change their properties regarding synthesis processes, such as sintering [12].

Some studies have been reported regarding the oxidation of TiC micropowders in air using differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetric analysis (TGA). Shimada et al. [13,14] have shown that the exothermic oxidation of TiC micropowders started at around 300 °C and finished at around 900 °C. Concerning nanopowders, Rudneva et al. [15] found that the onset temperature for the exothermic oxidation of

TiC was 275 °C. Kurlov et al. [16] also recently shown that a decrease in the particle size of WC powders (from 20 to 6000 nm) leads to a decrease in the exothermic peak temperature of oxidation and growth of the oxidation rate.

Only a few papers have been published detailing the oxidation mechanism of TiC powders in air. Shimada et al. [17] proposed a four-stage kinetic model for the oxidation of TiC micropowders. This model is characterized by alternate slow and fast stages, each of these being associated with the formation of an oxide phase. For nanopowders only and using several sample amounts and scanning rates, Sempere et al. [18], proposed one direct oxidation mechanism from TiC to TiO_2 which appears in two stages. According to them, the first stage consists in an extremely fast and exothermic step consuming the oxygen trapped inside the nanoparticle bed. The slower second stage could be controlled by the diffusion of oxygen through the sample.

The aim of our study is to determine the impact of the grain size on the oxidation behavior of TiC powders in air. We will focus on understanding the differences between nanopowders and micropowders in terms of mechanism and oxidation kinetics. In this article, the thermal oxidation stages of TiC nano- and micropowders and the follow up of the oxides formed during the heating process will be analyzed using DTA–TGA and in-situ XRD. Several commercial nano- and micropowders were tested to evaluate the influence of the initial composition and agglomeration state of the powder on subsequent oxidation.

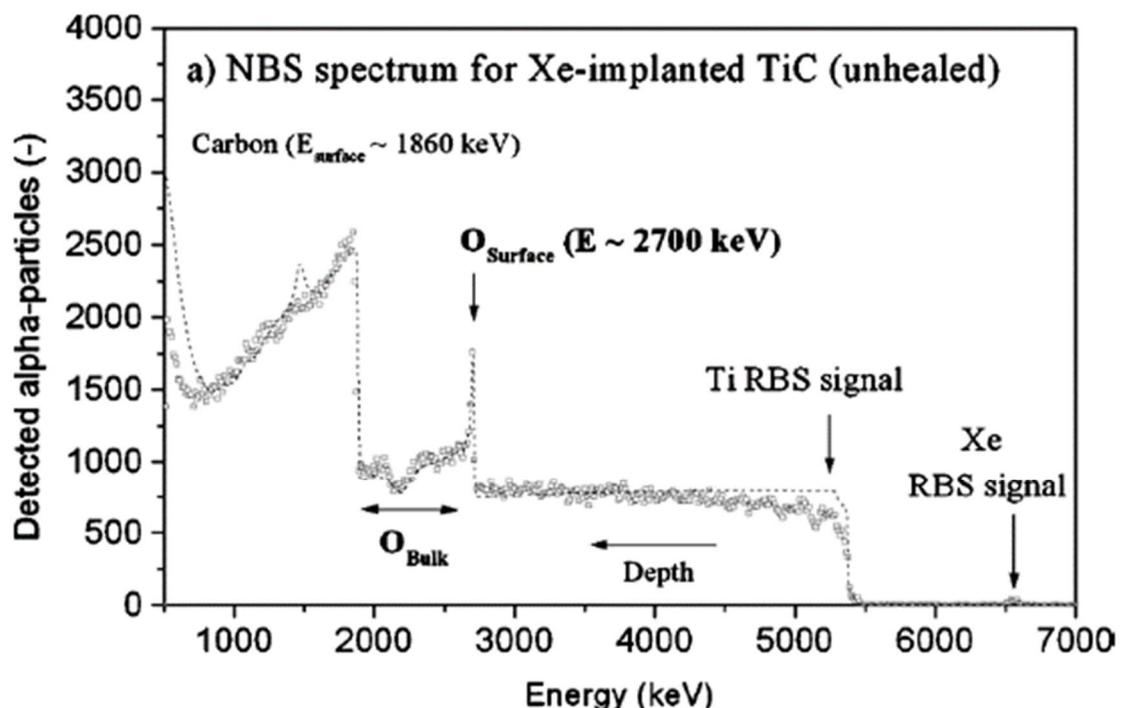
2. Experimental

Different commercial batches of TiC powders were studied. These batches can be divided into two categories. The first gathers the

* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 43 84 98.
E-mail address: Vincent.garnier@insa-lyon.fr (V. Garnier).

II-4-2-2 Sous irradiation à température ambiante (SiC vs TiN vs TiC)

Des irradiations à température ambiante ont été réalisées dans des conditions similaires sur les trois céramiques SiC, TiC et TiN. L'espèce de référence qui sera considérée dans cette partie est le xénon. Cette espèce accélérée à une énergie de 800 keV génère une grande quantité de dpa dans les premiers 500 nm du fait de son rayon atomique important. Des modifications structurales notables sont engendrées par ce traitement dès la fluence de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (fluence minimale mise en œuvre), notamment dans le cas de SiC puisque nous sommes au-dessus du seuil d'amorphisation dans ce cas (Fig. 41 et 48). TiC et TiN ne sont pas amorphisés même à la fluence la plus élevée de 10^{17} cm^{-2} comme cela a été vu précédemment. Précisons que la température des échantillons est maintenue à l'ambiante durant les implantations au moyen d'un porte-objet refroidi à l'eau. La face avant de l'échantillon peut néanmoins subir un échauffement local difficile à évaluer selon l'intensité du faisceau incident. On peut déduire de l'amorphisation de SiC que cet échauffement n'excède pas 300°C (température limite d'amorphisation). Il paraît raisonnable de tabler sur un échauffement local inférieur à 100°C du fait de la très bonne conductivité thermique de ces céramiques qui facilite l'évacuation de la chaleur. Dans ces conditions, aucune oxydation particulière n'est attendue pendant l'irradiation, mais les résultats expérimentaux indiquent pourtant l'incorporation d'oxygène. A faible fluence ($5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$), cette oxydation est peu marquée pour TiN et TiC comme en atteste les spectres obtenus en NBS ($E_\alpha = 7,5 \text{ MeV}$, Fig. 58).



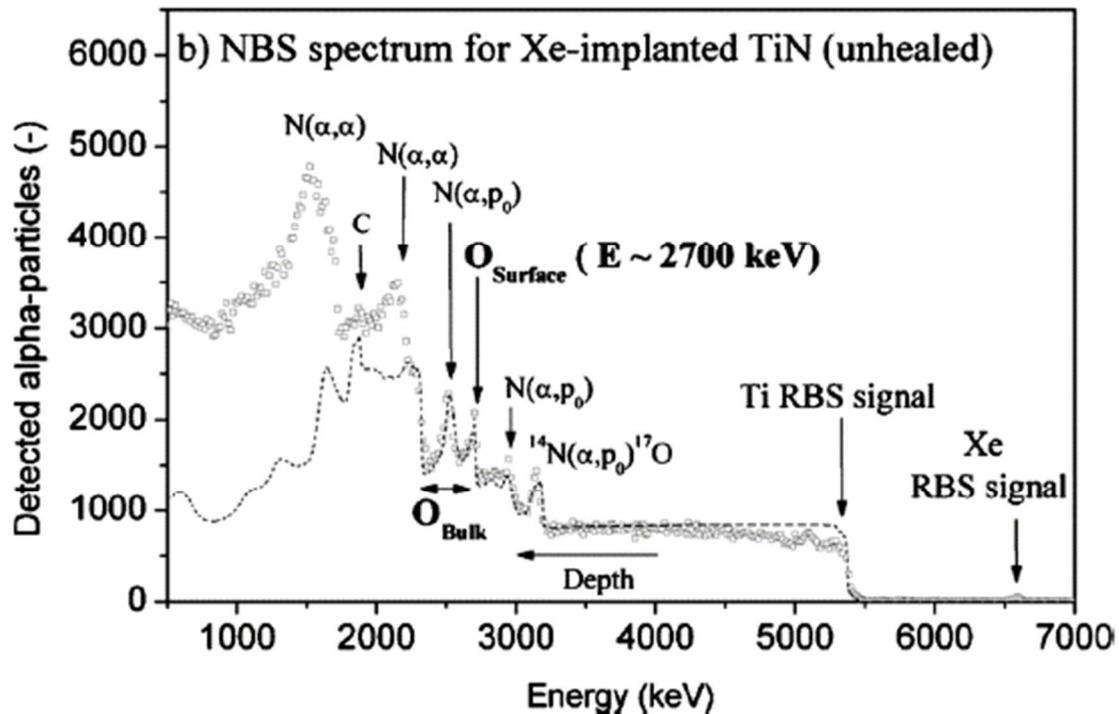


Figure 58 : Spectres NBS obtenus avec des particules α de 7,5 MeV sur a) TiC et b) TiN après implantation en xénon (800 keV, $\Phi = 5.10^{15}$ at.cm⁻²).

Dans les deux cas un pic est observé, qui correspond à l'oxygène classiquement présent en extrême surface des échantillons sur quelques dizaines de nanomètres (environ 6 % at.). Plus profondément, la teneur en oxygène reste très légèrement supérieure à la teneur du bulk sur environ 500 nm (zone irradiée). Des cartographies ont été obtenues en STEM-EDX et rendent compte d'une oxydation localisée essentiellement dans les zones poreuses et en surface des nanograins de TiC.

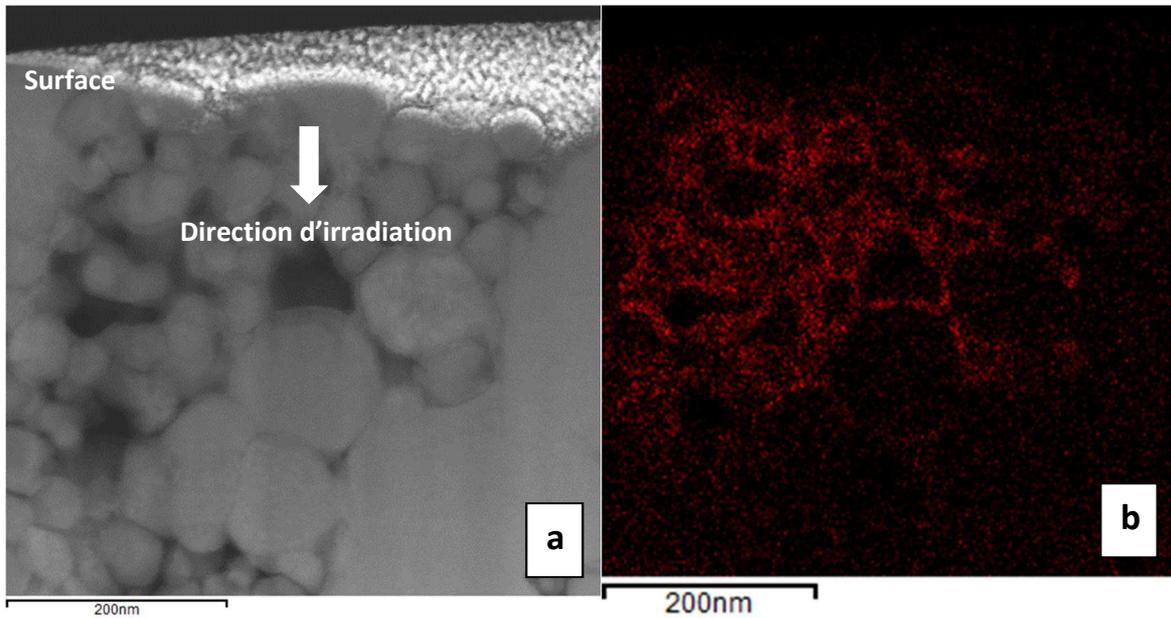


Figure 59 : a) Image obtenue en STEM sur TiC après irradiation aux ions xénon (800 keV, T_{ambiante} et 5.10^{15} at.cm⁻²), et b) cartographie en oxygène obtenue en STEM-EDX.

La pénétration de l'oxygène est donc favorisée durant irradiation via la porosité ouverte du matériau. Les zones ne présentant pas de porosité initialement n'ont pas subi d'oxydation particulière dans ces conditions de faible fluence.

La situation est sensiblement différente pour SiC puisqu'à faible fluence le matériau amorphe a subi une oxydation avec un enrichissement en oxygène localisé essentiellement à l'interface entre la zone amorphe et la zone cristalline, et au-delà dans les porosités de la zone cristalline (Fig. 60).

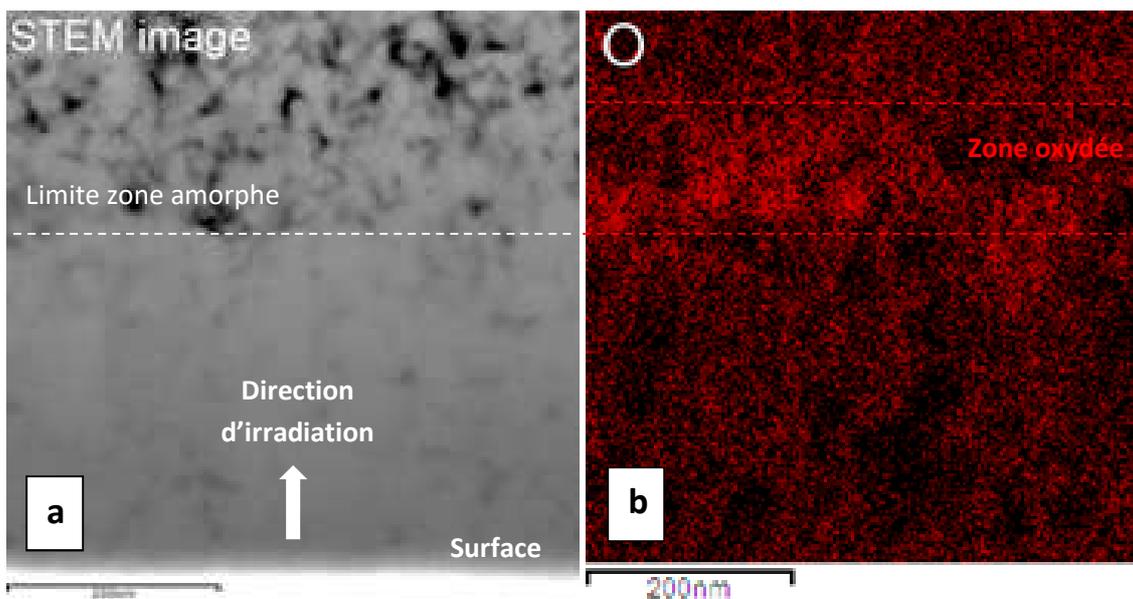


Figure 60 : a) Image obtenue en STEM sur SiC après irradiation aux ions xénon (800 keV, T_{ambiante} et 5.10^{15} at.cm⁻²), et b) cartographie en oxygène obtenue en STEM-EDX.

La zone irradiée amorphe est clairement visible en STEM et la bande oxydée est également détectée par NBS comme en atteste la figure 61.

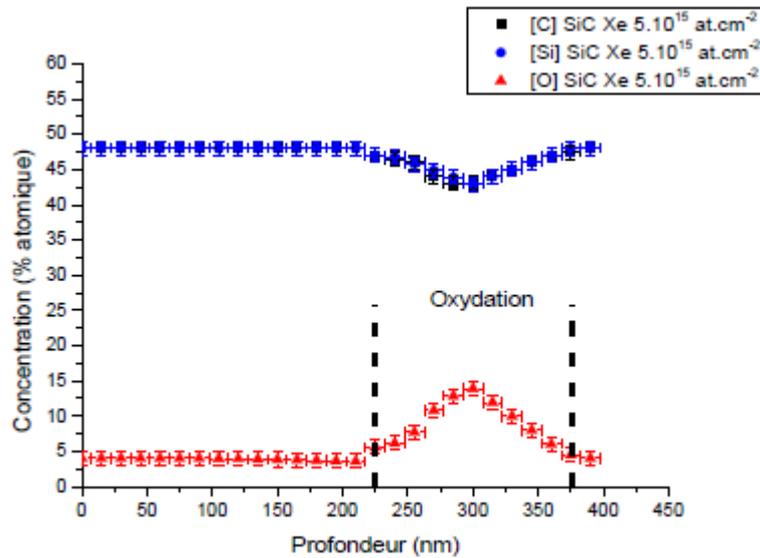


Figure 61 : Profil en oxygène (+ carbone et silicium) déduit du spectre NBS ($E_{\alpha}= 7,5 \text{ MeV}$) après irradiation Xe de SiC à température ambiante (800 keV , T_{ambiante} et $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$)

L'oxydation s'étend sur environ 200 nm (entre 230 et 400 nm) et atteint en moyenne une concentration maximale en oxygène d'environ 15 % at. La zone située entre la surface et ce pic d'oxygène contient une teneur comparable à celle du bulk. Cette oxydation en profondeur est assez énigmatique et aucune explication claire n'a pu être donnée à ce stade. L'hypothèse d'une diffusion de l'oxygène sous irradiation de la surface vers la profondeur peut être avancée, sous l'effet possible d'un gradient de défauts ou de chaleur. La provenance de cet oxygène reste également énigmatique puisque ces irradiations sont réalisées sous vide secondaire ($P_{O_2} < 2 \times 10^{-7} \text{ mbars}$). L'hypothèse d'une captation d'oxygène par la surface facilitée sous irradiation peut être formulée et se confirme à plus haute fluence. Les irradiations menées à une fluence de $10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ ont conduit à une modification drastique de la surface de SiC dont la rugosité a fortement augmenté comme le montre la figure 62.

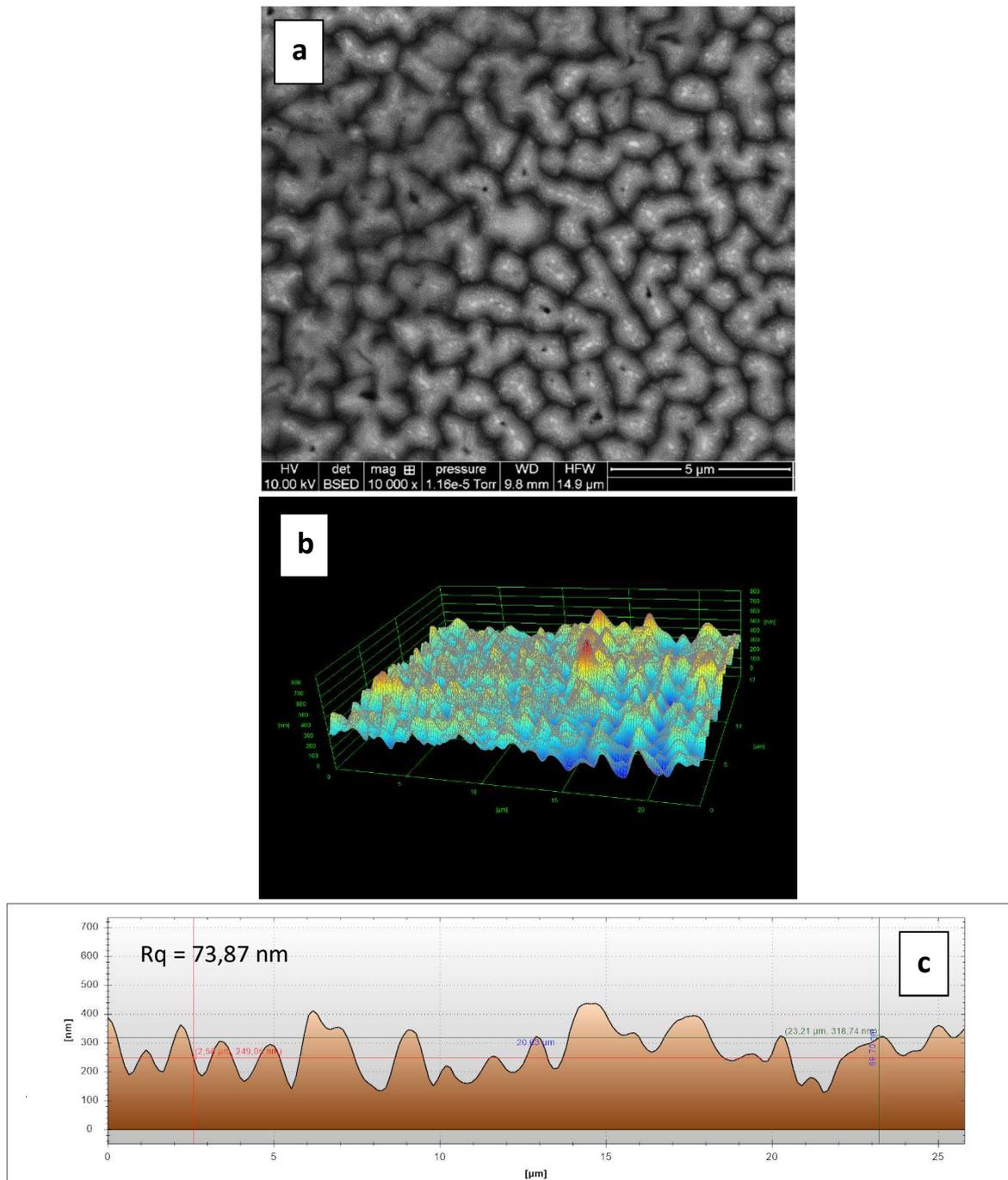


Figure 62 : a) Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface de SiC après irradiation avec des ions xénon de 800 keV à température ambiante et à une fluence de 10^{17} at.cm⁻², b) image du relief en 3D réalisé avec le logiciel 3DSM installé dans le MEB et c) relevé linéaire de topographie (3DSM) indiquant un R_q de 73,87 nm.

L'analyse topographique réalisée à l'aide du logiciel 3DSM (Fig. 62b et 62c) indique un R_q d'environ 73 nm (vs ≈ 10 nm avant irradiation). On distingue par ailleurs sur le cliché MEB en électrons rétrodiffusés, la présence de points brillants qui coïncident avec les crêtes des reliefs observés en surface. Ces points brillants correspondent à la présence d'un élément de

Z élevé (xénon) en subsurface, probablement sous forme de bulles. Une lame FIB a été prélevée après ce traitement afin d'évaluer plus précisément les variations de compositions locales par STEM-EDX en coupe transverse. L'image obtenue en STEM-HAADF sur cette lame a déjà été présentée dans la figure 47. Elle est à nouveau présentée dans la figure 63 associée avec l'analyse EDX qui permet une visualisation de la répartition de chaque élément au sein de la zone irradiée.

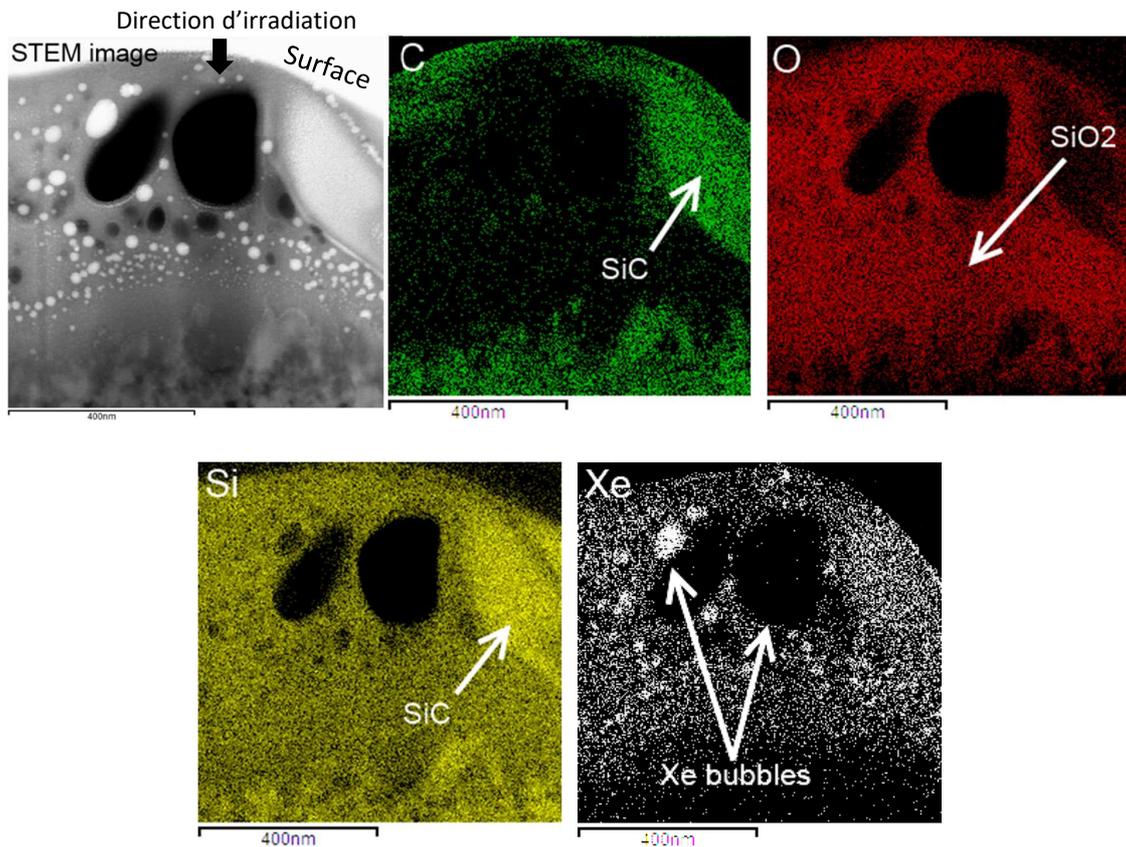


Figure 63 : Cliché STEM et cartographies X obtenues sur une lame FIB (coupe transverse) de SiC après irradiation aux ions xénon (800 keV) à température ambiante et à haute fluence (10^{17} at.cm⁻²).

Une oxydation massive s'est produite sous irradiation de façon assez surprenante eu égard à l'atmosphère régnant dans la chambre d'implantation (vide secondaire). Des îlots de SiC persistent par endroits mais l'essentiel de la zone irradiée amorphe est composé de silicium et d'oxygène. Afin de mieux visualiser l'agencement des différentes phases dans la zone irradiée, une tomographie électronique a été réalisée et des vues 3D sont représentées sur la figure 64.

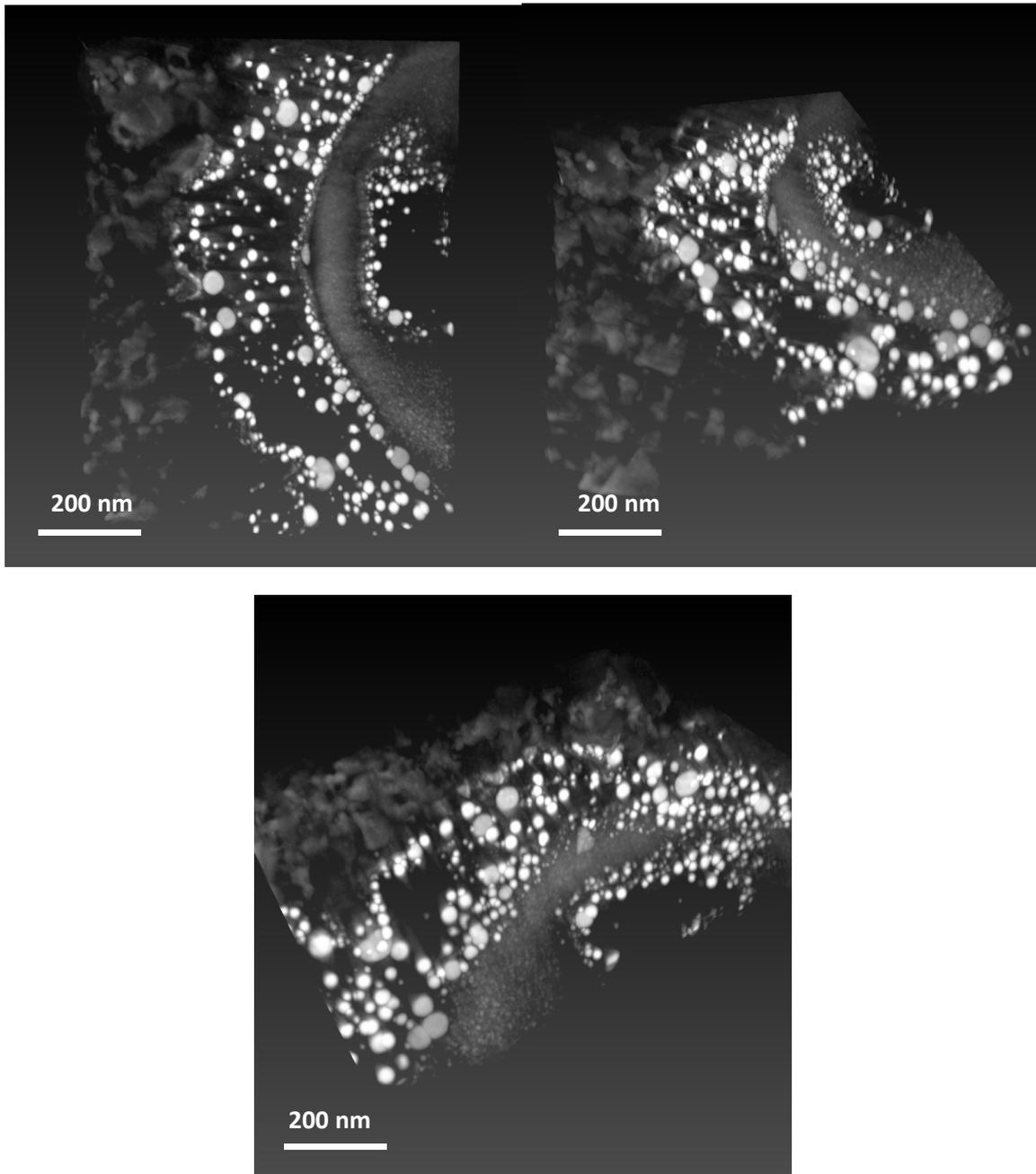


Figure 64 : Vues en 3D obtenues par tomographie électronique dans un microscope électronique à transmission (tilt porte objet de -70 à $+70^\circ$)

On constate sur ces vues en 3D que les nanobulles de xénon sont bien situées à l'intérieur de la zone enrichie en Si et en C (phase SiC amorphe) et non dans l'oxyde. La forme allongée des bulles de xénon au sein de la phase oxyde est quant à elle accentuée entre les îlots SiC sous l'effet de la compression exercée en direction de la surface.

Le profil moyen obtenu par NBS est représenté sur la figure 65 et indique une teneur en oxygène pouvant atteindre 66 % at. en profondeur, ce qui pourrait correspondre à la stœchiométrie de SiO₂.

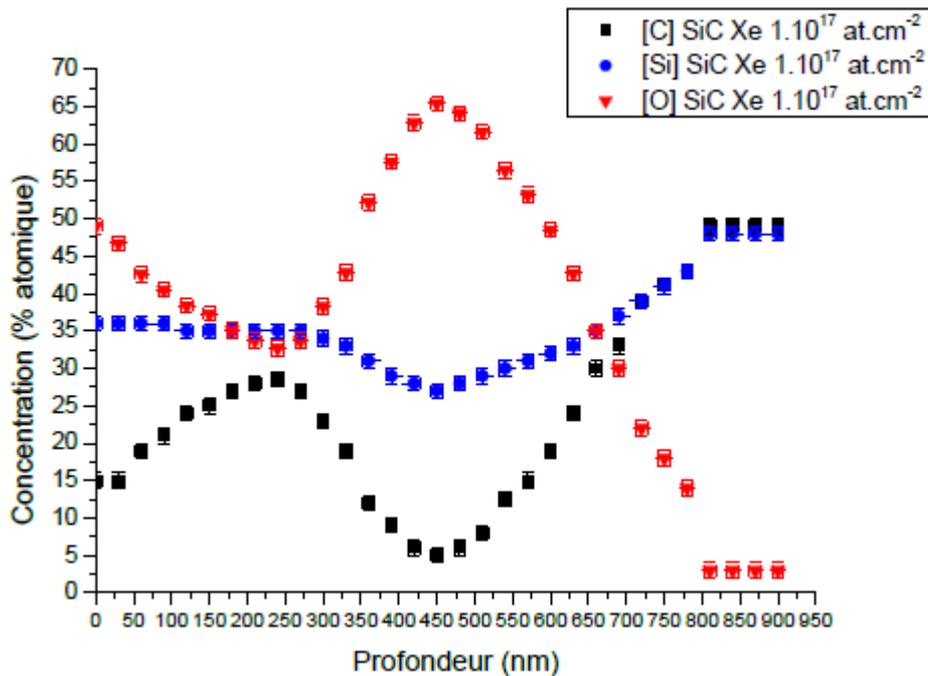


Figure 65 : Profil en oxygène (+ carbone et silicium) déduit du spectre NBS ($E_{\alpha}= 7,5$ MeV) après irradiation Xe de SiC (800 keV, T_{ambiante} et 10^{17} at.cm⁻²)

Une coalescence importante du xénon dans la phase oxyde a donné lieu à la formation de bulles dont certaines peuvent atteindre la taille du micron. Le gonflement associé à la formation de ces grosses bulles explique la présence de zones enrichies en xénon sur le cliché de la figure 62a. Rappelons que la coalescence du xénon dans les îlots résiduels de SiC reste modérée (Fig. 47) d'où une déformation hétérogène du matériau.

A titre de comparaison, une légère oxydation se produit également pour TiC dans des conditions similaires d'irradiation, notamment en raison de la porosité qui facilite la pénétration de l'oxygène comme vu à faible fluence (Fig. 59). Néanmoins en l'absence de porosité, l'oxydation reste très limitée à forte fluence. Dans le cas de TiN (dense, non poreux, grains de 30 μm), la teneur en oxygène augmente sensiblement en extrême surface du fait de l'implantation (passage de 5 à 10 % at. sur les 1ers 20 nm, Fig. 66). Néanmoins, la concentration en profondeur reste inchangée par rapport aux mesures réalisées avant implantation.

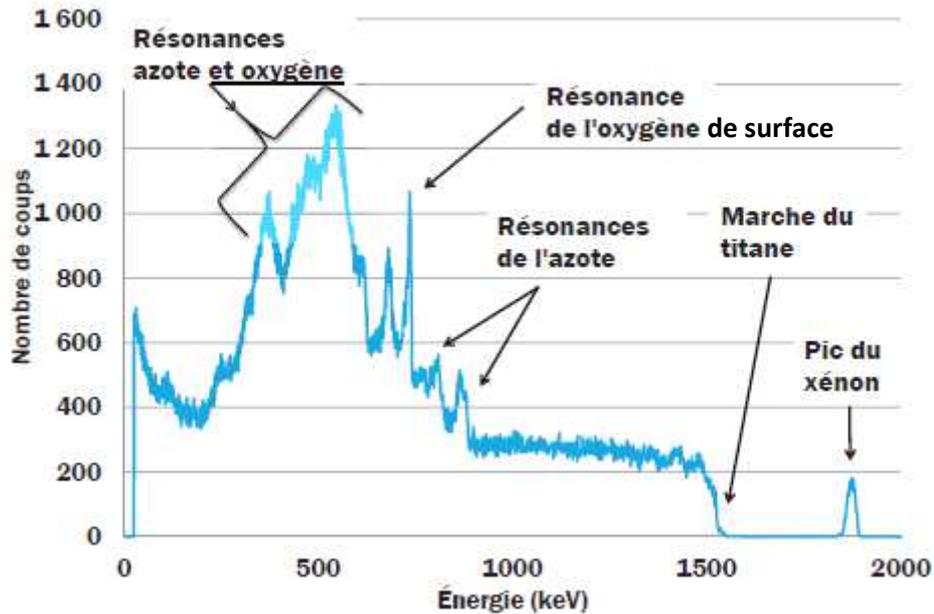


Figure 66 : Spectre NBS ($E_{\alpha} = 7,5$ MeV) obtenu sur TiN après implantation en xénon à une fluence de 10^{17} at.cm⁻² (800 keV, T ambiante). On distingue le pic fin d'oxygène de surface.

Cela confirme qu'en l'absence du biais que constitue la porosité ouverte, le comportement à l'oxydation de SiC sous irradiation est très différent de celui observé pour TiC et TiN. Cette distinction provient de l'amorphisation du matériau qui favorise très probablement la captation d'oxygène par SiC sous faisceau d'ions.

Cet effet a déjà été observé par d'autres auteurs sur SiC [62] et d'autres céramiques [63], avec un lien établi entre degré d'ordre et cinétique d'oxydation. Malgré ces quelques études ce phénomène reste peu étudié si l'on en juge par les données actuellement disponibles dans la littérature. Il est probable que l'amorphisation de SiC joue un rôle prépondérant dans la captation de l'oxygène sous irradiation par cette céramique à température ambiante. Rappelons qu'en réacteur la température normale de fonctionnement sera bien supérieure à la température limite d'amorphisation du carbure de silicium ($\sim 300^{\circ}\text{C}$). Ce phénomène reste néanmoins à étudier en laboratoire au travers d'une étude comparative plus complète avec un plus grand nombre de fluences et de températures d'irradiation afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu (voir partie perspectives de ce manuscrit).

Surface damage on polycrystalline β -SiC by xenon ion irradiation at high fluence

J. Baillet^a, S. Gavarini^{a,c}, N. Millard-Pinard^a, V. Garnier^b, C. Peaucelle^a, X. Jaurand^c, A. Duranti^a, C. Bernard^a,
R. Raepeno^a, S. Cardinal^b, L. Escobar-Sawa^a, T. De Echave^a, B. Lanfant^d, Y. Leconte^d

^aUniv Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 LYON, France

^bUniv Lyon, INSA de Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France

^cUniv Lyon, Université Lyon 1, CTμ, F-69622 VILLEURBANNE Cedex, France

^dCEA, IRAMIS, UMR-3685 NIMBE, F 91191 Gif-sur-Yvette, France

Summary:

Nano-grained β -silicon carbide (β -SiC) pellets were prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). These were implanted at room temperature with 800 keV xenon at ion fluences of 5.10^{15} and 1.10^{17} cm⁻². Microstructural modifications were studied by electronic microscopy (TEM and SEM) and xenon profiles were determined by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). A complete amorphization of the implanted area associated with a significant oxidation is observed for the highest fluence. Large xenon bubbles formed in the oxide phase are responsible of surface swelling. No significant gas release has been measured up to 10^{17} at.cm⁻². A model is proposed to explain the different steps of the oxidation process and xenon bubbles formation as a function of ion fluence.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **109**, 014906 (2011)

A comparative study of TiN and TiC: Oxidation resistance and retention of xenon at high temperature and under degraded vacuum

S. Gavarini,^{1,a)} R. Bes,¹ N. Millard-Pinard,¹ S. Cardinal,² C. Peaucelle,¹
A. Perrat-Mabilon,¹ V. Garnier,² and C. Gaillard¹

¹Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL,
69622 Villeurbanne Cedex, France

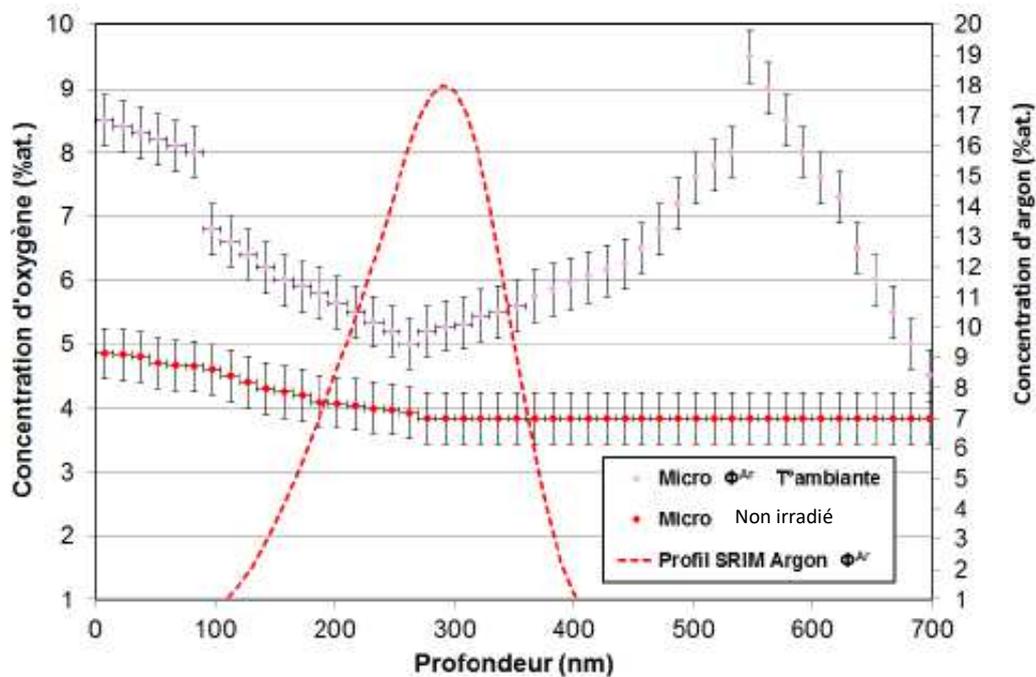
²Université de Lyon, INSA de Lyon, MATEIS, CNRS UMR 5510, 7 Avenue Jean Capelle,
69621 Villeurbanne Cedex, France

(Received 22 July 2010; accepted 1 November 2010; published online 6 January 2011)

Dense TiN and TiC samples were prepared by hot pressing using micrometric powders. Xenon species (simulating rare gas fission products) were then implanted into the ceramics. The samples were annealed for 1 h at 1500 °C under several degraded vacuums with P_{O_2} varying from 10^{-6} to 2×10^{-4} mbars. The oxidation resistance of the samples and their retention properties with respect to preimplanted xenon species were analyzed using scanning electron microscopy, grazing incidence x-ray diffraction, Rutherford backscattering spectrometry, and nuclear backscattering spectrometry. Results indicate that TiC is resistant to oxidation and does not release xenon for $P_{O_2} \leq 6 \times 10^{-6}$ mbars. When P_{O_2} increases, geometric oxide crystallites appear at the surface depending on the orientation and size of TiC grains. These oxide phases are Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , and TiO_2 . Apparition of oxide crystallites is associated with the beginning of xenon release, TiC surface is completely covered by the oxide phases at $P_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbars up to a depth of 3 μ m and the xenon is then completely released. For TiN samples, the results show a progressive apparition of oxide crystallites (Ti_3O_5 mainly) at the surface when P_{O_2} increases. The presence of the oxide crystallites is also directly correlated with xenon release, the more oxide crystallites are growing the more xenon is released. TiN surface is completely covered by an oxide layer at $P_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ mbars up to 1 μ m. A correlation between the initial fine microstructure of TiN and the properties of the growing layer is suggested. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3524267]

II-4-2-3 Sous irradiation et à haute température

Comme vu précédemment, aucune des trois céramiques ne s'oxyde notablement hors irradiation lors de traitements thermiques sous vide secondaire jusqu'à 1000°C. Afin d'étudier plus avant le couplage entre haute fluence et haute température, des implantations aux ions argon (500 keV) ont été réalisées dans le cas de TiC à une température de 1000°C et à une fluence de 3×10^{17} at.cm⁻². Cette implantation conduit en théorie à une concentration maximale en argon de l'ordre de 18 % at. à une profondeur de 290 nm (R_p théorique), avec un maximum de dpa de l'ordre de 350 dpa (calculs SRIM2013). A noter que ces irradiations à haute température ont été réalisées au moyen d'un système développé à l'IPNL (voir partie II-2-2). Ce traitement a été réalisé sur une microstructure à grains micrométriques comportant une légère porosité ouverte (densification lors du frittage SPS > 96 %). A titre de comparaison, des irradiations à température ambiante ont également été réalisées. Les profils en oxygène obtenus après ces traitements sont représentés sur la figure 67 (figure extraite de la thèse de M. Gherrab, 2010-2013, IPNL).



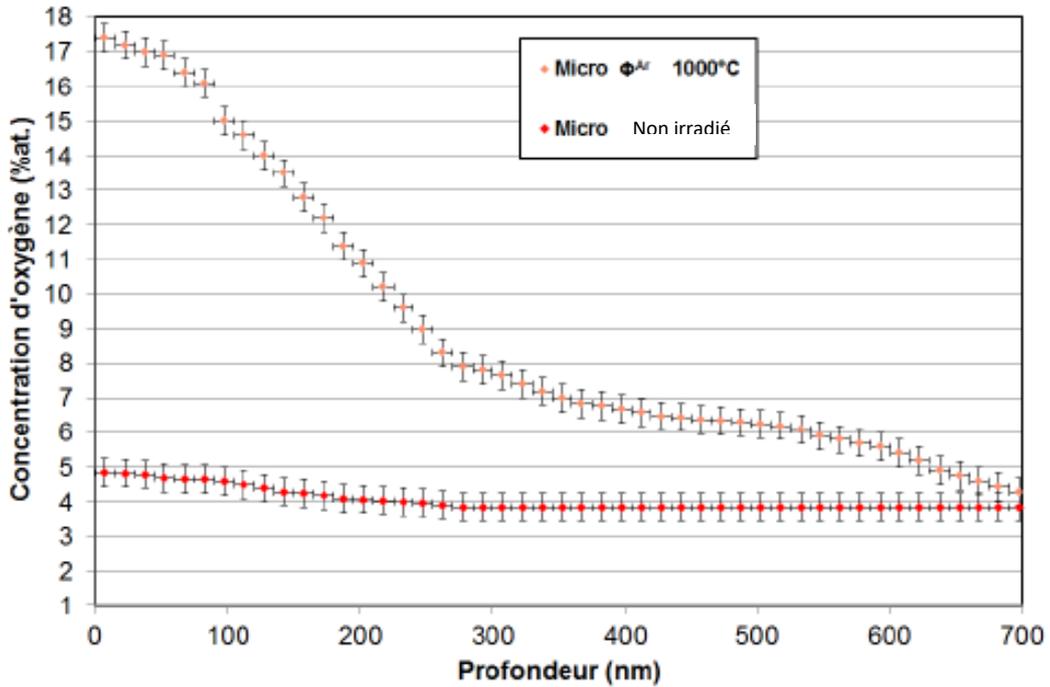


Figure 67 : Profils en oxygène déduits de l'analyse NBS ($E_{\alpha} = 7,5$ MeV) réalisée sur TiC après irradiation aux ions argon à 1000°C (500 keV, 3×10^{17} at.cm⁻²).

Les irradiations à température ambiante conduisent à une légère oxydation du matériau avec une teneur en surface d'environ 8 % at. (vs 5 %at. avant irradiation). La légère porosité du matériau a également conduit à une pénétration de l'oxygène plus en profondeur puisque l'on retrouve une teneur de 7-8 % at. entre 500 et 600 nm. Le creux dans le profil en oxygène au niveau du R_p est dû à la présence de fissures générées par le gaz comme vu précédemment (voir Figures 21 et 25). A haute température, l'oxydation est plus prononcée avec une teneur en surface de l'ordre de 18 % at. Cette concentration diminue graduellement avec la profondeur jusqu'à atteindre la teneur de 5 % at. autour de 700 nm. Parallèlement, on observe la croissance d'oxydes en surface du matériau (Fig. 68) qui vient s'ajouter à l'effet d'exfoliation déjà souligné dans la partie II-2-3-1 (Fig. 29).

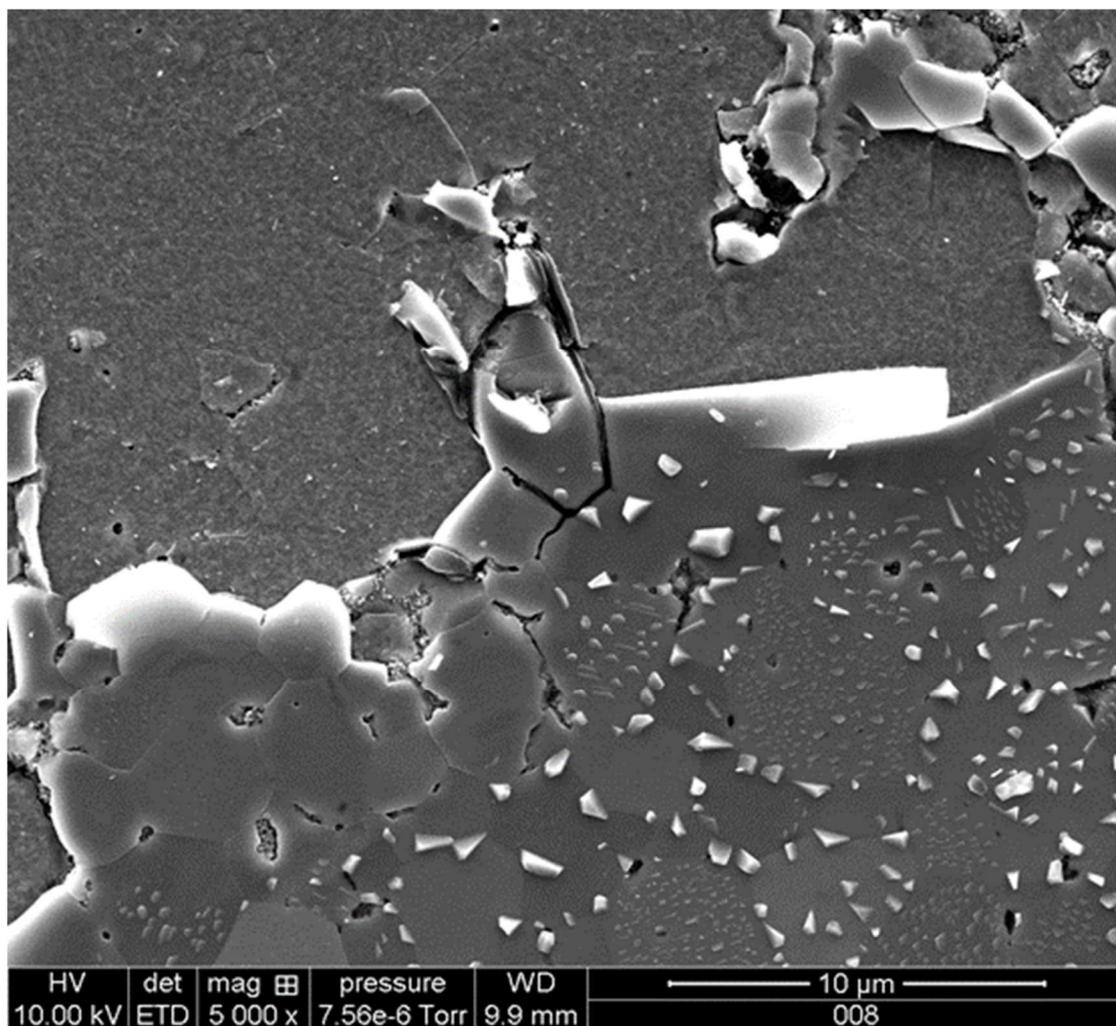


Figure 68 : Cliché MEB de la surface de TiC après implantation aux ions argon à 1000°C (500 keV, 3×10^{17} at.cm⁻²).

Rappelons que des traitements thermiques hors irradiation à une température équivalente n'ont conduit à aucune oxydation du matériau. On peut donc conclure de ces expériences que l'irradiation à haute fluence favorise la pénétration de l'oxygène et ce malgré la très faible PPO dans la chambre d'irradiation ($PPO < 2.10^{-7}$ mbars). D'autres expériences de ce type sont à réaliser, notamment sur SiC, avec des gammes de températures et de fluences plus variées. L'idéal serait de disposer d'échantillons à faible porosité (c'est le cas pour SiC) afin d'étudier la cinétique d'oxydation sans le biais que représentent ces canaux préférentiels de pénétration de l'oxygène. Précisons enfin que les irradiations en température sont celles qui permettent de se rapprocher le plus des conditions réacteur réelles puisque les céramiques seront soumises à l'effet conjoint de l'irradiation et de la température (entre 500 et 1000°C selon les concepts de réacteurs de génération IV, Annexe 3).

Résumé de la partie II-4-2 : L'oxydation des céramiques SiC, TiC et TiN a été étudiée hors irradiation et sous irradiation. A 1000°C hors irradiation, aucune des céramiques ne s'oxyde sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbars. A 1500°C la formation cristallites oxydes épars est observée en surface de TiN et de TiC lorsque la pression partielle d'oxygène augmente. TiN semble légèrement plus sensible à l'oxydation dans ces conditions que TiC et l'ordre de succession des phases oxydes semble différente entre le nitrure et le carbure. Le carbure de titane présente une meilleure rétention du xénon en condition d'oxydation comparativement à TiN. Sous irradiation à température ambiante, l'oxydation de TiN et TiC ne concerne que les surfaces rendues accessibles par la porosité ouverte alors que SiC subit une oxydation massive sur toute la profondeur irradiée. Cette oxydation semble liée à l'amorphisation du matériau qui favorise la captation d'oxygène. Seul le matériau TiC a été testé sous irradiation à haute température (1000°C), l'effet de la température semble correspondre à un léger accroissement de la cinétique d'oxydation des surfaces rendues accessibles par la porosité ouverte du matériau.

II-5 Points de comparaison entre gaz rares

Plusieurs gaz rares ont été introduits dans les céramiques par implantation ionique, il s'agit principalement des espèces suivantes : He, Ar, et Xe. L'hélium et le xénon sont formés en abondance au sein des matériaux en conditions réacteur, ce qui n'est pas le cas de l'argon. Néanmoins, l'utilisation de cette dernière espèce est intéressante puisqu'elle permet des comparaisons et une réflexion un peu plus fondamentale quant au rôle du rayon atomique du gaz rare sur son comportement au sein de la matrice hôte. Ces aspects ont donné lieu à une approche très expérimentale d'une part, et à une approche plus théorique basée sur des calculs *ab initio* d'autre part. Les principaux résultats obtenus par ces deux approches complémentaires sont repris ci-après.

II-5-1 Approche théorique

Des calculs *ab initio* ont été effectués afin de simuler la présence d'atomes de gaz rares dans le réseau TiN. L'objectif de ces calculs réalisés avec le logiciel VASP est de déterminer les sites d'accueil les plus stables sur le plan énergétique pour chaque espèce/impureté considérée. L'énergie de formation de défauts simples (lacunes, bi-lacunes, Paires de Frenkel) a été calculée par la méthode DFT-GGA. L'énergie d'incorporation de différents gaz rares dans ces défauts simples a été calculée (Fig. 69).

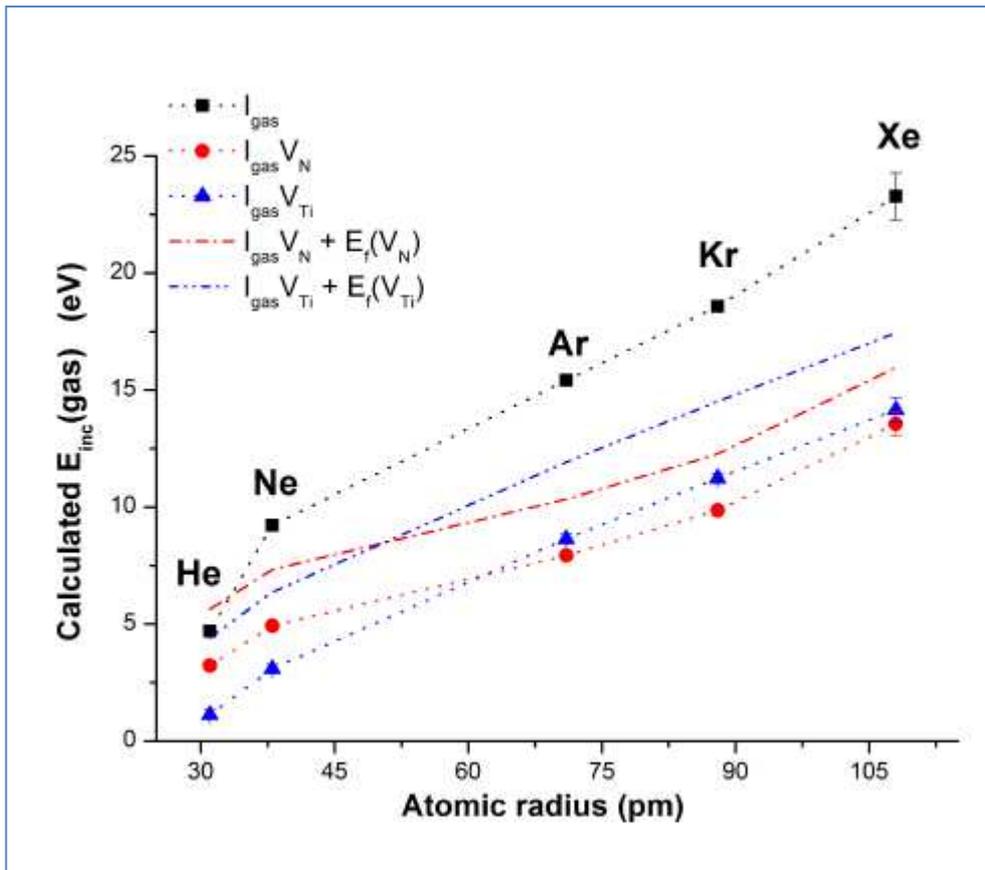


Figure 69 : Energies de formation des défauts simples calculés par le logiciel VASP avec la méthode DFT-GGA pour plusieurs gaz rares dans TiN

On peut s'apercevoir que, plus la taille de l'atome augmente, plus l'énergie d'incorporation augmente. Ceci explique en partie la très faible solubilité du gaz xénon dans les céramiques de type TiN (ou son isomorphe TiC) et peut expliquer la tendance de ce gaz et des autres (également peu solubles) à former des bulles au sein de la matrice hôte. On remarque que l'hélium est le gaz rare le plus aisé à incorporer dans le réseau hôte du fait de sa petite taille, ce qui peut aussi signifier que sa mobilité sera plus importante. Aucun des défauts simples étudiés ne présente une énergie d'incorporation suffisamment faible pour être considéré comme un site d'accueil stable des gaz rares (hormis peut-être $I_{HeV_{Ti}}$ et I_{HeV_N}). La lacune d'azote s'est avérée être la plus stable parmi les défauts simples avec une énergie de formation de 2,41 eV, contre 3,28 eV pour une lacune de titane. Parmi les défauts plus complexes, les défauts de type Schottky sont les sites les plus favorables pour accueillir les atomes de gaz rares comme indiqué sur la figure 70 (défaut noté $I_{XeV_{TiN}}$ pour *Interstitial* et V pour *Vacancy*).

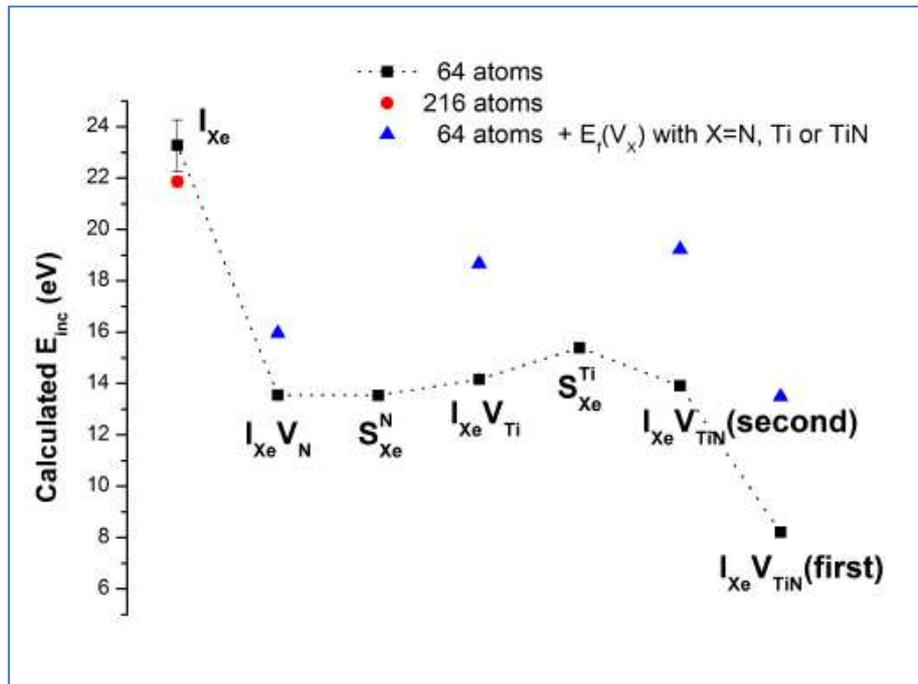


Figure 70 : Energies d'incorporation du xénon dans TiN associé à certains défauts complexes

D'après ces calculs, l'ensemble des gaz rares sont hautement insolubles au sein de TiN (hormis peut-être l'hélium à faible concentration), avec une énergie d'incorporation qui croît avec le rayon atomique de l'espèce. Il est probable que la mobilité atomique de ces gaz rares ($Z > Ne$) soit quasiment nulle au sein du réseau, ce qui est cohérent avec la formation de bulles qui sont de nature à minimiser l'énergie du système. On ne s'attend pas à de grandes différences de comportement entre les atomes d'argon, de krypton et de xénon a priori car ces trois espèces sont peu mobiles et susceptibles de donner lieu aux même type de comportement. Le cas de l'hélium est à part puisque la petite taille de cette espèce peut lui conférer une mobilité atomique au sein du réseau à haute température. Le néon est typiquement une espèce qui mériterait qu'on s'y attarde expérimentalement puisque sa taille intermédiaire pourrait donner lieu un comportement hybride entre celui de l'hélium et celui des gaz rares de Z supérieur. Cette espèce n'étant pas ou peu produite en réacteur, elle n'a pas été inclus dans la partie expérimentale qui suit mais cela pourrait avoir un intérêt sur un plan fondamental et dans l'idée de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu (voir perspectives). Quoiqu'il en soit, de cette étude théorique est née l'idée de comparer expérimentalement le comportement de plusieurs gaz rares de rayons atomiques différents (He, Ar et Xe) au sein d'une même céramique et dans des conditions d'implantation similaires. Est venu s'ajouter plus récemment à ces espèces le tritium qui revêt un caractère important dans le cadre des études portant sur les matériaux pour la fusion. Cette espèce produite dans les couvertures tritigènes des Tokamaks peut être simulée en laboratoire par d'autres isotopes d'hydrogène, comme par exemple le deutérium. Sa diffusion au sein des matériaux de structure se doit d'être limitée, il s'agit d'un point clé à prendre en considération afin de

maîtriser au mieux l'inventaire tritium. Bien que plus réactif que les gaz rares précédents, l'hydrogène (deutérium) est susceptible de former des bulles au sein des matériaux lorsqu'il se retrouve sous forme moléculaire (à haute fluence typiquement). Il s'agit là d'une espèce intéressante à inclure dans l'étude comparative évoquée plus haut (voir partie perspectives).

First-principles study of rare gas incorporation in titanium nitride

R. Bès,^{1,*} Y. Pison,^{1,†} N. Millard-Pinard,¹ S. Gavarini,¹ and M. Freyss²

¹Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France

²CEA, DEN, DECS/ESCLCC, Centre de Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

(Received 31 July 2012; published 8 January 2013)

First-principles calculations have been carried out to study the incorporation of rare gas atoms, with a focus on xenon, in titanium nitride. The density functional theory-generalized gradient approximation method has been used to calculate the formation energy of several point defects (vacancies, interstitials, divacancies, Frenkel pairs) and then the incorporation energies of rare gases in these defects. The main results show that nitrogen vacancies are the most probable defects as well as the Schottky defects. Incorporation energy calculations suggest that the most favorable Xe host sites involve vacancies as the Schottky defect with vacancies located on the edge of the cubic lattice.

DOI: 10.1103/PhysRevB.87.024104

PACS number(s): 61.72.J-, 61.72.Bb, 61.72.S-, 81.05.Je

I. INTRODUCTION

In recent years, titanium nitride (TiN) has been the subject of considerable experimental and theoretical attention. TiN's wide range of application covers various domains from decorative to electronic and nuclear applications.

TiN has a goldlike appearance due to its optical spectrum similarity with that of gold. So, it is commonly deposited as a protective and decorative layer in jewelry.¹⁻⁴ TiN could also be used as material for solar control coatings in architecture, renewable energy, and automotive glass.⁵⁻¹⁰ TiN is a hard refractory material with rocksalt structure. Its hardness, near that of diamond, has led to several applications in wear-resistant coating as cutting tools¹¹⁻¹³ and superhard material.¹⁴⁻¹⁶ Its good biocompatibility makes it useful in clinical dentistry¹⁷⁻¹⁹ and biological implants.²⁰⁻²³

In the microelectronics industry, TiN is widely used as a contact material^{24,25} and as a diffusion barrier in electronic devices.²⁶⁻³³ In this context, thin TiN films are generally obtained using physical vapor deposition (PVD) processes. Most of these reactive processes employ low-energy ion irradiation to modify thin-film microstructure and composition during growth. However, ion irradiation can also drive point defect generation, incorporation of the noble gas (He, Ar, or Kr) that is present in the PVD atmosphere, and excess nitrogen composition.³⁴ As a consequence, gas bubble precipitation during growth of TiN films could degrade the awaited properties of the film.

In the context of the generation IV project concerning future nuclear reactors operating at high temperature, such as the gas-cooled fast reactor (GFR), TiN is an interesting candidate as cladding for advanced nuclear fuel³⁵ due to its adequate properties (mechanical and thermal stability, resistance at high temperature and under irradiation).^{36,37} The most likely fissile particle types of these advanced fuels are (U,Pu)C and (U,Pu)N due to the combination of high thermal conductivity and high actinide density. Chemical compatibility issues favor the use of a nitride coating system (TiN or ZrN) for mixed nitride kernels and a carbide coating system (SiC, TiC, or ZrC) for mixed carbide kernels.

In the case of GFRs, coolant gas (He) infusion, minor actinide decays (He), and gaseous fission products (Kr and Xe)

implantation could degrade inert matrix performances during the in-pile process.

As can be seen from the wide range of applications of TiN, the behavior of rare gases and their interaction with point defects, especially created under irradiation, is a common problem. Nevertheless, to our knowledge, few experimental studies can be found in the literature concerning rare gas behavior in this refractory material.

In 1990, Weber *et al.*³⁸ estimated the critical concentration of xenon precipitation in TiN films to be lower than 0.5 at. %. In 1992, Perry *et al.*³⁹ studied the modification of the lattice parameter and the residual stress due to Ar and Kr implantation in TiN films. They showed that for concentration lower than 1 at. %, Kr and Ar atoms are certainly located in lattice vacancies or associated with lattice vacancies. No information has been given about the type of vacancies involved in this behavior. Formation of Kr and Ar bubbles have also been observed in implanted samples for concentration higher than 4 at. %. As a consequence, the solubility limit of Ar and Kr probably ranges between 1 and 4 at. %. More recently, in a review paper on nitride films, Hultman³⁴ discussed Ar diffusion in TiN. It was found that up to 1 at. % of Ar atoms can be trapped in films during growth of TiN films. This amount of Ar is mostly (approximately 97%) contained in the lattice, implying that Ar atoms may probably be associated with lattice defects.

Extensive experimental studies⁴⁰⁻⁴³ were performed on the thermal behavior of implanted Xe in sintered TiN. The Xe diffusion coefficient and transport velocity towards the surface under annealing at high temperature (between 1573 to 1873 K) have been measured. Intragranular square-shaped bubbles have been observed for Xe concentration lower than 0.4 at. %. These bubbles seem to migrate at high temperature, suggesting a role played by lattice vacancies created either during the implantation process or during the annealing treatments.

The driving mechanism responsible for bubble migration in sintered TiN is still not well understood. As a consequence, further studies are needed to determine the nature of defects and the incorporation sites involved in the rare gas behavior in titanium nitride. Indeed, vacancies constitute possible traps for impurities such as rare gases.

II-5-2 Approche expérimentale

Comme indiqué précédemment, trois gaz rares ont été utilisés pour les irradiations de céramiques nitrures et carbures, l'hélium, l'argon et le xénon. Des comparaisons sont faites ci-après pour des conditions d'implantations similaires.

II-5-2-1 Cas du carbure de titane

Les irradiations à température ambiante et à haute fluence (concentrations locales de l'ordre de 9 % at. au niveau du R_p) sur TiC ont permis de constater que la formation de cloques se produisait de façon similaire avec des ions argon (500 keV) et des ions xénon (800 keV) [50]. Ces cloques sont formées suite à la fissuration du matériau en subsurface à proximité du R_p comme détaillé précédemment (Fig. 11). Des implantations à plus basse fluence ont permis d'estimer la concentration seuil pour la formation de ces cloques à environ 7 % atomique. Cette concentration seuil semble être la même pour les deux gaz rares. A concentration équivalente, la taille moyenne des cloques formées en surface est néanmoins plus faible dans le cas du xénon ($< 1 \mu\text{m}$, vs plusieurs μm pour l'argon). Cela peut être lié à une extension latérale des fissurations plus étendue dans le cas de l'argon. Il s'agit peut-être là d'un effet lié à une légère différence de mobilité entre les deux espèces au sein du réseau hôte, l'argon ayant un rayon atomique moins élevé que le xénon. Il peut également s'agir d'un effet lié à la profondeur d'implantation plus élevée dans le cas des ions argon de 500 keV (vs ions xénon de 800 keV, Fig. 71 ci-après). D'autres expériences avec du néon serait intéressantes à mener pour confirmer ce possible lien entre taille des cloques et rayon atomique du gaz implanté. Multiplier les énergies d'implantation pour établir le rapport entre taille (formation) des cloques et profondeur d'implantation serait également instructif.

L'hélium a également été implanté dans la céramique TiC à haute fluence ($E_{\text{He}} = 30 \text{ keV}$, $R_p = 126 \text{ nm}$, $\Phi = 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, $[\text{He}]_{\text{max}} \approx 11 \text{ \% at.}$). Les profils théoriques (vacances générées et distribution de l'espèce) simulés par le logiciel SRIM2013 sont représentés dans la figure 71 pour l'hélium, l'argon et le xénon.

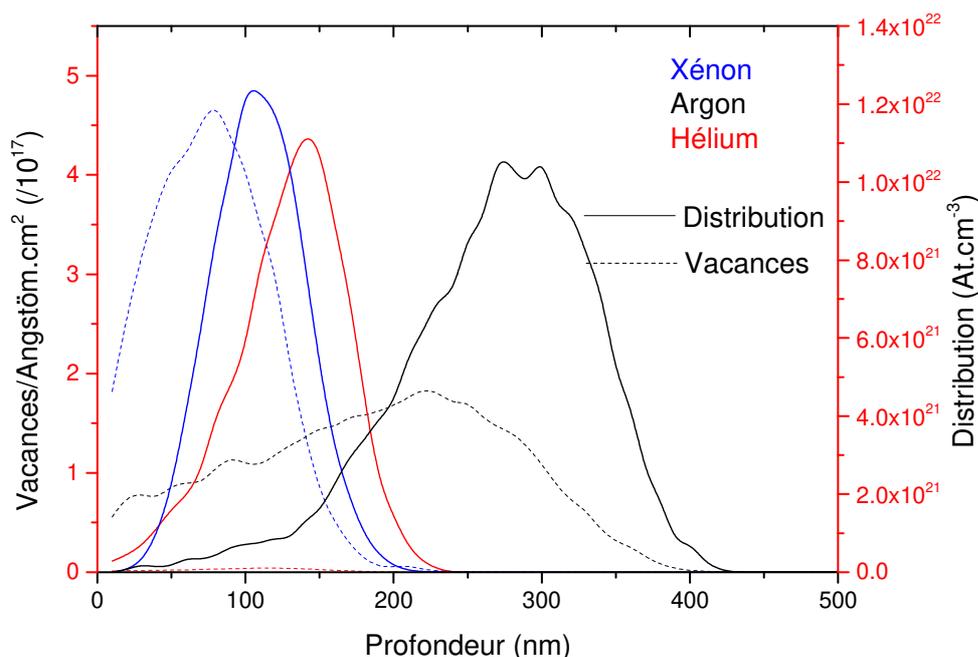


Figure 71 : Distribution en profondeur et vacances générées dans TiC par les implantations hélium (30 keV), argon (500 keV) et xénon (800 keV), calculé par le logiciel calculs SRIM2013, pour une fluence incidente de 10^{17} ions/cm² ($1,6 \times 10^{17}$ ions/cm² pour argon)

On constate sur cette figure que la concentration en espèce est comparable pour les trois espèces au niveau du R_p à fluence similaire. En revanche la quantité de vacances (carbone + titane) générées est bien moindre dans le cas de l'hélium. L'implantation en hélium à 10^{17} ions/cm² ne donne pas lieu à la formation de cloques contrairement aux deux autres gaz rares et ce malgré une concentration maximale et un R_p comparables entre hélium et xénon. Cette absence de cloques est également constatée à une fluence à 10^{18} ions/cm² en hélium (soit plus de 50 % at. théorique). La formation de cloques est donc corrélée à la nature de l'espèce irradiante et/ou à la quantité de dégâts générés par cette espèce au sein du matériau. Le tableau 2 résume à ce titre (entre autres données) les quantités maximales de dpa générés pour l'hélium et le xénon à différentes fluences.

Espèce/Fluence	³ He 5.10 ¹⁵ at.cm ⁻²	³ He 1.10 ¹⁷ at.cm ⁻²	³ He 1.10 ¹⁸ at.cm ⁻²	¹²⁹ Xe 5.10 ¹⁵ at.cm ⁻²	¹²⁹ Xe 1,2.10 ¹⁷ at.cm ⁻²
R_p (nm)/ Stragging (nm)	(125 / 39) ± 5	(125 / 39) ± 5	(125 / 39) ± 5	(162 / 45) ± 5	(162 / 45) ± 5
Max concentration (% at.)	0,57%	10,22%	53,23%	0,43%	9,40%
Profondeur max Dpa (nm)	110 ± 5	110 ± 5	110 ± 5	95 ± 5	95 ± 5
Max Dpa	0,15	2,9	29,2	17,6	423

Tableau 2 : Données calculées par SRIM2013 pour les implantations en hélium et en xénon dans la céramique TiC

On constate que les implantations en hélium à 10^{17} at.cm⁻² génèrent une quantité maximale de dpa de l'ordre de 3, alors que la même fluence en xénon produit plus de 400 dpa au maximum du profil en profondeur. Cette fluence d'hélium provoque la création de nanofissures au niveau du R_p comme cela est montré sur la figure 72a. La taille moyenne de ces fissures est bien plus faible que ce qui est observé dans le cas du xénon (Fig. 72b). A ce stade, un lien raisonnable peut être établi entre l'extension latérale, elle-même liée à la pression exercée par le gaz en subsurface, et la formation de cloques en surface du matériau.

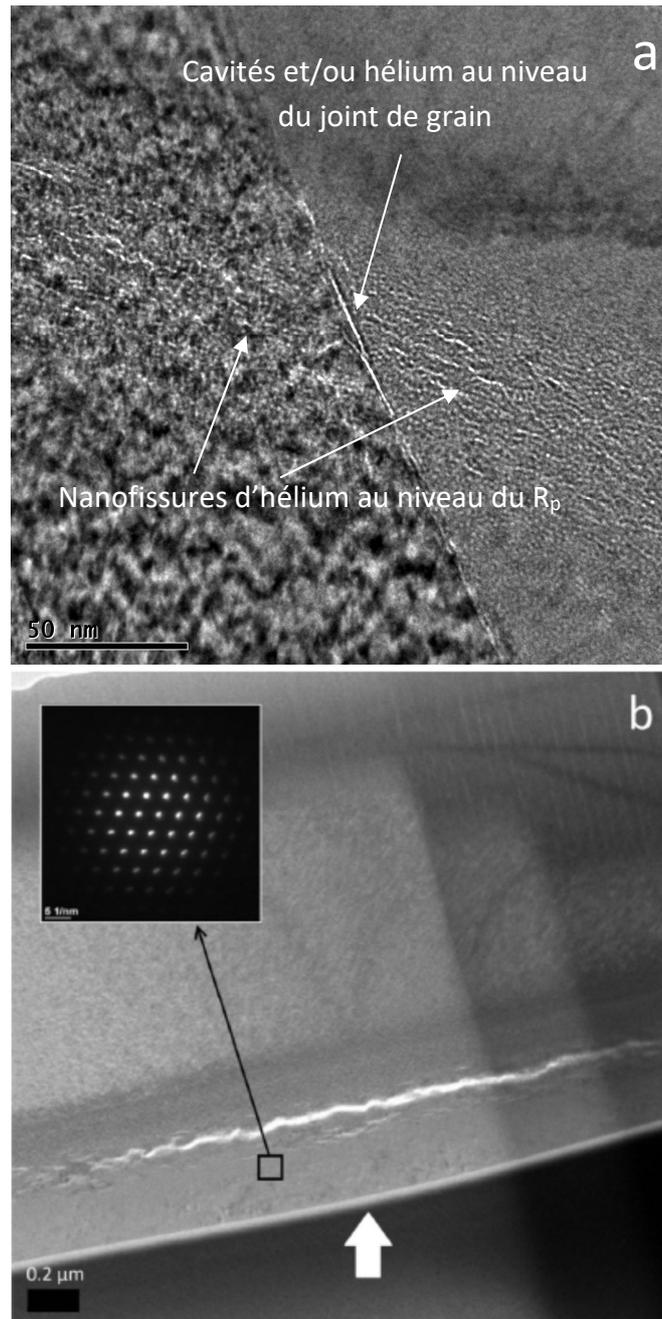


Figure 72 : a) Cliché MET réalisé au niveau du R_p après implantation de TiC en hélium et b) en xénon à une fluence de 10^{17} at.cm⁻².

Pour l'hélium (Fig. 72a), on remarque la présence de cavités au niveau du joint de grains, signe d'une accumulation de l'hélium comme cela avait déjà été souligné précédemment (Fig. 26). Ce type d'accumulation de gaz rare au niveau des joints de grains n'a pas été observé pour l'argon et le xénon. A noter qu'aucun relâchement en hélium n'est constaté puisque l'on retrouve expérimentalement une fluence proche de 10^{17} at.cm⁻². Rappelons que le taux de relâchement du xénon était lui d'environ 10% dans les mêmes conditions (essentiellement via la fracturation du matériau). Afin d'augmenter la quantité de dpa produites et d'étudier les effets produits à très haute fluence, une série d'implantations en ³He à 10^{18} at.cm⁻² a également été effectuée. A cette fluence la concentration théorique d'hélium au R_p est de l'ordre de 50 % at. comme indique dans le tableau 2. La figure 73 représente un cliché MET réalisé au niveau du R_p après ce traitement.

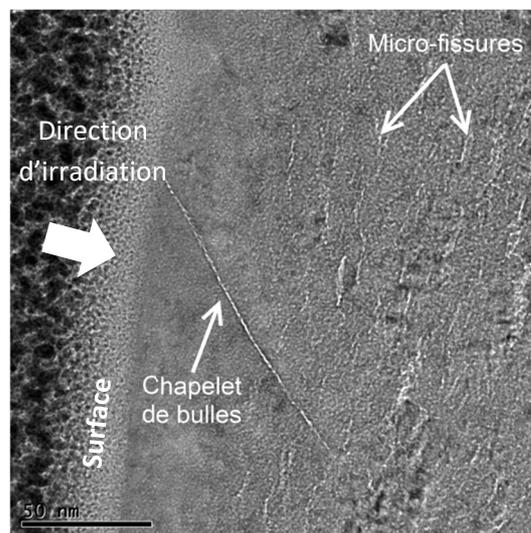


Figure 73 : cliché MET réalisé au niveau du R_p après implantation de TiC en hélium à une fluence de 10^{18} at.cm⁻².

Le même type de fissures est observé avec également une accumulation visible de l'hélium sur certains joints de grains pouvant déboucher sur la surface par endroits (exutoires possibles). La morphologie de surface n'est par ailleurs que très peu modifiée par cette forte teneur en hélium en subsurface, et la formation de cloques n'est pas observée dans ce cas malgré la fluence. Parmi les autres effets qui ont pu être observés après irradiation aux ions hélium à haute fluence, on peut souligner qu'une oxydation se produit dans la zone irradiée, largement favorisée par la présence de porosité ouverte (Fig. 74).

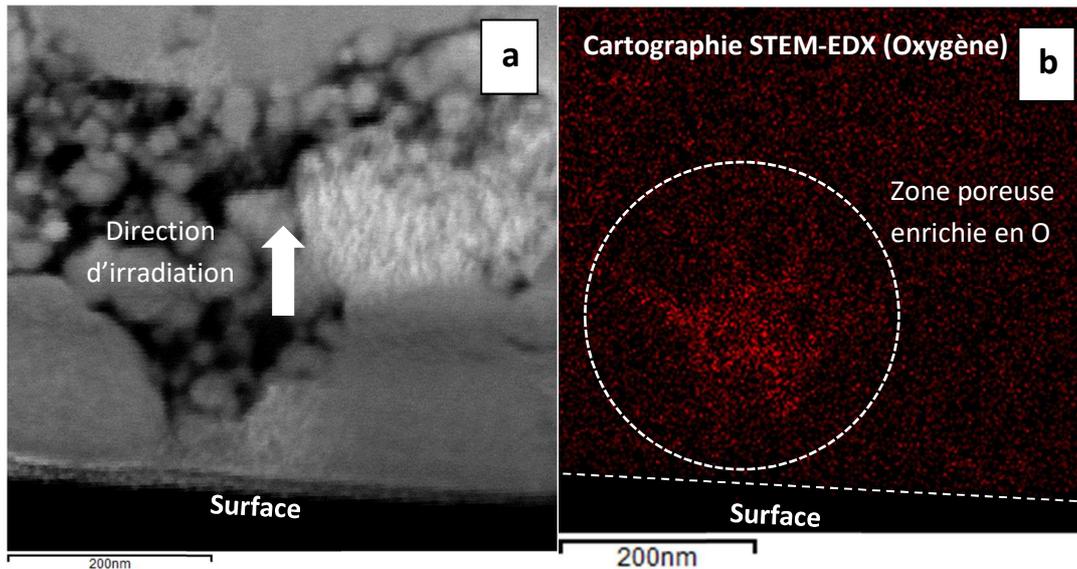


Figure 74 : a) Cliché STEM d'une lame mince de TiC en coupe transverse obtenue après irradiation aux ions ^3He de 30 keV à 10^{17} at.cm $^{-2}$ à température ambiante et b) Cartographie STEM-EDX associée pour l'élément oxygène

L'oxydation sous irradiation avait déjà été remarquée lors d'irradiation aux ions xénon, il ne s'agit donc pas là d'un effet lié à la particule irradiante, même si nous verrons dans le cas de SiC que la nature des ions incidents peut influencer sur l'ampleur du phénomène, qui n'est peut-être pas uniquement connecté au seul taux de dpa. Outre ces modifications de microstructure et de composition, les implantations en gaz rare à haute fluence peuvent se traduire par un relâchement de l'espèce elle-même. La méthodologie de dosage d'hélium par réaction nucléaire est détaillée en annexe 4 (NRA deutons, $E_d = 600$ keV). Les spectres bruts obtenus sur TiC après des implantations en hélium 3 à différentes fluences sont représentés sur la figure 75.

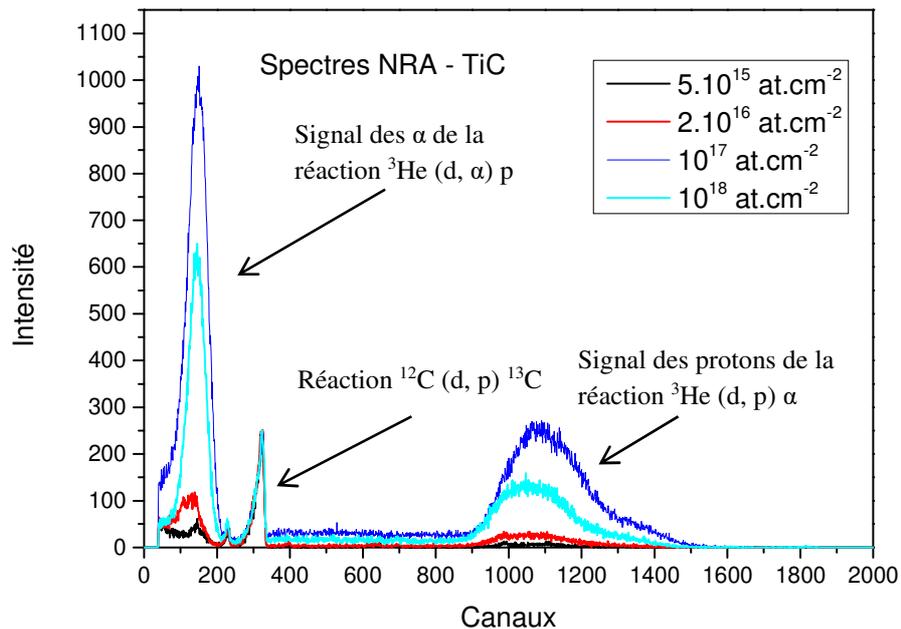


Figure 75 : Spectres NRA obtenus avec des deutons de 600 keV sur TiC implanté en hélium 3 à plusieurs fluences.

Ces spectres ont été traités à l'aide du logiciel SIMNRA ce qui a permis une quantification de l'hélium total contenu dans TiC après implantation. Un relâchement en hélium inférieur à 10 % est mesuré par rapport à la fluence théoriquement implantée de 10^{17} at.cm⁻². Ce relâchement est dû à la porosité ouverte tout comme pour le xénon et l'argon. Lorsque l'hélium est implanté à très haute fluence (10^{18} at.cm⁻²), le taux de relâchement est d'environ 80 % avec une fluence résiduelle dans l'échantillon proche de 2.10^{17} at.cm⁻² qui peut correspondre à une fluence de saturation du matériau dans nos conditions expérimentales. A nouveau la porosité ouverte mais aussi la mobilité de cette espèce aux joints de grains joue probablement un rôle primordial dans le relâchement de l'hélium à de telles fluences. Cette fluence extrême n'a pas été mise en œuvre pour l'argon et le xénon, mais on peut raisonnablement présumer que la pression exercée par le gaz induirait un éclatement des cloques et un relâchement massif de ce dernier.

II-5-2-2 Cas du carbure de silicium

Seul le xénon et l'hélium ont fait l'objet d'une étude comparée pour le matériau SiC, et les principaux résultats obtenus sont repris ci-après. Tout comme pour TiC, aucun relâchement en xénon n'est mesuré jusqu'à une fluence de 10^{17} at.cm⁻². Cette rétention quasi totale des deux espèces est surprenante au regard des transformations conséquentes de structure et de microstructure engendrées par les irradiations, notamment à haute fluence

(voir partie II-5-2-2). Dans le cas de l'hélium, la bande amorphe est clairement visible sur les clichés MET de même que la formation de nanobulles au niveau du R_p (Fig. 76)

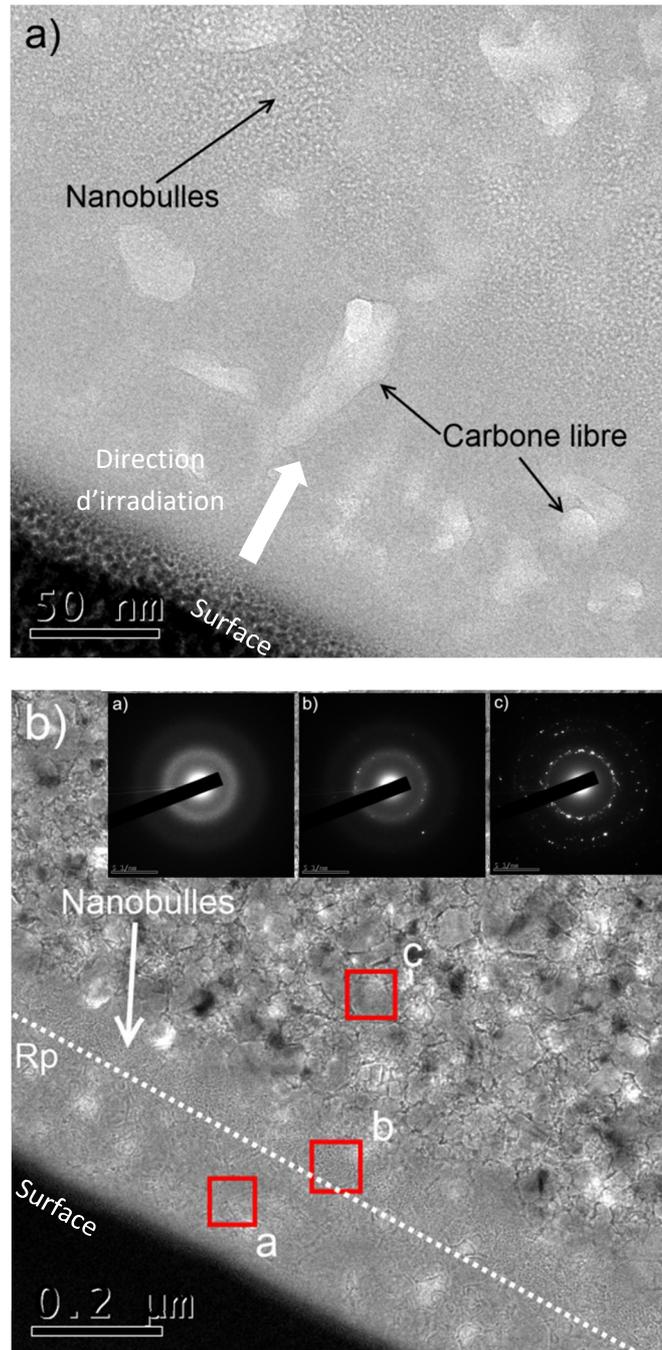


Figure 76 : a) et b) Clichés MET obtenu sur SiC après implantation en hélium 3 de 30 keV à une fluence de 10^{17} at.cm⁻². Les carrés rouges sur la figure b correspondent aux zones analysées en diffraction électronique (zones a et b amorphes, zone c cristalline).

Rappelons qu'à concentration équivalente en xénon, l'échantillon subit un gonflement conséquent dû à une oxydation massive de la zone irradiée qui favorise la coalescence de bulles dans la phase oxyde (Figs. 62 et 63). Les îlots résiduels de SiC contiennent néanmoins des nanobulles de tailles comparables à ce qui peut être observé ici en hélium (Fig. 47). On

peut donc conclure à la formation de bulles de tailles similaires pour l'hélium et le xénon implantés en concentrations comparables au sein de SiC amorphe. Comme pour TiC, aucun relâchement en hélium n'est mesuré avec une fluence expérimentale proche de 10^{17} at.cm⁻².

A plus haute fluence en hélium (10^{18} at.cm⁻²), les bulles formées en profondeur ont une taille moyenne plus élevée (≈ 130 nm pour les plus grosses), signe d'une coalescence importante dans la zone de forte concentration (Fig. 77).

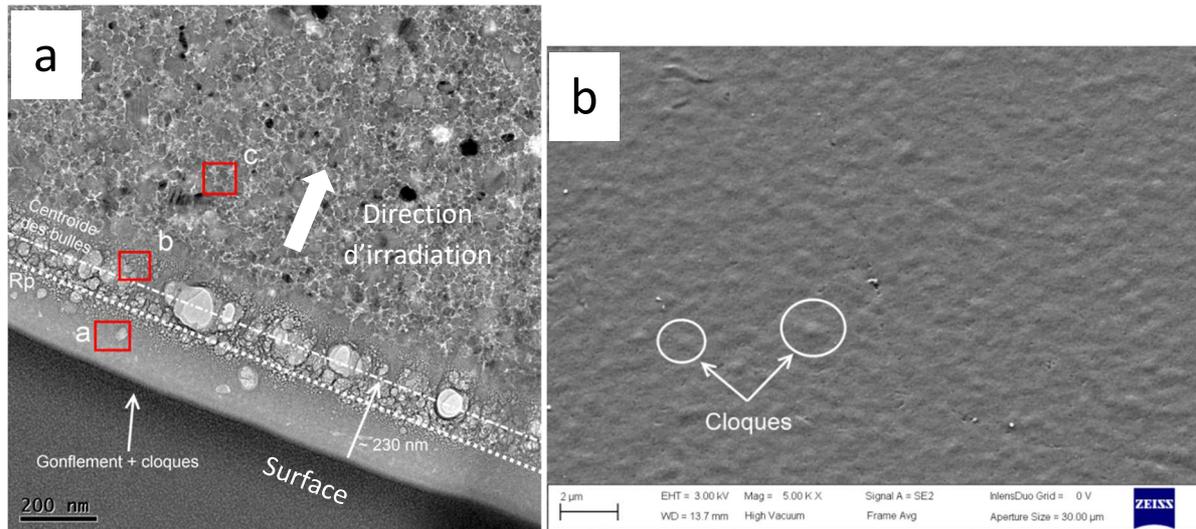
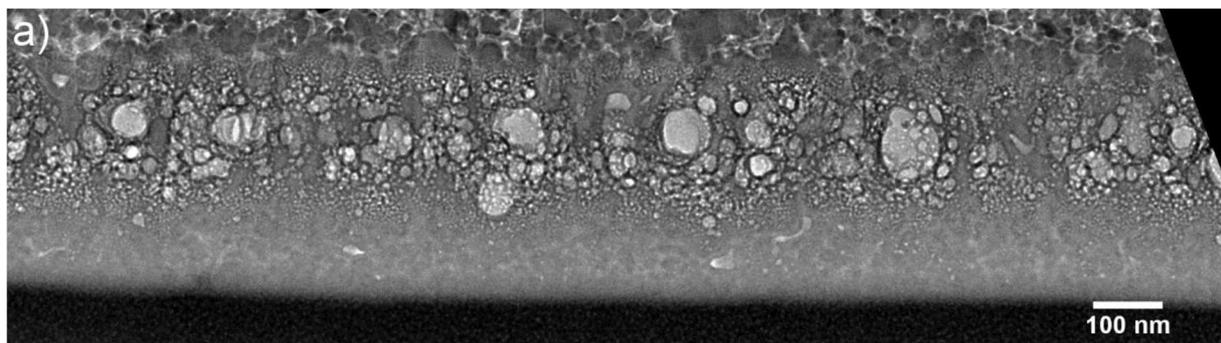


Figure 77 : a) Cliché MET obtenu sur une coupe transverse de SiC après implantation en hélium 3 de 30 keV à une fluence de 10^{18} at.cm⁻² et b) cliché MEB montrant la formation de cloques en surface. Les carrés rouges sur la figure (a) correspondent aux zones analysées en diffraction électronique (zones a et b amorphes, zone c cristalline).

Cette population de bulles a été analysée au moyen du logiciel ImageJ et le résultat de la segmentation est donné dans la figure 78.



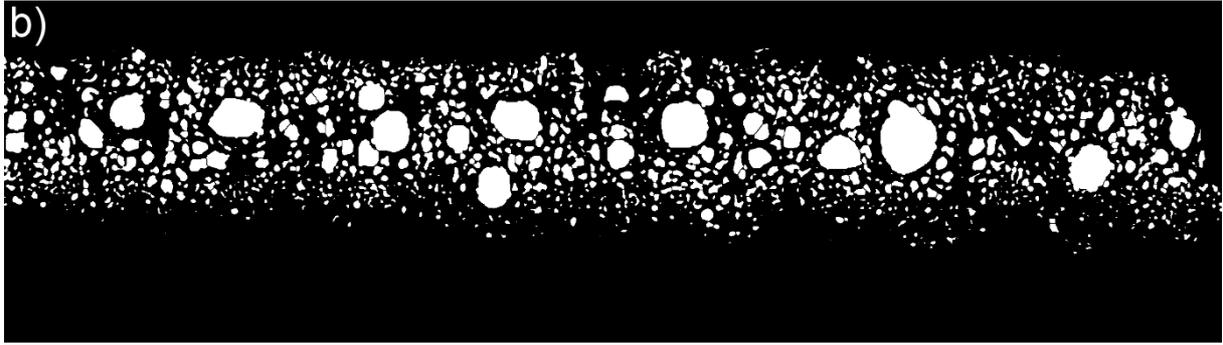
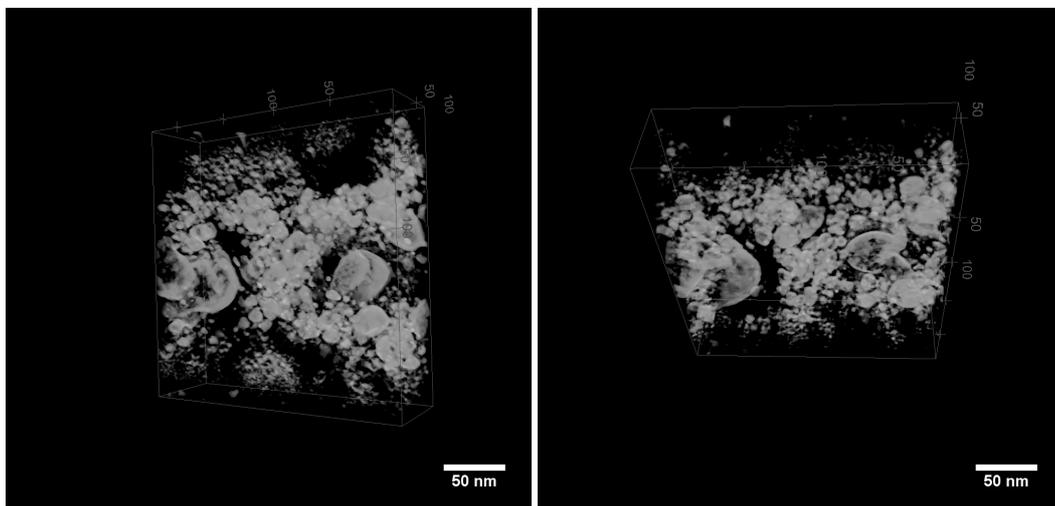


Figure 78 : a) Cliché MET en coupe transverse montrant les bulles d'hélium et b) image binaire montrant ces bulles après segmentation par le logiciel ImageJ

La mesure de la taille de bulles ainsi que de leur sphéricité est assez difficile dans ce cas en raison de la forte superposition des bulles dans l'épaisseur de la lame. La segmentation conduit à une taille moyenne de $9,2 \pm 2,5$ nm avec un écart type de 9,3 nm. Cet écart type traduit une grande variabilité de la taille des bulles ainsi que l'effet de superposition de ces bulles sur l'épaisseur de la lame. De plus, le logiciel Image J prend difficilement en compte les bulles inférieures à 1 nm. La taille moyenne des bulles est donc sûrement surestimée ici. Afin d'affiner cette analyse, une tomographie électronique a été réalisée dont certaines vues 3D sont représentées dans la figure 79.



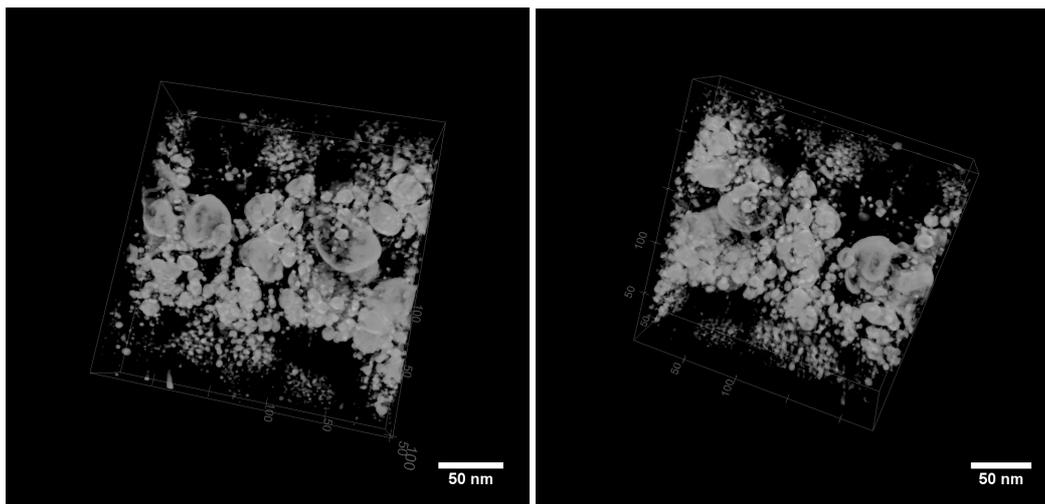


Figure 79 : Vues en 3D des bulles d'hélium obtenues par tomographie électronique dans un microscope électronique à transmission (tilt porte objet de -70 à + 70°)

Cette analyse en tomographie n'a pas permis de déterminer une taille moyenne de bulles plus précise en raison du manque de contraste qui rend difficile la segmentation. Elle apporte néanmoins la confirmation d'une forte superposition de bulles sur l'épaisseur de la lame, et conforte l'impression visuelle d'une relative sphéricité des bulles observées. A noter que la taille moyenne des bulles diminue de part et d'autre de la médiane centrée sur les bulles les plus grosses en lien avec la variation de concentration locale en hélium.

Ces bulles sont responsables de la formation de cloques en surface du matériau dont la taille avoisine le micromètre (Fig. 77b). Aucune fissuration du matériau n'est observée, ce dernier étant rendu relativement déformable par l'amorphisation. Tout comme pour TiC, un relâchement important en hélium est à souligner à cette fluence, qui avoisine les 65 %. Finalement une fluence de saturation d'environ $3,64 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻² correspondant à une concentration de 15 % at. a pu être mesurée (vs $2,15 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻² pour TiC). La meilleure rétention de SiC vis-à-vis de l'hélium s'explique en partie du fait de la porosité ouverte relativement importante dans le cas de la céramique TiC étudiée ici. Le mécanisme à l'origine de l'évacuation de l'hélium pose question dans le cas de SiC puisqu'aucune fissuration ou exutoire privilégié vers la surface n'a pu être mis en évidence. Les cloques sont en majorité fermées et les bulles sont à une distance d'environ 230 nm de la surface. Le processus expliquant ce « vidage » des bulles localisées à cette profondeur reste à élucider puisque très peu de bulles ont été observées dans les 150 premiers nanomètres sous la surface. Une diffusion atomique qui suppose un effet de re-dissolution de l'hélium semble nécessaire. Nous reviendrons sur cet aspect un peu plus loin au moment d'évoquer les traitements thermiques post-implantation.

L'irradiation en hélium génère une oxydation conséquente à la fluence de 10^{18} at.cm⁻², mais cette oxydation reste moins spectaculaire que ce qui est observé en xénon à une fluence de 10^{17} at.cm⁻². Comme détaillé précédemment, l'oxydation de SiC sous irradiation xénon est massive en raison des modifications structurales (amorphisation) que génèrent les particules incidentes (≈ 400 dpa). Or les ions hélium conduisent à un taux de dpa moindre vis-à-vis du xénon à dose comparable (voir tableau 2). Les taux correspondant à chacune des fluences mises en œuvre sont rappelés dans le tableau 3, ainsi que la fluence d'oxygène mesurée après irradiation par réaction nucléaire (α , 7,5 MeV).

Fluence	Dpa _{max} *	Fluence d'oxygène mesurée	Intensité du faisceau	Se/Sn *
$\Phi_1^{\text{He}} = 5.10^{15}$ at.cm ⁻²	0,2	$< 3,40.10^{14}$ at.cm ⁻²	0,25 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	44
$\Phi_2^{\text{He}} = 1.10^{17}$ at.cm ⁻²	4	$1,89.10^{17}$ at.cm ⁻²	2,5 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	44
$\Phi_3^{\text{He}} = 1.10^{18}$ at.cm ⁻²	40	$2,97.10^{17}$ at.cm ⁻²	5 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	44
$\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15}$ at.cm ⁻²	19	$1,17.10^{17}$ at.cm ⁻²	0,27 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	0,75
$\Phi_2^{\text{Xe}} = 1.10^{17}$ at.cm ⁻²	390	$2,05.10^{18}$ at.cm ⁻²	2,54 $\mu\text{A.cm}^{-2}$	0,75

*Données calculées par SRIM2013

Tableau 3 : Résumé des paramètres d'irradiation de SiC et de la teneur mesurée en oxygène pour chaque fluence d'irradiation en hélium 3 et en xénon 129

On constate la tendance suivante : pour une espèce donnée, la teneur en oxygène augmente avec la fluence et le taux de dpa. Néanmoins la teneur en oxygène n'est pas forcément proportionnelle au taux de dpa si l'on compare deux espèces différentes comme l'indique la comparaison entre Φ_2^{He} et Φ_1^{Xe} . Le taux de dpa n'est donc pas le seul paramètre à prendre en compte pour expliquer l'oxydation sous irradiation. Un plus grand nombre de fluences et d'espèces implantées sont nécessaires pour confirmer cette tendance et pour mieux comprendre ce phénomène. Parmi les piste d'explications, on peut citer la présence de l'espèce elle-même au sein du réseau hôte qui peut modifier ses propriétés vis à vis de l'oxydation et aussi peut-être influencer sur les capacités du réseau à s'auto-guérir sous irradiation.

II-5-2-3 Comportement de He et Xe à haute température

Comme indiqué précédemment, des traitements thermiques ont été réalisés sur TiC et SiC après implantation d'hélium et de xénon à haute fluence et température ambiante. Ces traitements sous vide secondaire ont été réalisés à des températures comprises entre 400 et 1000°C (durée 2h). Les conséquences de ces recuits en termes de relâchements sont résumées dans le tableau 4.

	$\Phi_1 = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	$\Phi_2 = 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$\Phi_3 = 10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$
SiC Xe 1000°C	≈ 0 %	≈ 75 %	/
SiC He 400°C	/	≈ 55 %	≈ 45 %
TiC Xe 1000 °C	≈ 0 %	≈ 22 %	/
TiC He 400 °C	≈ 24 %	≈ 20 %	≈ 43 %

Tableau 4 : Résumé des relâchements en hélium et en xénon mesurés après traitement thermique

Ce tableau est incomplet car certaines expériences sont toujours en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit. L'interprétation de ces valeurs est rendue complexe car plusieurs paramètres peuvent influencer sur le relâchement de l'espèce, comme par exemple l'oxydation. On peut néanmoins déduire de ces valeurs que l'hélium est plus facilement relâché que le xénon par les deux céramiques à haute température. Le relâchement du xénon repose essentiellement sur la création d'exutoires : fissures, porosité ouverte pour TiC ou bien arrachements de matière pour SiC. Cette espèce étant très peu mobile à l'échelle atomique, la formation de bulles est équivalente à un piégeage de l'espèce. C'est alors la pression exercée par le gaz sur le matériau qui va provoquer son relâchement en lien avec les propriétés mécaniques de la matrice hôte.

La situation est différente dans le cas de l'hélium qui a également tendance à former des bulles en profondeur mais dont la mobilité atomique est certainement supérieure à celle du xénon. Il semblerait que les bulles de gaz formées au niveau du R_p dans SiC (cas de Φ_3 par exemple) se vident sans qu'aucun exutoire apparent ne soit identifié au sein de la zone irradiée amorphe (pas de fissures, ni de joints de grains). Cela pose la question de la perméation de ce gaz au travers de la couche de matière située entre la surface et la population de bulles. Le mécanisme mis en jeu n'est pas compris, il pourrait s'agir d'une redissolution des atomes d'hélium rendue possible par le faible rayon atomique de l'espèce par exemple. Dans le cas de TiC, le relâchement d'hélium pourrait être également favorisée par l'accumulation de ce gaz aux joints de grains. Comme cela a été observé, l'amoncellement de cavités le long des joints de grain peut s'étendre en dehors de la zone concernée par la présence de bulles, et ainsi atteindre la surface (Fig. 73). Tous ces raisonnements sont à confirmer avec un plus grand nombre de données (travail en cours).

Résumé de la partie II-5 : Le comportement des gaz He, Ar et Xe a été étudié à température ambiante au sein des céramiques SiC, TiC et TiN sous forme frittée. L'approche théorique a confirmé la très faible solubilité de ces espèces au sein du réseau hôte avec des énergies d'incorporation élevées quel que soit le défaut simple considéré. Cela plaide en faveur d'une agrégation de ces espèces sous forme de bulles, ce qui a été confirmé expérimentalement. A haute fluence (10^{17} at.cm⁻²), le xénon et l'hélium implantés dans TiC conduisent à la formation de fissures en subsurface. Ces dernières sont plus étendues dans le cas du xénon et conduisent à la formation de cloques visibles en surface. L'hélium a tendance à s'accumuler aux joints de grains avec de possibles exutoires vers la surface. Dans le cas de SiC, l'hélium et le xénon forment des nanobulles, mais l'oxydation massive observées à haute fluence sous irradiation xénon ne permet pas de plus amples comparaisons entre le comportement des deux espèces. Un relâchement plus important a été mesuré dans le cas de l'hélium lors de traitements thermiques post-implantation. Cela plaide pour une plus grande mobilité de cette espèce, probablement liée à son plus faible rayon atomique. La question du mécanisme à l'origine de ce relâchement reste néanmoins ouverte.

Références Partie II

- [1] Y. Katoh, L.L. Snead, T. Cheng, C. Shih, W. D. Lewis, T. Koyanagi, T. Hinoki, C. H. Henager Jr, M. Ferraris, J. Nucl. Mater. 448 (2014) 497-511
- [2] Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R. J. Shnavski, A. Hasegawa, L. L. Snead, J. Nucl. Mater. 448 (2014) 448-476
- [3] D. Guo, H. Zang, P. Zhang, J. Xi, T. Li, L. Ma, C. He, J. Nucl. Mater. 455 (2014) 229-233
- [4] T. Yano, Y. Futamura, S. Yamazaki, T. Sawabe, K. Yoshida, J. Nucl. Mater. 442 (2013) S399-S403
- [5] C.H. Chen, Y. Zhang, E. Fu, Y. Wang, M.L. Crespillo, C. Liu, S. Shannon, W.J. Weber, J. Nucl. Mater. 453 (2014) 280-286
- [6] A. Ivekovic, S. Novak, G. Drazic, D. Blagoeva, S. Gonzalez de Vicente, Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 1577–1589
- [7] Y. Ishikawa, S. Nagata, M. Zhao, T. Shikama, J. Nucl. Mater. 455 (2014) 512-515
- [8] B. Nhiep Nguyen, C. H. Henager Jr., J. Nucl. Mater. 440 (2013) 11-20
- [9] A. Udayakumar, M. Stalin, M.B. Abhayalakshmi, Ramya Hariharan, M. Balasubramanian, J. Nucl. Mater. 442 (2013) S384-S389
- [10] F. Linez, E. Gilibert, A. Debelle, P. Desgardin, M.-F. Barthe, J. Nucl. Mater. 436 (2013) 150-157

- [11] N. Chaâbane, M. Le Flem, M. Tanguy, S. Urvoy, C. Sandt, P. Dumas, Y. Serruys, *J. Nucl. Mater.* 439 (2013) 123-130
- [12] N. Ordas, A. Bereciartu, C. García-Rosales, A. Morono, M. Malo, E.R. Hodgson, J. Abellà, S. Colominas, L. Sedano, *Fusion Engineering and Design* 89 (2014) 1274–1279
- [13] Y. Yamamoto, T. Karasawa, Y. Murakami, S. Takemoto, D. Yonetsu, K. Noborio, S. Konishib, *Fusion Engineering and Design* 89 (2014) 1392–1396
- [14] Y. Oya, Y. Hatano, M. Hara, M. Matsuyama, K. Okuno, *J. Nucl. Mater.* 438 (2013) 22-25
- [15] T. Koyanagi, K. Ozawa, T. Hinoki, K. Shimoda, Y. Katoh, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 478-486
- [16] L. R. Li, W. Li, C. Zhang, P. Zhang, H. Fan, D. Liu, L. Vitos, J. Zhao, *J. Nucl. Mater.* 457 (2014) 36-41
- [17] L. Gemini, D. Margarone, T. Mocek, F. Neri, S. Trusso, P.M. Ossi, *Applied Surface Science* 272 (2013) 19– 24
- [18] Y. Katoh, L. L. Snead, I. Szlufarska, W.J. Weber, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012) 143–152
- [19] K. Yueh, K. A. Terrani, *Journal of Nuclear Materials* 448 (2014) 380–388
- [20] L.L. Snead, K.A. Terrani, Y. Katoh, C. Silva, K.J. Leonard, A.G. Perez-Bergquist, *Journal of Nuclear Materials* 448 (2014) 389–398
- [21] Q. Wang, C. Wang, Y. Zhang, T. Li, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 328 (2014) 42–47
- [22] T. J. Gerczak, G. Zheng, K. G. Field, T. R. Allen, *Journal of Nuclear Materials* 456 (2015) 281–286
- [23] D. D. Osterberg, J. Youngsman, R. Ubic, I. E. Reimanis, D. P. Butt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [10] (2013) 3290–3295
- [24] R. A. Coward, C. R. Winkler, W. A. Hanson, M. L. Jablonski, M. L. Taheri, *Journal of Nuclear Materials* 457 (2015) 298–303
- [25] J. H. O’Connell, J. H. Neethling, *Journal of Nuclear Materials* 456 (2015) 436–441
- [26] D. Kim, W-J. Kim, J. Y. Park, *Oxid Met* 80 (2013) 389–401, DOI 10.1007/s11085-012-9346-y
- [27] B.S. Li, Y.Y. Du, Z.G. Wang, K.F. Wei, H.P. Zhang, C.F. Yao, H.L. Chang, J.R. Sun, M.H. Cui, Y.B. Sheng, L.L. Pang, Y.B. Zhu, X. Gao, P. Luo, H.P. Zhu, J. Wang, D. Wang, *Vacuum* 113 (2015) 75-83

- [28] S. Dwaraknath, G.S. Was, *Journal of Nuclear Materials* 444 (2014) 170–174
- [29] M. Gentile, P.Xiao, T. Abram, *Journal of Nuclear Materials* 462 (2015) 100–107
- Katoh, 2012 et 2013 [1-2], Guo [3], Linez[10] chaabane [11], Zhang [18], Wang [21], Gerczack [22],
- [30] A. Ravenet, Corps d'assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps, CEA Patent FR2951312 (A1), April 2011.
- [31] J. A. Jung, S. H. Kim, S. H. Shin, I. C. Bang, J. H. Kim, *Journal of Nuclear Materials* 440 (2013) 596–605
- [32] B.S. Li Z.G. Wang, J.F. Jin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 316 (2013) 239–244
- [33] X. He, J. Song, J. Tan, B. Zhang, H. Xia, Z. He, X. Zhou, M. Zhao, X. Liu, L. Xud, S. Bai, *Journal of Nuclear Materials* 448 (2014) 1–3
- [34] Y. Meng, J. Li, C. Xu, Y. Song, X. Fu, T. Mac, C. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 307 (2013) 552–557
- [35] P. Hazdra, V. Záhlava, J. Vobecky, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 327 (2014) 124–127
- [36] K. Jin, Y. Zhang, H. Xue, Z. Zhu, W.J. Weber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 307 (2013) 65–70
- [37] A. Noviyanto, S-W. Han, H-W Yu, D-H. Yoon, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2915–2923
- [38] K. Sivaji, E. Viswanathan, S. Selvakumar, S. Sankar, D. Kanjilal, *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014) 733–738
- [39] V. P. Amarasinghe, L. Wielunski, A. Barcz, L. C. Feldman and G. K. Celler, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3 (3) P37-P42 (2014) P37
- [40] A. Barcz, M. Kozubal, R. Jakięta, J. Ratajczak, J. Dyczewski, K. Gołaszewska, T. Wojciechowski, and G. K. Celler, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 115, 223710 (2014)
- [41] J.-F. Barbot, M.-F. Beaufort, A. Declémy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 327 (2014) 59–62
- [42] G. Deokar, M. D'Angelo, D. Demaille, C. Deville Cavellin, *Thin Solid Films* 556 (2014) 195–199
- [43] J. Cabrero, F. Audubert, R. Pailler, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 313–320.

- [44] S. Gomes, L. David, J-P. Roger, G. Carlot, D. Fournier, C. Valot et M. Raynaud, *Eur. Phys. J. Special Topics* 153, 87–90 (2008)
- [45] Alat E, Motta A T, Comstock R J, et al. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 281: 133-143.
- [46] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteritics, processing and applications*, édité par Noyes Publications (1996).
- [47] *Fundamentals of Nuclear Engineering*”, Brent J. Lewis, E. Nihan Onder, Andrew A. Prudil, Wiley publications, 2017, 984 pages
- [48] D.R. Olander, *Fundamentals aspects of nuclear reactor fuel elements*, Technical Information Center, Office of Public Affairs Energy Research and Development Administration, 1976
- [49] S. Gavarini, N. Toulhoat, C. Peaucelle, J. Mende, Y.Pipon, H. Jaffrezic, *J. Nucl. Mater*, Volume 362, Issues 2–3, 31 May 2007, Pages 364-373
- [50] S. Gavarini, N. Millard, V. Garnier, M. Gherrab, J. Baillet, L. Derroncourt, C. Peaucelle, X. Jaurand, T. Douillard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 356-357 (2015) 114–128
- [51] D.K. Chatterjee, M.G. Mendiratta et H.A. Lipsitt, *J. of Mater. Sc.* 14 (1979) 2151-2156
- [52] R. Bès, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, A. Perrat-Mabilon, C. Peaucelle, T. Douillard, *J. Nucl. Mater.* 427 (2012) 415–417
- [53] J.H. Evans and A. Van Veen, *J. of Nucl. Mater.* 233-237 (1996) 1179-1183
- [54] J.H. Evans, *J. of Nucl. Mater.* 225 (1995) 302-307
- [55] J.H. Evans, *J. of Nucl. Mater.* 238 (1996) 175-182
- [56] R. Bès, C. Gaillard, N. Millard-Pinard, S. Gavarini, P. Martin, S. Cardinal, C. Esnouf, A. Malchère, A. Perrat-Mabilon, *J. Nucl. Mater.* 434 (2013) 56-64
- [57] L. Hultmann, *Vacuum* 57 (2000) 1-30 2000
- [58] L.E. Toth, *Book : Transition Metal Carbides and Nitrides, Chemical Engineering – Materials Science*, University of Minnesota, Academic Press, New-york and London.
- [59] G. Velisa, A. Debelle, L. Thomé, S. Mylonas, L. Vincent, A. Boulle, J. Jagielski, D. Pantelica, *J. of Nucl. Mater.* 451 (2014) 14–23
- [60] Thèse de Joffrey Baillet, soutenue le 29 novembre 2016 à l’UCBL 1, Titre : “Comportement du xénon et de l'hélium dans le carbure de silicium : applications au domaine de l'énergie nucléaire (fission et fusion) », lien : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01484791>

[61] M. Gherrab, V. Garnier, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 41 (2013) 590-596

[62] S. Muto, H. Sugiyama, T. Kimura, T. Tanabe, T. Maruyama, *Nucl. Instr. Methods B*, 218 (2004) 117–122

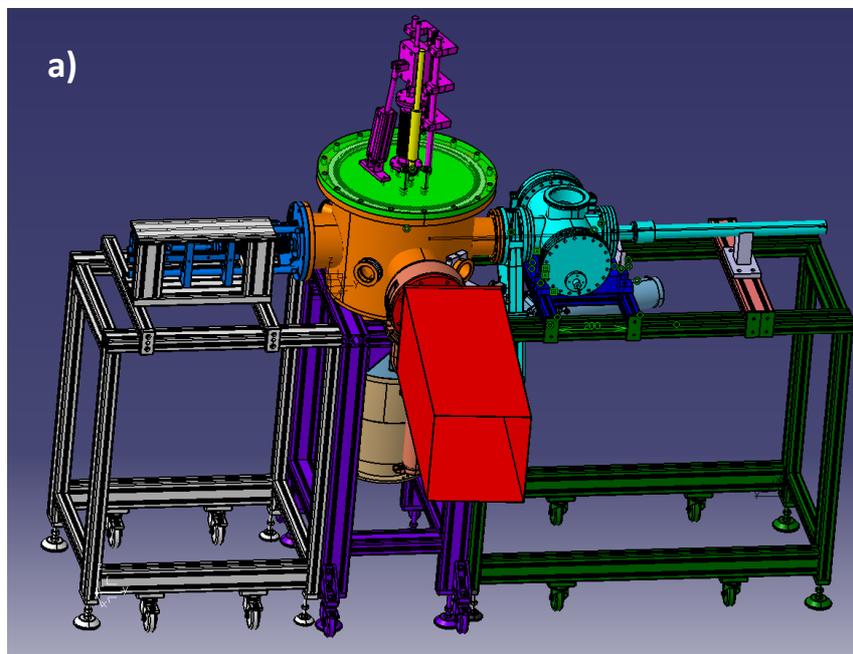
[63] V. Kh. Alimov, R. Kh. Zalavutdinov, A. E. Gorodetsky, A. P. Zakharov, *Journal of Nuclear Materials*, 231 (1996) 69

Partie III : Perspectives (2017-...)

Dans cette partie sont exposés les points parfois évoqués dans les parties précédentes et pouvant faire l'objet d'études complémentaires. Il s'agit ici de proposer des pistes pour espérer répondre avec plus de précision à certains aspects mal compris comme l'oxydation des céramiques sous irradiation, le rôle de la nature du gaz rare sur son comportement au sein des matériaux, l'impact d'une interface ou d'une nano-structuration de la céramique sur le relâchement ou la mobilité de l'espèce implantée.

III-1 Développement technologique requis (et en cours)

Parmi les upgrades qui seront requis pour répondre aux questions posées ci-après se trouvent certains systèmes associés aux accélérateurs de particules de l'IPNL. En particulier, la réalisation d'implantations ioniques à des températures de l'ordre de 1000°C, voire plus, serait intéressante pour se rapprocher encore des conditions subies par les matériaux dans les réacteurs nucléaires du futur. Actuellement, l'implanteur d'isotopes ne permet pas d'atteindre de telles températures sous faisceau (500°C maximum). Une refonte complète de la chambre d'implantation est en cours, qui a nécessité des interactions avec le service faisceau d'ions pour adapter au mieux l'outil aux besoins de ce type d'études. La nouvelle mouture de la chambre dont un plan est présenté dans la figure 80 représentera une vraie plus-value par rapport à l'ancienne version.



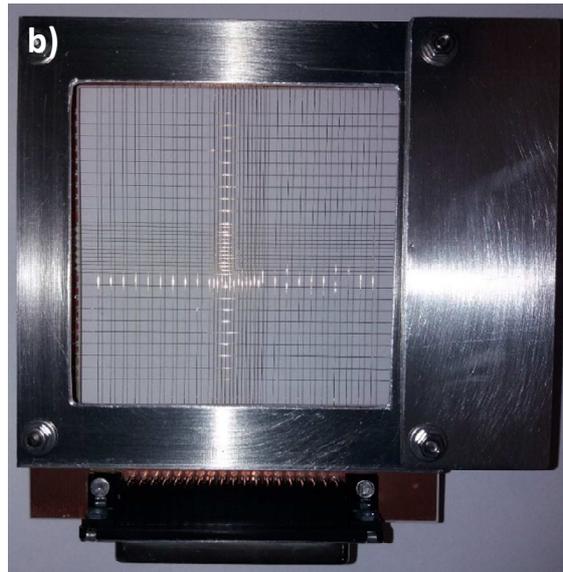


Figure 80 : a) Schéma de la future chambre d'implantation de l'IPNL et b) photo de la chambre à fil pour le contrôle d'homogénéité du balayage faisceau (conception Service Faisceau d'ions de l'IPNL – A. Duranty et C. Peaucelle).

Le système de chauffage intégré dans cette chambre permettra d'atteindre des températures supérieures à 1000°C et l'homogénéité de la fluence d'implantation sera améliorée par l'utilisation d'une chambre à fil (Fig. 80b). La présence d'un doigt froid permettra également de réaliser des implantations à basse température, en se prémunissant des effets d'échauffement du matériau sous faisceau. L'évaluation de la température de la surface irradiée (face au faisceau) sera rendue possible par l'installation d'un pyromètre bi-chromatique. Le cahier des charges de cet upgrade a été établi en interaction forte entre les chercheurs et les ingénieurs du Service Faisceau d'Ions de l'IPNL.

III-2 Aspect oxydation sous irradiation

Les études menées jusqu'à présent ont permis de répondre à bon nombre de questions concernant le comportement des céramiques sous irradiation, mais comme bien souvent elles ont également conduit à de nouvelles questions. Parmi les aspects mal compris se trouve celui de l'oxydation des céramiques sous irradiation et du lien possible entre degré d'endommagement et captation d'oxygène par la surface du matériau. Ce phénomène est d'importance dans le cadre d'une utilisation des céramiques en réacteur nucléaire puisque l'environnement direct de ces matériaux contiendra des traces d'oxygène. L'oxydation est de nature à modifier les propriétés des matériaux et il convient de bien comprendre les mécanismes mis en jeu ainsi que les paramètres clés à l'origine de ce processus. Dans le cas du carbure de silicium, une oxydation massive a été observée sous irradiation à température ambiante et à haute fluence (voir partie II-5-2-2). Cette oxydation influence grandement la

distribution du gaz rare implanté entre la phase oxyde (SiO_2 amorphe) et les îlots résiduels de SiC amorphes. La coalescence des bulles de xénon au sein de l'oxyde conduisent à un gonflement de cette phase et à une déformation spectaculaire de la surface (Fig. 62). Afin de mieux comprendre ce phénomène, il apparaît nécessaire de procéder à une étude comparative complète en faisant varier la fluence d'irradiation, la nature de l'espèce irradiante et la température d'irradiation.

Concernant la fluence d'irradiation, nous disposons à l'IPNL d'un implantateur d'isotope qui sera bientôt doté d'un upgrade permettant un contrôle très fin de cette dernière tout en permettant une meilleure homogénéité de balayage. La gamme de fluence pourra ainsi varier de 10^{14} à 10^{18} at.cm⁻² avec une grande précision. Néanmoins, en dessous de 10^{15} at.cm⁻², le dosage de l'espèce par les techniques par faisceau d'ions mises en œuvre à l'IPNL peut s'avérer délicat. Une série d'expériences impliquant 6 à 7 fluences comprises entre 10^{15} et 10^{18} devra permettre un suivi assez fin des phénomènes mis en jeu. En particulier la quantité de défauts générés au sein du matériau (dpa typiquement) est supposément corrélée au taux d'oxygène capté par le matériau. L'utilisation de plusieurs fluences permettra de déterminer des tendances plus précises. Dans le cas du xénon implanté à 800 keV ou de l'hélium implanté à 30 keV, cela correspond à des concentrations au R_p comprises entre 0,03 % at. et une concentration extrême toute théorique de 50 % at. propice à la formation de bulles et/ou de fissures.

Comme vu précédemment, la nature de l'espèce irradiante peut également influencer sur le phénomène d'oxydation sous irradiation. Il peut s'agir soit d'un rôle joué par l'espèce elle-même une fois implantée notamment à haute fluence, soit de la nature des dégâts générés par cette espèce lors de son implantation. Concernant le premier point, l'utilisation de silicium et de carbone comme particule irradiante (typiquement implantés dans SiC) permettrait de générer des dégâts comparables aux gaz rares sans pour autant conclure à la formation de bulles dans le matériau. Concernant le second aspect, la mise en œuvre de particules de haute énergie sur de grands accélérateurs (GANIL) permettrait par exemple de maximiser la perte d'énergie électronique et d'étudier plus avant l'influence du ratio S_n/S_e sur le phénomène d'oxydation.

La température d'irradiation est un paramètre clé à étudier et l'upgrade prévu pour l'implantateur d'isotope de l'IPNL devra permettre à l'avenir de conduire des expériences d'irradiation avec un contrôle de la température sur une gamme allant de l'ambiante à 1000°C au moins. Le cahier des charges de cet upgrade inclus un système de refroidissement in situ des échantillons à la température de l'azote liquide (doigt froid). Cela permettra de figer les défauts d'irradiation générés par les particules incidentes et de limiter les effets de recombinaison. Ces implantations à très basse température pourront être comparées à des implantations réalisées à l'ambiante et à haute température. On peut donc tout à fait envisager une série d'expérience à particule et fluence fixes sur une gamme de température allant de -196 à 1000 °C, avec un pas de 200°C typiquement. L'idée est ici de mettre en

évidence plus précisément des corrélations entre oxydation, température et quantité de défauts générés. Ces expériences devront être menées en parallèles de traitements thermiques hors irradiation dans le cas de la céramique SiC, toujours dans l'idée de décorrélérer les effets liés à la température de ceux liés à l'irradiation. Le comportement général à l'oxydation de SiC hors irradiation est assez bien renseigné dans la littérature, mais des variations de cinétique et de mécanisme pourraient intervenir en fonction de la microstructure (poly- ou mono-cristal). Les effets de cette oxydation sur le relâchement d'une espèce préalablement implantée (He, Ar ou Xe) mérite également que l'on s'y attarde à titre de comparaison avec les céramiques TiC et TiN (Partie II-4-2-1).

III-3 Comparaisons entre gaz rares

Un autre aspect qui sera étudié dans un avenir proche concerne le rôle joué par le rayon atomique du gaz rare introduit dans les céramiques nucléaires (Fig. 81). Cet aspect revêt un caractère relativement fondamental et nécessite à l'idéal l'implantation de plusieurs gaz rares (He, Ne, Ar, Kr et Xe) dans des conditions similaires afin d'en étudier le comportement.

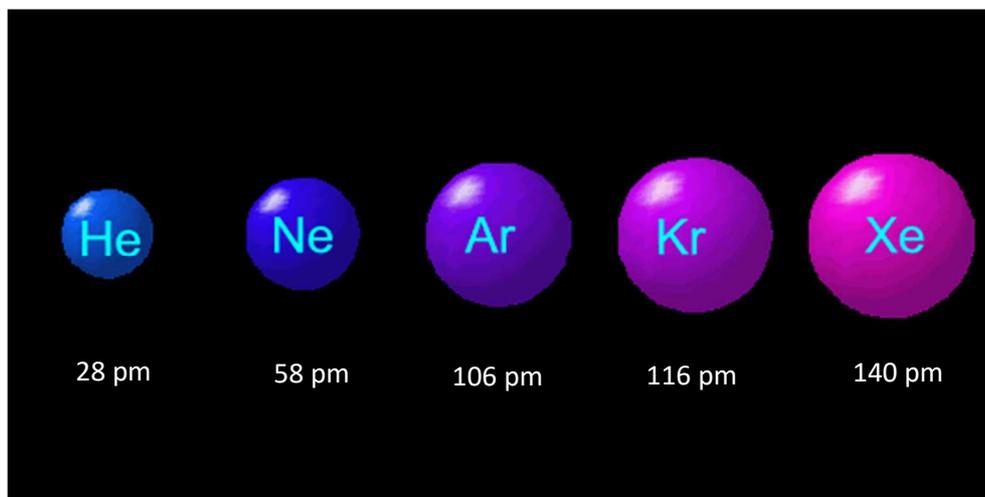


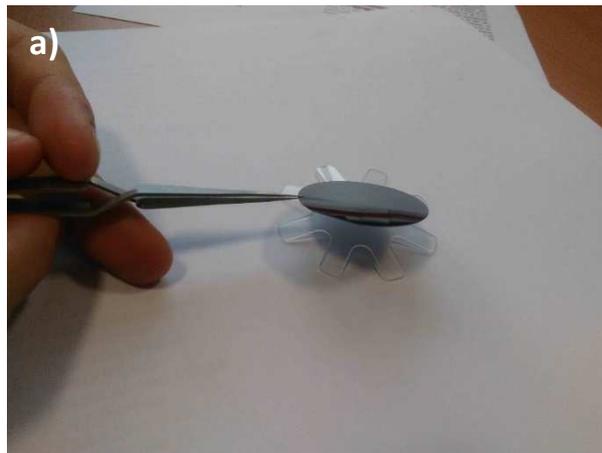
Figure 81 : Illustration et valeurs des rayons de covalence des gaz rares He, Ne, Ar, Kr et Xe.

Il a été constaté précédemment un relâchement d'hélium à haute température après implantation dans SiC, et ce, malgré la faible mobilité des bulles formées en subsurface (Partie II-6-2-2). L'hypothèse d'une relative perméation de cette espèce au travers de la couche du matériau rendu amorphe en surface par l'irradiation a été avancée. Le faible rayon atomique de l'hélium pourrait ainsi favoriser sa re-dissolution à haute température. Ce phénomène ne semble pas se produire pour les gaz rares de Z plus élevés (Ar et Xe). De ce point de vue, le cas du néon serait intéressant à étudier puisque cette espèce présente un rayon atomique intermédiaire. Bien que non produit en réacteur, cette espèce pourrait ainsi permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, l'idée étant ici de dégager des tendances avec une étude expérimentale comparative, à l'image de ce qui a été fait théoriquement par calcul

ab initio (voir partie II-6-1). Inclure l'hydrogène (ou le deutérium) dans cette étude comparative serait également pertinent, sur le plan fondamental en comparaison des précédents gaz rares (formation et comportement des bulles de H₂), mais aussi en vue de l'application fusion nucléaire (simulation du comportement du tritium dans SiC).

III-4 Synthèse de couches minces par CVD

L'une des perspectives concerne la céramique SiC qui sera synthétisée sous la forme de dépôts CVD. Le travail sur des dépôts présente un certain nombre d'avantages qui sont détaillés plus bas. Cela permet également de se rapprocher de la forme sous laquelle ces céramiques seront potentiellement utilisées dans plusieurs concepts de réacteurs du futur (voir annexe 1). Une collaboration avec le laboratoire LMI (UCBL/CNRS) a été mis en place en 2016 et doit conduire à la synthèse de plusieurs dépôts à microstructure contrôlée. Il est ainsi prévu d'obtenir des couches minces mono- et poly- cristallines. De 1ers clichés ont été obtenus sur ces deux microstructures (Fig. 82).



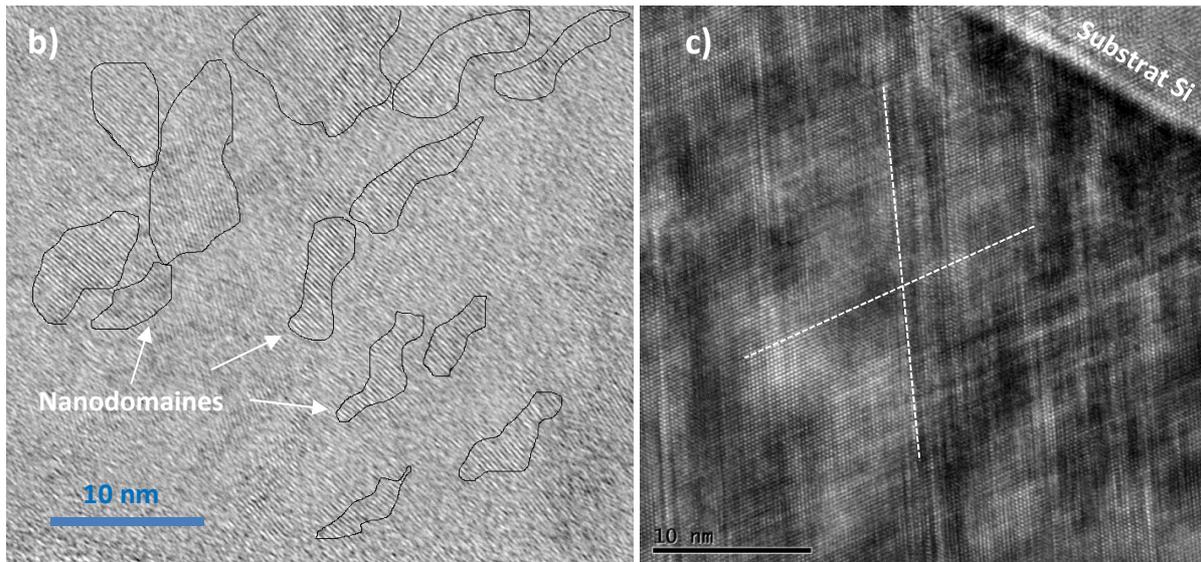


Figure 82 : a) Photo du wafer Si + dépôt CVD SiC, b) cliché MET du dépôt polycristallin et c) du dépôt monocristallin.

Les dépôts de β -SiC sont typiquement réalisés sur des wafers de silicium, mais la nature du substrat peut varier. Le polycristal de SiC présente des nanodomains (≈ 10 nm) que l'on peut observer sur le cliché MET en haute résolution de la figure 82b. L'orientation régulière des rangées atomiques (selon l'axe des traits pointillés blancs) dans le cas du dépôt monocristallin est visible sur la Figure 82c. Le travail qui sera mené sur ces dépôts permettra de mettre l'accent sur trois aspects détaillés ci-après.

→ La comparaison polycristal (nanograins) vs monocristal :

L'impact d'une nanostructuration (présence de nanograins) sur les propriétés de la céramique frittée TiC a été abordé dans la partie II-3-3. Malheureusement, il n'a pas été possible de synthétiser par frittage une céramique TiC qui soit à la fois dense et dont la taille de grains moyenne soit inférieure à 100 nm. La présence de porosité ouverte influe fortement sur le comportement des espèces implantées et sur l'oxydation, ce qui biaise les interprétations et les comparaisons avec des céramiques à tailles de grains plus importantes (généralement plus denses). La technique CVD présente l'avantage de permettre l'obtention de couches minces d'une grande pureté, à microstructure contrôlée et sans porosité. Parmi les résultats attendus de la comparaison entre poly- et mono-cristal, le rôle joué par les joints de grains sur la distribution et le relâchement des espèces implantées sera un aspect central. La capacité d'auto-guérison sous irradiation du réseau cristallin selon la microstructure sera également un sujet d'étude.

→ Le rôle de l'interface dépôt/substrat

Les dépôts réalisés par CVD seront déposés sur un substrat Si ou SiC. Il pourra aussi s'agir d'un autre métal de façon plus marginale (voir partie III-5). La présence d'une interface à proximité de la zone implantée est susceptible de donner lieu à des effets spécifiques non observés dans le cas de monolithes frittés. La ségrégation de l'espèce implantée peut par exemple conduire à une désolidarisation du dépôt et de son substrat. L'accumulation d'espèce à l'interface donnera également des informations quant à la capacité du dépôt à jouer un rôle de barrière de diffusion vis-à-vis des gaz rares. Il sera possible en variant l'énergie de l'espèce implantée et sur l'épaisseur du dépôt de jouer sur la distance du pic de Bragg à la surface et à l'interface. Le rôle joué par ces zones sur l'évacuation des défauts d'irradiation sera intéressant à étudier.

→ L'impact d'une extrême pureté du matériau

Les frittés étudiés précédemment contiennent de fait une quantité d'oxygène non négligeable (de l'ordre de quelques %). Or cet oxygène natif pourrait jouer un rôle sur le comportement des espèces implantées et il convient de mener des études sur des matériaux les plus purs possibles afin de mieux appréhender cet aspect. La particularité de la technique utilisée ici pour synthétiser les dépôts est qu'elle permet l'obtention de SiC ultra-pur. Outre l'impact sur le comportement du gaz rare implanté, la présence d'impuretés peut également jouer un rôle vis-à-vis des défauts d'irradiation ou de l'oxydation. Le travail sur dépôts CVD permettra des comparaisons avec les résultats obtenus antérieurement sur SiC fritté.

→ L'évolution de la conductivité thermique sous irradiation à haute température

Comme indiqué dans la partie II-1-1, l'un des aspects cruciaux guidant la sélection des matériaux utilisés dans les réacteurs nucléaires (fusion ou à fission) est la conductivité thermique. Les céramiques mises en lumière dans ce manuscrit présentent toutes une conductivité thermique relativement élevée à température ambiante (voir tableau A-2-1). Il a même été montré que leur conductivité thermique avait tendance à se dégrader sous irradiation à température ambiante [44]. Aucune étude ne fait état à ma connaissance de façon précise de l'évolution de la conductivité thermique de ces céramiques sous irradiation à haute température. Or les conditions réacteur supposent un effet conjoint de l'irradiation et de la température. Les expériences réalisées sur les dépôts CVD auprès du système décrit dans la partie III-1 seront l'occasion de mesurer la variation de la conductivité thermique sous diverses conditions d'irradiation. Une collaboration avec le Laboratoire CETHIL de Lyon a été initiée en 2018 pour suivre cette propriété par thermoreflectance.

→ Effets de texturation

Il a été vu précédemment que l'orientation cristalline de chaque grain dans le cas d'échantillon polycristallins de TiC et de TiN conduisant à des propriétés particulières. L'orientation <111> s'est avérée plus résistante à l'oxydation, alors que l'orientation <100>

est plus résistante à l'exfoliation sous l'effet de la pression de gaz. Il est possible d'imposer des texturations par la technique CVD qui sera mise en œuvre dans le cas de SiC. Des dépôts orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$ seront ainsi obtenus et testés en condition d'irradiation et d'oxydation.

III-5 Application : matériaux pour la fusion nucléaire

La céramique SiC est envisagée pour une utilisation dans les réacteurs à fission mais également dans les réacteurs à fusion (annexe 1). La superposition de couches céramiques sur des composants métalliques permettrait une amélioration notable des propriétés vis-à-vis de l'irradiation et de la diffusion d'espèces comme le tritium [28]. Une partie des études qui ont été initiées avec la thèse de Luis S. Escobar fin 2016 consiste à se rapprocher d'un matériau représentatif de ce qui pourrait être utilisé dans les futurs réacteurs à fusion (à partir du concept DEMO). L'idée est donc ici de revêtir un substrat de tungstène (matériau face au plasma dans WEST) avec une couche de SiC puis de faire subir à ce système des irradiations en deutérium (simulant le tritium) et/ou en hélium (produit en grande quantité dans les réacteurs à fusion) à haute fluence et à haute température. Le comportement de ce système sera étudié avec un focus particulier sur le comportement de l'interface dont la cohésion devra être préservée. On peut imaginer l'étape suivante qui serait de réaliser un « sandwich » W/SiC/W, assemblage potentiellement intéressant face au plasma de même que d'autres alliages d'intérêt (Fig. 83).

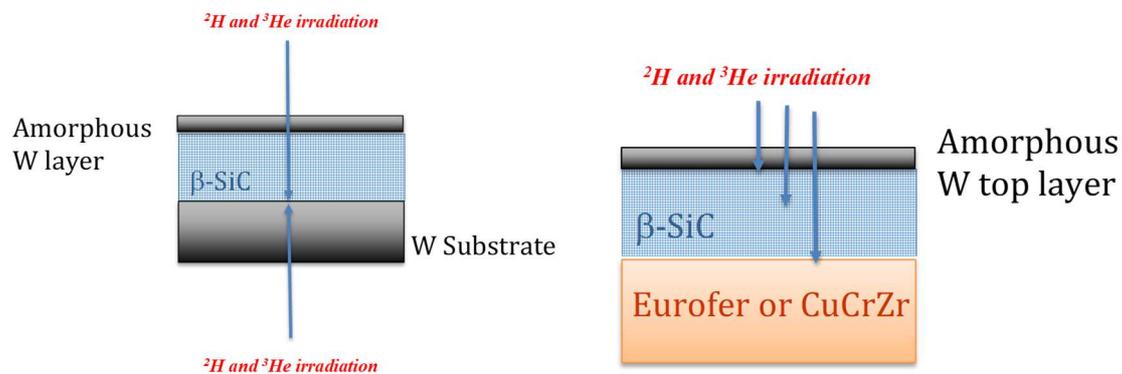


Figure 83 : Schéma de principe d'une superposition de couches impliquant la céramique SiC en vue d'une application matériau possible dans les réacteurs à fusion (horizon DEMO).

Conclusions et perspectives générales

Aspects scientifiques

Comme indiqué en introduction, un certain nombre de réponses ont été apportées par les études décrites dans ce manuscrit. Néanmoins certaines expériences ont conduit à de nouvelles questions parmi lesquelles se trouve celle de l'oxydation sous irradiation à température ambiante des céramiques nucléaires. En particulier, l'oxydation de SiC sous irradiation reste mal comprise et peu évoquée dans la littérature. L'hypothèse d'un lien entre amorphisation du matériau et captation d'oxygène a été évoquée mais elle mérite plus d'expériences afin d'être vérifiée. Le rôle de la porosité et du taux initial d'oxygène sur ce processus restent également à éclaircir. Ainsi la suite de ces recherches concernera notamment l'étude de ce phénomène au travers d'irradiation dans des conditions de température variées. La température d'amorphisation de SiC étant proche de 300°C, il sera intéressant de mener des implantations autour de cette température et à diverses fluences afin de confirmer qu'au-dessus de 300°C et en l'absence d'amorphisation l'oxydation du matériau est notablement réduite. En parallèle, des traitements thermiques hors irradiation seront nécessaires afin de découpler les effets liés aux dommages d'irradiation et de ceux liés à la température.

Ces expériences complémentaires permettront également de s'intéresser au comportement des espèces implantées elles-mêmes au sein du matériau. En effet, la mobilité des gaz rares est très dépendante du degré d'ordre régnant dans le réseau hôte. Ces derniers sont-ils plus ou moins relâchés selon le degré de désordre ? La préservation d'une structure cristalline et des joints de grains durant l'irradiation à haute température conduit-elle à une rétention moindre de la part de SiC ? L'application de traitements thermiques durant l'implantation ou postérieurement permettra aussi de mieux comprendre le mécanisme de relâchement d'un élément comme l'hélium dont on a vu précédemment qu'il était relâché sans qu'aucune mobilité des bulles formées en sub-surface ne soit détectée.

Un autre axe qui reste à étudier plus avant concerne l'impact d'une nanostructuration sur le comportement de la céramique vis à vis de l'irradiation, mais aussi sur le comportement de l'espèce implantée elle-même. Sur ce point, l'apport de la technique CVD est précieux puisque ce mode de synthèse autorise un contrôle accru de la microstructure par rapport au frittage flash dont on a vu qu'il permettait difficilement d'obtenir une taille de grains réellement nanométrique (< 100nm) et homogène. Il est ainsi envisageable de comparer le comportement de couches minces polycristallines à taille de grain nanométrique (≈ 10 nm) avec celui de couches minces monocristallines. La question de l'impact d'une forte densité de joints de grains sur la résistance à l'irradiation du matériau et sur ses propriétés de rétention vis-à-vis des gaz rares devrait trouver quelques éléments de réponse. Un autre avantage de la technique CVD couramment utilisée pour des applications électroniques est qu'elle permet l'obtention de dépôt à très faible teneur en impuretés, notamment en

oxygène. Ce paramètre était difficile à contrôler par frittage flash et les synthèses conduisent à un taux relativement incompressible d'oxygène de quelques pourcents, lui-même lié à l'utilisation de nanopoudres déjà oxydées initialement. Il sera intéressant de comparer les résultats obtenus sur ces couches minces avec ceux obtenus sur frittés dans des conditions d'irradiation similaires. Le travail récemment engagé sur les revêtements céramiques entre en résonance avec l'élan observé ces dernières années autour de l'amélioration des conditions de sûreté au sein des réacteurs nucléaires actuels et du futur. Parmi les solutions envisagées à l'échelle internationale pour limiter au maximum les conséquences d'un accident de type « Fukushima » se trouve en effet la possibilité de revêtir certaines pièces métalliques d'une couche mince de céramique réfractaire pour les rendre plus résistantes à l'oxydation, à l'irradiation et aux hautes températures. En ce sens, une orientation de ces recherches en direction des couches minces de SiC revêt un caractère sociétal important. Plusieurs résultats obtenus sur les frittés indiquent que certaines orientations cristallines peuvent présenter des propriétés améliorées par rapport à d'autres, du fait d'un l'empilement atomique différent. On peut donc imaginer l'intérêt de maîtriser la texturation de ces dépôts afin d'augmenter encore la résistance des matériaux en situation d'accident de type LOCA.

Aspects politiques et stratégiques

Je ne peux terminer ce manuscrit sans prendre un peu de recul sur ma carrière et sans évoquer des aspects politiques et stratégiques qui font aussi partie de la Recherche. L'un des fils conducteurs de ma carrière depuis ma thèse de doctorat est l'utilisation des faisceaux d'ions. Que ce soit à des fins d'irradiation ou d'analyse, ces outils puissants m'ont permis de tester et de caractériser les différents matériaux nucléaires sur lesquels j'ai porté mon attention. Cette spécialisation de ma part s'est très vite élargie à d'autres techniques, principalement la microscopie électronique qui permet une analyse très complémentaire des techniques IBA. Depuis 2011, je suis Directeur élu d'une plateforme multi-disciplinaire de microscopie (CT μ - UCBL). Cette fonction de direction est tout à fait passionnante puisqu'elle me permet une certaine ouverture à l'ensemble des domaines concernés par la microscopie électronique (de la biologie aux matériaux durs en passant par les polymères). Outre de satisfaire mon goût pour la prise de responsabilité, cette fonction a élargi mon champ de vision en me fournissant un point de vue privilégié sur les différents domaines de recherche mettant en œuvre la microscopie électronique. Cela a été pour moi l'occasion de gérer un service composé de 6 personnes. Le mode de fonctionnement du CT μ est tout à fait original à l'Université et repose sur un modèle économique rigoureux, une multi-disciplinarité affirmée (et défendue) et une obligation de provisionner les salaires de certains personnels via une offre de service adaptée aux besoins des utilisateurs qu'ils soient académiques ou industriels. Cette position au sein d'une des plus grosses plateformes de l'UCBL a renforcé mes convictions quant au rôle important que jouent ces dernières dans le paysage académique. J'ai ainsi été à l'initiative du portail MEANS (Moyens d'Expérimentation et d'ANalySe) que je coordonne

depuis 2015 et qui a pour but d'inciter à la mutualisation des ressources technologiques, et de faciliter l'orientation des académiques et des industriels au sein de l'Université. Par cette initiative j'ai le sentiment de servir l'intérêt général, mais aussi mon intérêt plus personnel puisqu'en tant que chercheur je suis bien sûr intéressé par une identification rapide et efficace d'interlocuteurs spécialistes des techniques complémentaires à celles que je mets en œuvre usuellement. Une analyse de l'évolution de mes sujets d'étude et du fonctionnement de la recherche m'amène à penser qu'une tendance naturelle nous conduit vers des thèmes plus appliqués à des problématiques industrielles. J'entends m'adapter à cette tendance tout en continuant à consacrer une partie de mon temps à des aspects plus fondamentaux auxquels je tiens en tant qu'académique. Cet équilibre me paraît important à conserver afin de maintenir une forme de leadership intellectuel. En termes d'évolutions thématiques, je travaille depuis des années sur les matériaux du nucléaire mais je n'exclus pas d'élargir mon champ de recherche à d'autres domaines. La problématique des matériaux pour les énergies nouvelles est un thème qui attire mon attention étant donné son caractère sociétal important. Je souhaite également continuer le zoom entrepris depuis plusieurs années vers des échelles nanométriques, qu'il s'agisse de la synthèse de matériaux nanostructurés ou de l'analyse toujours plus fine rendue possible par l'évolution des technologies. On ne sait pas à priori jusqu'où cette miniaturisation générale nous conduira et c'est justement cela que je trouve stimulant.

Annexe 1 : De l'usage des céramiques réfractaires dans le domaine du nucléaire

➤ Amélioration de la sûreté dans les réacteurs REP

Suite à Fukushima plusieurs pays ont décidé d'axer leurs recherches sur l'amélioration de la sûreté en cas d'accident de perte de liquide de refroidissement (LOCA). Rappelons que le sur-accident à Fukushima est lié à l'oxydation des gaines par la vapeur d'eau qui a conduit à la production d'hydrogène et aux explosions qui ont suivi le Tsunami. Parmi les solutions envisagées se trouve le revêtement des alliages existants par une couche ou plusieurs couches externe protectrices. Chaque pays propose des pistes concernant les matériaux à utiliser. Les américains travaillent par exemple sur la céramique TiN et TiAlCN [1], mais une couche de chrome pourrait aussi présenter certains avantages [2]. Une autre option serait le remplacement des gaines en alliage de zirconium par un assemblage comportant une céramique SiC [3]. Ces gaines de type multi-couches sont aussi envisagées pour certains concepts de Génération IV (voir plus loin). Les céramiques carbures ou nitrures (SiC, TiC, TiN, ZrC, etc...) présentent des vitesses d'oxydation généralement deux à trois fois inférieures à celles des alliages de zirconium utilisés en réacteur. Ces derniers présentent un régime d'oxydation rapide au-dessus de 1000°C, ce qui est particulièrement problématique en cas d'accidents LOCA durant lesquels la température de l'assemblage combustible peut dépasser largement les 1500°C.

A titre d'illustration, on peut citer deux concepts de gaines particulièrement avancés : le concept Sandwich en France et le concept américain Triplex. Dans les deux cas, la gaine est composée de plusieurs couches de matériaux réfractaires.

Le concept de gaines Sandwich a été développé par le CEA [4]. Ces gaines comprennent un liner en métal réfractaire de 50 à 100 µm d'épaisseur entouré de deux couches de composite SiC/SiC sur ces faces internes et externes afin d'assurer la résistance mécanique de la structure (Fig. A1_1). Le liner métallique est choisi en fonction de son affinité avec le carbure de silicium ainsi que pour sa résistance à l'irradiation aux neutrons et va permettre d'assurer l'étanchéité de la gaine notamment vis-à-vis des gaz de fissions. Le tantale ou le niobium sont les éléments les plus prometteurs à l'heure actuelle pour composer ce liner [4].



Fig. A1_1 : Images du concept Sandwich, le SiC est présent dans les couches 1 et 2 entourant un liner métallique, par exemple en Tantale [4].

Les deux tubes CMC (pour Composite à Matrice Céramique) qui entourent ce liner sont élaborés avec des fibres de carbure de silicium de dernière génération d'une grande pureté, comme les fibres Hi-Nicalon S ou Tyranno SA3 [5-6]. Il existe cependant une différence dans la texturation des deux couches de composite. S'ils sont tous les deux densifiés par CVI, le renfort du tube interne est réalisé par enroulement filamenteux permettant d'avoir une surface interne de gaine relativement lisse. La partie externe est réalisée par un tressage 2D ou 3D interlock qui va lui conférer des propriétés mécaniques élevées. Le lissage de la surface externe est assurée par des opérations d'usinage suivies d'un dépôt supplémentaire de SiC par CVD qui ne modifie pas les propriétés mécaniques de l'assemblage [7].

Le concept Triplex a lui été suggéré en 2002, avec le début de l'élaboration d'un composite double couche en carbure de silicium. Cependant, ce concept a rencontré de nombreux problèmes, notamment un problème de délamination de la couche interne du composite. La forme évoluée de ce concept de gaine a finalement été brevetée en 2006 sous le nom de « Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Application In Nuclear And Fossil Power Plants », communément appelé Triplex (Fig A1_2).

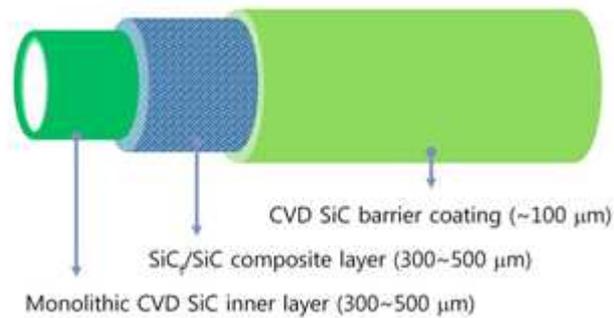


Fig. A1_2 : Schéma du concept de gaine Triplex [8-9].

Une gaine Triplex est une gaine multicouche, avec une couche interne en SiC monolithique, une couche centrale en composite fibré SiC/SiCf et une couche externe en SiC déposé par CVD. Le monolithe interne est réalisé par un dépôt CVD. Le composite fibré est obtenu par CVI d'une matrice SiC dans un tressage de SiC commercial. Cette tresse est constituée de 500 à 1600 fibres de type Hi-Nicalon S ou Tyranno SA3 de 8 à 14 μm de diamètre. La couche externe est elle aussi déposée par CVD et l'état de surface peut éventuellement être ajusté. La couche interne doit assurer l'étanchéité de la gaine, le composite la résistance mécanique et la couche externe permet de protéger le composite vis-à-vis de l'environnement en réacteur.

Comme exposé précédemment, le SiC présente une grande résistance à l'oxydation par la vapeur d'eau [10-11] et une bonne tenue en température, l'utilisation de ce type de matériaux permettrait ainsi de conserver l'intégrité du cœur ainsi qu'un confinement des matières radioactives même à haute température ($\approx 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), augmentant ainsi fortement la sûreté dans le cas d'accident grave de type « perte de refroidissement » [12].

➤ Dans les réacteurs nucléaires de génération IV

Dans les réacteurs de 4^{ème} génération de type GFR (Gas Fast Reactor), deux configurations pour l'assemblage combustible sont possibles. Les cœurs seraient composés soit d'aiguilles cylindriques, en composite céramique de type Sandwich ou Triplex, ressemblant aux crayons REP (Fig. A1_3-c), soit d'assemblages hexagonaux dans lesquels seraient insérés des plaques de combustible macro-structurées (Fig. A1_3-a et -b). Ces dernières seraient elles aussi composées d'une matrice céramique de structure alvéolaire [13]. Ce design serait utilisé pour obtenir une bonne densité de puissance ainsi qu'une meilleure évacuation de la chaleur.

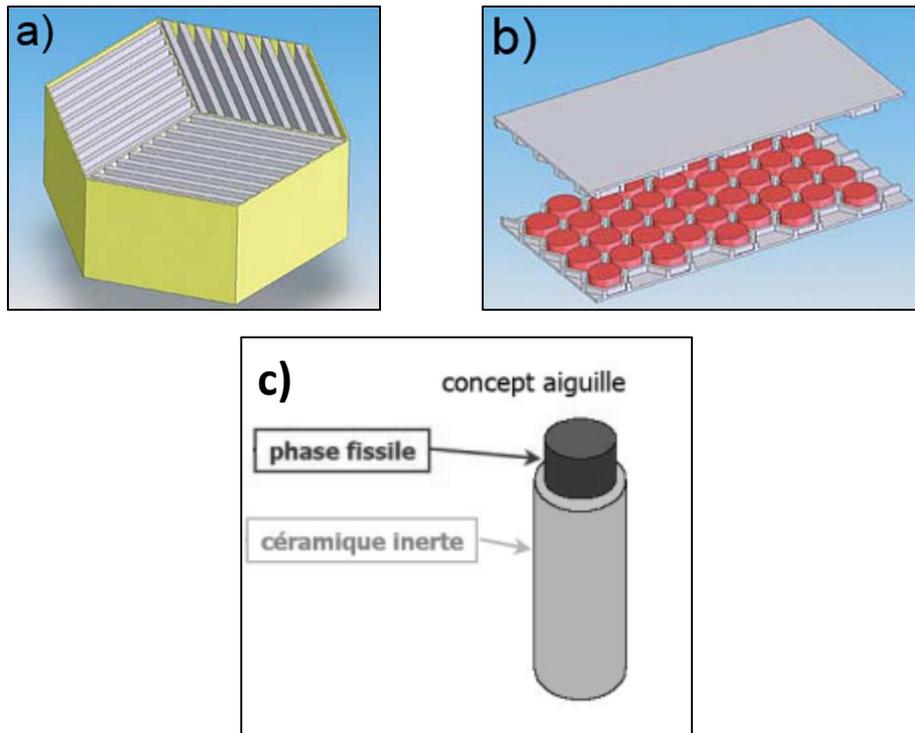


Fig. A1_3 : a) Assemblage hexagonal possible pour un GFR. b) Eclaté d'une plaque macrostructurée pour un GFR. Les pastilles combustibles sont en rouges, c) Concept aiguille possible pour un GFR,

Avant le développement à l'échelle commerciale d'un GFR, le prototype européen ALLEGRO est actuellement à l'étude. Le cœur du réacteur ALLEGRO sera modulable afin de pouvoir tester les deux configurations d'assemblage, en commençant par les aiguilles [13]. Les résultats obtenus pour ce prototype permettront de définir le design définitif des GFR pour l'exploitation commerciale. Cependant, les dernières études sur les cœurs des GFR, notamment pour le réacteur GFR 2400, tendent à s'orienter sur un cœur avec des assemblages hexagonaux contenant des aiguilles combustibles. Ces assemblages répondent à différentes fonctions : il y a notamment des assemblages réflecteurs de neutrons en Zr_3Si_2 au sommet et sur les bords du cœur, des assemblages permettant de faire passer les grappes de contrôle en carbure de bore et bien sûr les assemblages combustibles.

Les assemblages combustibles sont constitués d'une grille en SiC qui contient 217 crayons [14]. Ces crayons se composent d'un cœur combustible de carbure d'uranium et plutonium, avec une gaine en SiC autour. Cette gaine est en composite SiC/SiCf avec un dépôt en SiC déposé par CVD à l'extérieur et un liner métallique en alliage de tungstène et de rhénium (W14Re avec 14% en masse de rhénium) face au combustible pour assurer l'étanchéité au gaz de fission. Afin de limiter les contraintes sur la gaine lors du gonflement de la pastille combustible, il existe un espace de 145 μm rempli avec de l'hélium à 1 MPa entre la pastille et la gaine.

Dans le cas du VHTR, les céramiques entrent dans la composition du combustible TRISO (pour TRistructural ISOtropic). Ce combustible se présente sous la forme de billes millimétriques ($\varnothing = 0,96$ mm). Une particule TRISO typique est composée de cinq couches concentriques (Fig. A1_4) [15]. Un noyau combustible en dioxyde d'uranium se trouve au centre de la bille. Certaines études proposent aussi de remplacer le dioxyde d'uranium par un oxyde, un carbure ou un mélange oxyde/carbure d'uranium, de plutonium, de thorium ou d'éléments transuraniens [16]. Ce noyau combustible est entouré par une couche tampon en carbone pyrolytique à basse densité permettant de récupérer les produits de fission et de compenser le gonflement du combustible. Il y a ensuite une couche de carbone pyrolytique à haute densité (Inner Pyrolytic Carbon) imperméable à certains produits de fission. Une couche de CVD-SiC entoure ce carbone pyrolytique afin de bloquer le relâchement des produits de fission gazeux et métalliques. La céramique résiste aussi à la pression due au gonflement du combustible et aux gaz qui s'accumulent dans la particule, l'empêchant ainsi de se déformer ou de se fendre. Enfin, il y a une dernière couche de carbone pyrolytique (Outer Pyrolytic Carbon) afin de protéger la céramique durant la fabrication de la particule et sa mise en forme [17]. Cette architecture permet une bonne tenue mécanique ainsi qu'une rétention des produits de fission même dans les conditions de températures très sévères présentes dans les VHTR ($TC_{\text{cœur}} > 1000^{\circ}\text{C}$) [17-18].

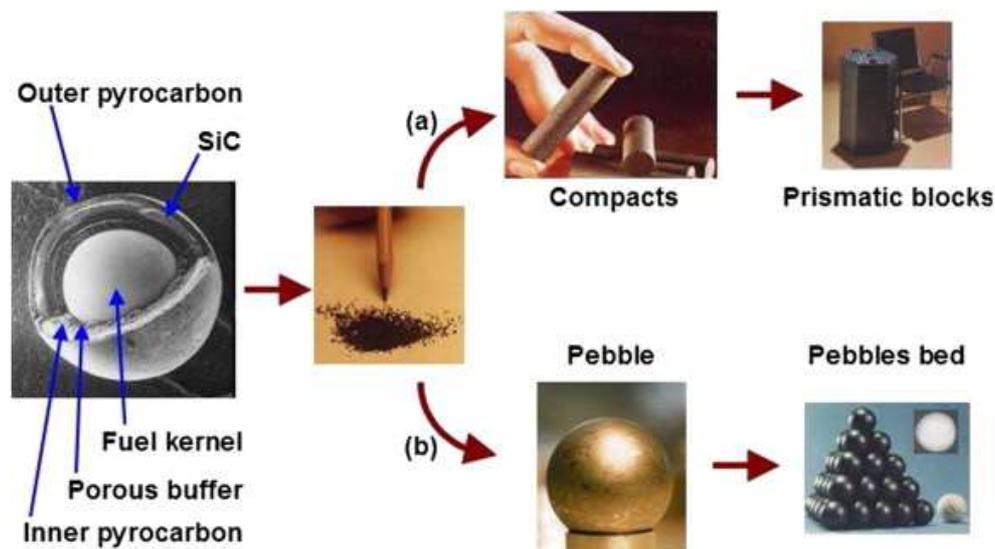


Fig. A1_4 : Images des différents assemblages combustibles composés de particules TRISO :
a) concept à blocs prismatiques et compacts et b) concept à boulets

Ces billes sont ensuite dispersées dans une matrice de graphite. Cette matrice est, soit cylindrique, dans le cas du concept américain à « blocs prismatiques et compacts », soit sphérique, dans le cas du concept allemand à « boulets ». La hauteur d'un compact cylindrique est de 50 mm environ pour un diamètre de l'ordre de 10 mm. Un compact contient environ 7000 particules TRISO. Ces compacts sont ensuite insérés dans des blocs de graphite hexagonaux. Le réacteur japonais HTTR de 30 MWth fonctionne avec ce concept de compacts

[15]. Dans le concept à boulets, le diamètre de ces derniers est de l'ordre de 60 mm. Il est formé d'une zone externe d'environ 5 mm d'épaisseur de graphite pur et d'une partie interne qui contient environ 12000 particules TRISO. Ces boulets sont ensuite déposés dans le cœur du réacteur. Actuellement, un des réacteurs qui utilise un cœur à lit de boulets est le réacteur chinois HTR-10 de 10 MWth [15].

D'autres concepts ont aussi envisagés plus récemment l'utilisation céramiques : *les SFR et les MSR*. Dans le cas du SFR, les assemblages combustibles hexagonaux en acier inoxydable actuels seraient remplacés par des tubes hexagonaux mixtes avec tronçons en composite SiC/SiCf et armure métallique. Ces tubes contiendraient le faisceau d'aiguilles combustibles [19-20]. Cette combinaison permettrait une utilisation à plus haute température tout en gardant un comportement acceptable sous irradiation et une bonne transparence aux neutrons. Le SiC est aussi envisagé dans les réacteurs avec un cycle de fonctionnement très long comme le prototype coréen de réacteur iSFR (innovative Sodium-cooled Fast Reactor) de 392,6 MWth avec un cycle de fonctionnement de 20 ans [21] ou les prototypes d'UCFR (Ultra-long cycle Fast Reactor), d'une puissance comprise entre 100 MWth et 1000 MWth [22]. Dans le premier cas, des composites en SiC/SiCf seraient utilisés dans le système de protection passif nommé FAST, en tant que gaine et protection pour les barres d'arrêt d'urgence en B₄C. Dans les prototypes d'UCFR, le SiC serait le matériau de gainage du combustible.

Enfin pour les MSR, un des problèmes majeurs de la conception de ces réacteurs est la perméabilité du graphite du cœur vis-à-vis des sels fondus. Cette perméabilité entraîne notamment l'apparition de points chauds (1000-1200 °C) qui augmentent l'endommagement du graphite d'un facteur deux [23]. Une des solutions proposées est l'application d'un dépôt mince par CVD de SiC en surface du graphite nucléaire. Ce dépôt permettrait de réduire de façon significative l'infiltration des sels fondus dans la matrice du cœur [24]. Cependant, de nombreuses recherches sont toujours en cours dans ce domaine, notamment pour évaluer la corrosion du SiC par les sels fondus [25-26].

➤ Concept de réacteur à fusion

Dans le cadre des études menées sur le réacteur à fusion magnétique (voir annexe dédiée), les céramiques réfractaires, et notamment le SiC, apparaissent dans différents concepts envisagés pour le réacteur DEMO (DEMONstration Power Plant), le prototype commercial qui fera suite au projet ITER. Ainsi, le SiC pourrait être utilisé, sous forme de composites, comme matériau de structure du réacteur [27], par exemple au niveau des couvertures tritigènes ou du divertor (partie du réacteur qui permet le retrait de l'hélium et des impuretés du plasma pendant que le réacteur est toujours en fonctionnement).

Il est aussi envisagé de trouver du SiC dans les composants faisant directement face au plasma, comme barrière de confinement du tritium. Ces composants seraient des composites W-SiC-W (Fig. A1_5), comprenant un substrat de tungstène, recouvert d'une couche de 0,5 µm à 2 µm de carbure de silicium. Enfin, une dernière couche de tungstène de 1,5 µm à 2,5

μm d'épaisseur serait déposée en surface. Ce type de composite permettrait de réduire grandement la pénétration du tritium dans les matériaux face au plasma [28].

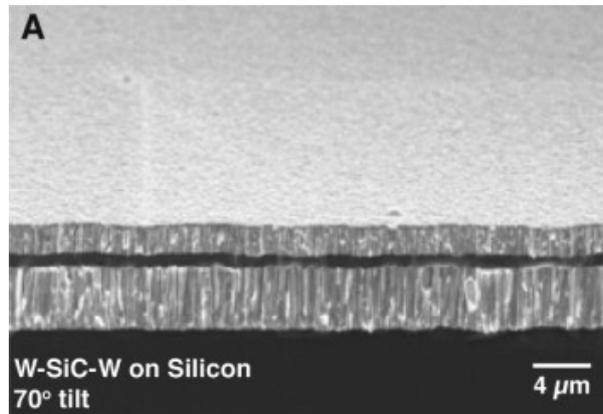


Fig. A1_5: Image MEB d'un composite W/SiC/W [28].

Dans ces différentes applications, la céramique devra pouvoir résister à des températures de fonctionnement de 500 à 1200 °C et supporter un endommagement d'au maximum 200 dpa en gardant une conductivité thermique, une conductivité électrique et une résistance mécanique acceptable.

➤ Le stockage géologique profond

En octobre 2015, le défi Needs Déchets a lancé l'appel à projets structurants « Nouveaux matériaux pour les alvéoles de stockage de déchets HA » avec un 1^{er} atelier le 16 octobre 2015 au siège de l'ANDRA à Chatenay-Malabry.

L'objectif recherché pour cette thématique « Nouveaux Matériaux pour les alvéoles de stockage des déchets HA » est de développer et étudier des matériaux alternatifs aux matériaux métalliques afin de limiter la production d'hydrogène. Ces matériaux devront garantir les fonctions du conteneur de stockage et du chemisage. Par ailleurs, des exigences sont de préserver les propriétés de confinement du verre et de limiter les interactions avec le milieu géologique (Argilite du Callovo-Oxfordien). Le choix de ces matériaux devra également intégrer des critères d'optimisation économique.

En parallèle à cette solution de conteneur métallique, l'Andra étudie depuis 2007 la faisabilité d'un conteneur céramique. Les développements ont montré la faisabilité du corps et du couvercle d'un conteneur de stockage échelle ½ et d'épaisseur 4 cm (Figure 2) en porcelaine alumino-silicatée.

En parallèle de ces études sur les conteneurs céramiques, l'Andra souhaite élargir la thématique des matériaux inertes chimiquement au chemisage de l'alvéole HA.

Le chemisage de l'alvéole HA a pour principale fonction mécanique de permettre la mise en place et la récupération éventuelle des conteneurs pendant la durée séculaire de réversibilité. Une fonction additionnelle pourrait être de protéger les conteneurs de tout

chargement localisé pendant la durée de la phase thermique (estimée aujourd'hui à 350 ans pour les déchets les plus exothermiques). Les matériaux utilisés doivent ainsi présenter une tenue à la flexion radiale suffisante afin de résister à la pression appliquée par le terrain. La solution actuelle est un chemisage métallique.

Dans le cadre du projet structurant Nouveaux Matériaux pour l'alvéole HA, la thématique chemisage non métallique pourrait débuter en 2016 par une étude bibliographique afin d'explorer d'autres solutions matériaux pouvant remplir à la fois les exigences de propriétés mécaniques et d'inertie chimique. Dans un premier temps, les matériaux envisagés, de par leurs propriétés mécaniques, sont les composites (e.g. SiC). Ces études pourront être élargies à d'autres matériaux susceptibles de permettre la fabrication de tronçon de chemisage et répondant au cahier des charges.

Références Annexe 1 :

[1] Alat E, Motta A T, Comstock R J, et al. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 281: 133-143.

[2] Kim H G, Kim I H, Jung Y I, et al. Oxidation behavior and mechanical property of Cr-coated zirconium cladding prepared by 3D laser coating, *Proceedings of 2014 Water Reactor Fuel Performance Meeting (WRFPM 2014)*. 2014: 14-17.

[3] L. Hallstadius, S. Johnson, E. Lahoda, *Prog. Nucl. Energy* 57 (2012) 71–76.

[4] M. Zabiego, C. Sauder, C. Lorette, P. Guedeney, Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédé de fabrication associés. Brevet déposé auprès de l'INPI le 01/08/2011.

[5] H. Ichikawa, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25 (2000) 523.

[6] T. Hinoki, Y. Katoh, A. Kohyama, *Materials Transaction* 43 (2002) 617.

[7] C. Lorette, C. Sauder, L. Chaffron, *Progress in developing SiC/SiC composite materials for advanced nuclear reactors*, ICCM 18, 2011.

[8] H. Feinroth, B. R. Hao, Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Application In Nuclear And Fossil Power Plants, Brevet WO 2006/076039, 2006.

[9] W. Kim, D. Kim, J. Park, *Nuclear Engineering and Technology*, 45 (2013) 565.

[10] K. A. Terrani, C. M. Silva, *Journal of Nuclear Materials*, 460 (2015) 160.

[11] B. A. Pint, K. A. Terrani, M. P. Brady, T. Cheng, J. R. Keiser, *Journal of nuclear materials*, 440 (2013) 420.

[12] Y. Katoh, *Advances in Ceramic Matrix Composites*, (2014) 496.

- [13] D. Chersola, G. Lomonaco, R. Marotta, *Progress in Nuclear Energy*, 83 (2015) 443.
- [14] Z. Perkó, S. Pelloni, K. Mikityuk, J. Křepel, M. Szieberth, G. Gaëtan, B. Vrban, J. Lüley, Š. Čerba, M. Halász, S. Fehér, T. Reiss, J. L. Kloosterman, R. Stainsby, C. Poette, *Progress in Nuclear Energy*, 83 (2015) 460.
- [15] J. D. Hales, R. L. Williamson, S. R. Novascone, D. M. Perez, B. W. Spencer, G. Pastore, *Journal of Nuclear Materials*, 443 (2013) 531.
- [16] J. Powers, B. Wirth, *Journal of Nuclear Materials*, 405 (2010) 74.
- [17] P. Hosemann, J. N. Martos, D. Frazer, G. Vasudevamurthy, T. S. Byun, J. D. Hunn, B. C. Jolly, K. Terrani, M. Okuniewski, *Journal of Nuclear Materials*, 442 (2013) 133.
- [18] R. Kirchhofer, J. D. Hunn, P. A. Demkowicz, J. I. Cole, B. P. Gorman, *Journal of Nuclear Materials*, 432 (2013) 127.
- [19] A. Ravenet, «Corps d'assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps». Brevet CEA - FR 2951312 (A1) déposé le 15 Avril 2011.
- [20] N. Chaâbane, M. Le Flem, M. Tanguy, S. Urvoy, C. Sandt, P. Dumas, Y. Serruys, *Journal of Nuclear Materials*, 439 (2013) 123.
- [21] D. Hartanto, I. Kim, C. Kim, Y. Kim, *Annals of Nuclear Energy*, 94 (2016) 62.
- [22] J. A. Jung, S. H. Kim, S. H. Shin, I. C. Bang, J. H. Kim, *Journal of Nuclear Materials*, 440 (2013) 596.
- [23] M. W. Rosenthal, P. N. Haubenreich, R. B. Briggs, *The development status of molten-salt breeder reactors*, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-4812, 1972.
- [24] X. He, J. Song, J. Tan, B. Zhang, H. Xia, Z. He, X. Zhou, M. Zhao, X. Liu, L. Xu, S. Bai, *Journal of Nuclear Materials*, 448 (2014) 1.
- [25] X. Yang, D. Zhang, M. Liu, S. Feng, W. Xue, H. Liu, G. Yu, X. Zhou, H. Xia, P. Huai, Z. Li, Y. Lu, H. Zhou, S. Dong, *Corrosion Science* 109 (2016) 62.
- [26] X. Yang, M. Liu, Y. Gao, D. Zhang, S. Feng, H. Liu, G. Yu, G. Wu, M. Wang, X. Zhou, H. Xia, P. Huai, T. K. Sham, J. Wang, J. Guo, *Corrosion Science* 103 (2016) 165.
- [27] Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr., T. Nozawa, T. Hinoki, A. Ivekovic, S. Novak, S. M. Gonzalez de Vicente, *Journal of Nuclear Materials*, 455 (2014) 387.
- [28] G. M. Wright, M. G. Durrett, K. W. Hoover, L. A. Kesler, D. G. Whyte, *Journal of Nuclear Materials*, 458 (2015) 272.

Annexe 2 : Propriétés générales des céramiques nucléaires carbures et nitrures

	ZrN	ZrC	SiC	TiN	TiC
Module d'Young (GPa)	397	350-440	441-475	251	410-510
Dureté Vickers (Gpa)	15,8	25,9	24,5-28,2	18-21	28-35
Energie de fracture de surface γ (J/m ²) [2-3]	/	/	9,1	1,3	1,7
Résistance à la fracturation K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) [2-3]	/	/	3-4	1,67	1,71
Masse volumique théorique (g/cm ³)	7,32	6,59	3,2	5,39	4,91
Température de fusion (°C)	2980	3420	2700 (décomposition)	2950	3067
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	20,5	20,5	25,5-41 [1-3] 100 [5]	19,2	21 [1-4] 17 [5]
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /°C)	7,24	6,7	3,8-5,12	9,35	7,4
Résistivité électrique ($\mu\Omega$.cm)	12	50-75 [1-3] 35 [4]	SC –Bandgap 2,36 eV pour le β	20	180-250 [1-3] 50 [4]
Structure	CFC	CFC	Plusieurs polytypes : 3C, 4H...	CFC	CFC

Tableau A2_1 : Principales propriétés de quelques céramiques envisagées dans les réacteurs nucléaires [1-3]

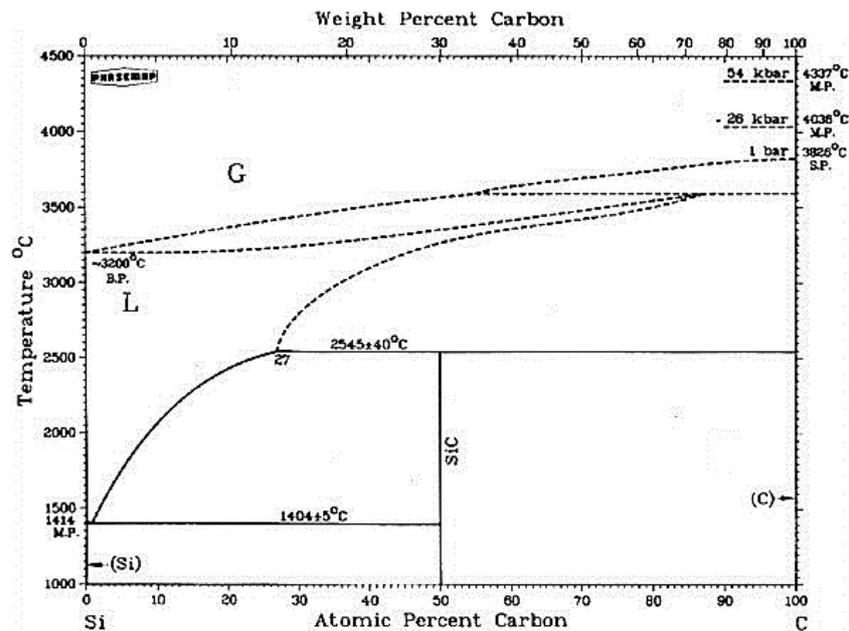


Fig. A2-1 : Diagramme de phases du SiC

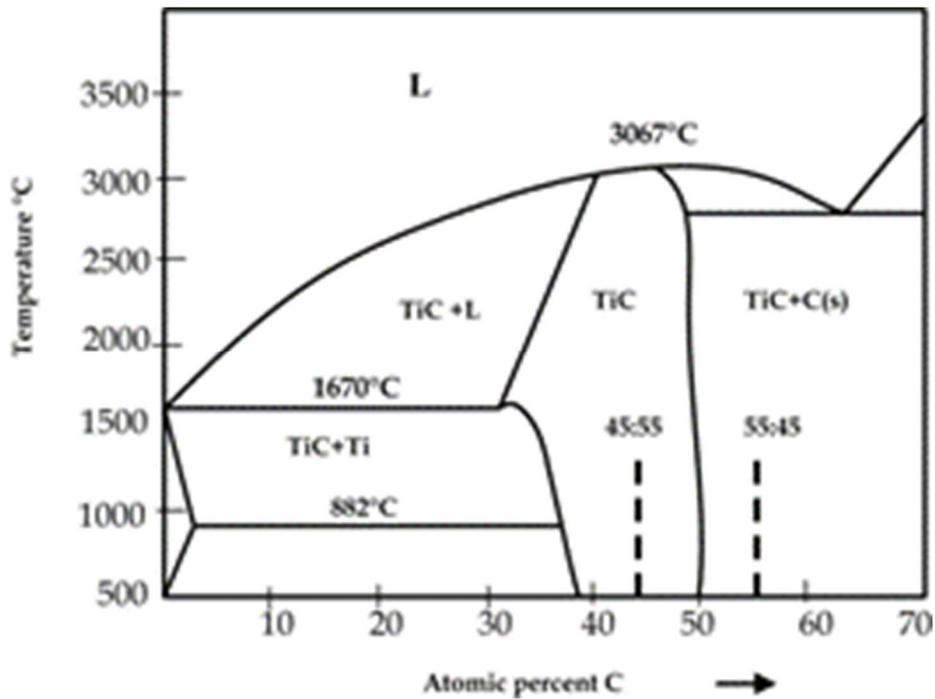


Fig. A2-1 : Diagramme de phases du TiC

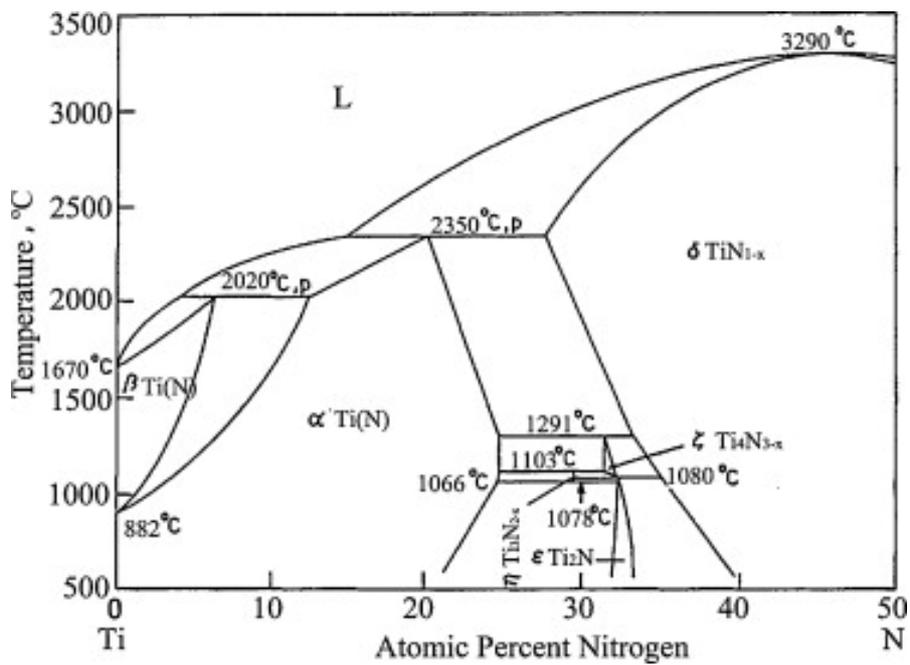


Fig. A2-1 : Diagramme de phases du TiN

Références Annexe 2 :

[1] H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, processing and applications, édité par Noyes Publications (1996).

[2] R. Vaßen and D. Stöver, Materials Science and Engineering A301 (2001) 59–68

[3] K. S. Mazdidasni, Book : Fiber Reinforced Ceramic Composites: Materials, Processing, and Technolog, Noyes publications, 1990

[4] T.Y. Kosolapova, Carbides: Properties, Production and Applications, Plenium Press, New York, 1971

[5] J. Cabrero, F. Audubert, R. Pailler, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 313–320.

Annexe 3 : Les réacteurs nucléaires de génération IV

Cette nouvelle génération de réacteurs a été envisagée lors du forum international de génération IV (GEN IV ou GIF [1]). Ce forum a été créé en 2000 à l'initiative du *Department Of Energy* des Etats-Unis (DOE), dans le but de partager les différentes visions des réacteurs nucléaires du futur et ainsi d'assurer le développement technologique nécessaire pour la réalisation de ces projets. Ce forum compte actuellement treize membres (Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Etats-Unis, Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom), France, Japon, Corée du Sud, Royaume-Uni, Russie, Suisse). Ces derniers se sont engagés dans un programme de développement de ces réacteurs du futur. Pour cela, six grands concepts ont été retenus (Fig. A4.1): le GFR (Gas-cooled Fast Reactor), le SFR (Sodium-cooled Fast Reactor), le LFR (Lead-cooled Fast Reactor), le VHTR (Very High Temperature Reactor), le SCWR (Super Critical Water Reactor) et enfin le MSR (Molten Salt Reactor). Le principe de fonctionnement de ces réacteurs est détaillé ci-dessous et leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau A4.2.

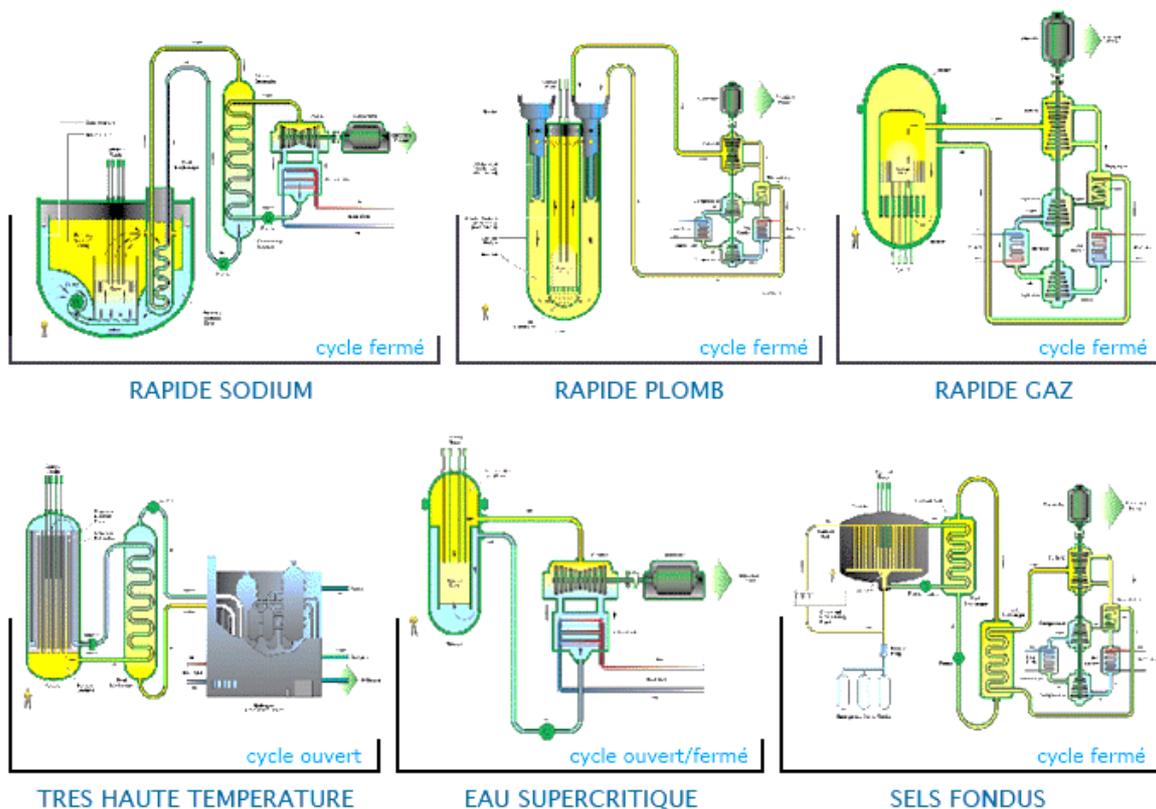


Fig. A3.1 : Schéma des six concepts retenus pour la quatrième génération de réacteurs nucléaires [2].

Ces concepts sont ambitieux et doivent respecter un cahier des charges très strict. En effet, la sûreté doit être au moins équivalente à celle des réacteurs de génération III. Une autre préoccupation majeure est l'optimisation de l'utilisation des ressources en uranium. Pour cela, ces réacteurs doivent être ré- ou surgénérateurs c'est-à-dire qu'ils produisent autant ou plus de matière fissile qu'ils n'en consomment. Ils peuvent aussi faire de la cogénération (réutilisation de la chaleur résiduelle pour des applications industrielles). Dans la plupart des concepts envisagés, un spectre neutronique rapide avec des neutrons de quelques MeV est utilisé. Cela permet une utilisation accrue de l'uranium et le recyclage des actinides mineurs. Ce recyclage va permettre notamment de réduire les quantités de déchets HAVL (Haute Activité Vie longue) en sortie de réacteur. Enfin, ces réacteurs doivent limiter tous risques de prolifération nucléaire, en consommant les stocks de plutonium présents.

➤ Le concept **GFR** est un concept de réacteur à neutrons rapides et à haute température refroidit par de l'hélium à haute pression. Il permet un recyclage des actinides tout en étant surgénérateur. Les cycles de production d'électricité prévoient de plus un rendement énergétique de 48% ce qui est très élevé par rapport aux réacteurs actuels (environ 30%). Le combustible envisagé pour le GFR est le carbure d'uranium/plutonium qui présente l'avantage, de par sa densité, de pouvoir contenir d'avantage de matière fissile que le MOx utilisé actuellement en REP (Mixed Oxide : combustible composé de dioxyde de plutonium et de dioxyde d'uranium ((U,Pu)O₂)). De plus, sa conductivité thermique à haute température est également bien supérieure à celle du MOx, ce qui est un atout au regard des hautes températures pouvant régner au cœur d'un GFR (comprises entre 600 °C et 1200 °C). L'utilisation de l'hélium comme caloporteur présente l'avantage de faciliter la maintenance et les réparations du système du fait de sa transparence et de sa non réactivité chimique. Cependant, l'hélium est un moins bon caloporteur que l'eau ou le sodium par exemple. Cela nécessite donc une plus grande quantité d'hélium dans le cœur afin d'évacuer efficacement la chaleur des réactions de fission. Il faut aussi concevoir des enceintes permettant une évacuation efficace de la chaleur résiduelle du réacteur en cas de perte de l'hélium du circuit primaire. Les matériaux de l'assemblage vont être soumis à de fortes températures ainsi qu'à de fortes doses d'irradiation d'environ 100 déplacements par atome (ou dpa). Le GFR est un type de réacteur dérivé des développements sur les VHTR. En effet, ces deux types de réacteurs utilisent un caloporteur gaz, mais le GFR est prévu pour fonctionner à une

température plus basse que le VHTR et avec un spectre neutronique rapide. Un prototype européen nommé ALLEGRO est actuellement en développement, notamment par le CEA. Ce sera un réacteur à neutrons rapides refroidi par un circuit d'hélium à 7 MPa avec une puissance de 75 MWth [3]. Ce prototype doit servir à qualifier le fonctionnement d'un GFR en vue de la construction d'un premier réacteur de puissance en Europe, le GFR 2400, avec une puissance de 2400 MWth [4]. Les premières études prévoient le déploiement de ces réacteurs aux alentours de 2040 [5].

➤ Le **SFR** est un réacteur à neutrons rapides avec un cycle du combustible fermé permettant d'éviter l'étape d'enrichissement du combustible en uranium 235 et de recycler les actinides mineurs (américium, curium et neptunium) [1]. Le combustible prévu est en général du MOx; l'utilisation de carbure mixte ou de nitrure mixte (par exemple UPuC) étant aussi envisagée. La température de fonctionnement du cœur est comprise entre 390 °C et 700 °C. Ce réacteur est refroidi au sodium liquide. Ce dernier présente une bonne conductivité thermique, ce qui permet une forte densité de puissance avec un faible volume de caloporteur. Le sodium liquide a aussi été choisi car il ne thermalise pas les neutrons. De plus, sa grande inertie thermique protège le cœur contre une fusion potentielle en cas d'accident grave. L'absence d'oxygène dans le circuit primaire permet aussi de limiter la corrosion des matériaux de cœur. Cependant, un des inconvénients majeurs de l'utilisation de sodium est sa grande réactivité avec l'air et l'eau pouvant provoquer des feux de sodium en cas de fuite. Ainsi dans les SFR, le sodium du circuit primaire n'échange pas directement sa chaleur avec l'eau du circuit de production d'électricité. Il échange sa chaleur avec un circuit de sodium intermédiaire grâce à des échangeurs sodium-sodium afin de limiter les risques de dispersion de matière radioactive en cas de rupture d'une conduite dans les échangeurs de chaleur. Autre inconvénient, la température et l'opacité du sodium rendent très difficile la maintenance et l'accessibilité du cœur (le sodium doit être maintenu à une température minimale de 120 °C afin d'éviter toute solidification). Le pouvoir corrosif du sodium sur les matériaux actuels est aussi à prendre en compte pour le développement de ce type de réacteur. Les matériaux de gainage du combustible subiront de fortes températures et une forte irradiation avec des doses prévues de 150 à 200 dpa. Deux types de réacteurs SFR sont actuellement en développement : le type intégré (suivant une architecture similaire aux réacteurs Phénix, Superphénix, PFR (Prototype Fast Reactor) ou BN-350 [6]) où le sodium du circuit primaire,

potentiellement radioactif, est confiné à l'intérieur de la cuve. Les échangeurs intermédiaires permettant l'échange de chaleur avec le circuit secondaire de refroidissement de sodium ainsi que les pompes permettant la circulation du sodium primaire sont aussi immergés dans la cuve. Plusieurs réacteurs de ce type sont actuellement en fonctionnement : les réacteurs BN-600 et BN-800 [6] dans la centrale de Beloïarsk en Russie et le CEFR (China Experimental Fast Reactor) construit au sein de l'Institut chinois de l'énergie atomique près de Pékin [6, 7]. Plusieurs autres réacteurs intégrés sont à l'étude à travers le monde. Un prototype français de réacteur au sodium est notamment en cours de développement par le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives). Il s'agit du réacteur ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) [6, 8] avec une puissance de 600 MWe et dont la construction devrait commencer vers 2020 dans le centre du CEA Marcoule. Un autre réacteur, le BN-1200, est aussi en développement en Russie. Il s'agit d'une évolution directe des réacteurs BN-600 et BN-800 avec une puissance augmentée de 1200 MWe et une amélioration de la sûreté pour se conformer aux exigences des réacteurs de génération IV [6, 9]. Le deuxième concept est le concept à boucles (comme les réacteurs Joyo, Monju [6] ou Rapsodie [10]) dans lequel le sodium primaire circule dans des boucles reliant une cuve principale à d'autres cuves où sont implantés les gros composants (pompes, échangeurs de chaleur...). Un seul réacteur à boucle est en fonctionnement à l'heure actuelle. Il s'agit du FBTR (Fast Breeder Test Reactor) construit à Kalpakkam en Inde [6, 11]. Cependant, un second réacteur plus puissant est aussi en construction à Kalpakkam, le PFBR (Prototype Fast Breeder Reactor) de 500 MWe [6, 12].

➤ Le **LFR** est un réacteur à neutrons rapides, refroidi au plomb et à cycle du combustible fermé permettant une utilisation optimale de l'uranium. Le combustible envisagé est de type nitrure qui présente, de même que les carbures, la faculté d'accroître fortement la densité de matière fissile par rapport aux combustibles à base d'oxyde. Les températures régnant au cœur du combustible seront comprises entre 350 °C et 480 °C. Cependant, un des inconvénients de ce type de combustible est de produire, sous flux neutronique, du carbone 14 par la réaction de capture neutronique $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$. Le caloporteur utilisé est du plomb liquide ou un alliage eutectique plomb-bismuth liquide (44,5% de plomb et 55,5% de bismuth) présentant une bonne conductivité thermique. Le principal avantage de ces caloporteurs par rapport au sodium est leur faible réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de

l'eau. Ils présentent de plus une importante inertie thermique. Cependant, de nombreux points restent à étudier, comme le développement du combustible nitrure [13], la corrosion des matériaux de structure par le plomb et le bismuth ainsi que les risques liés à la forte densité du caloporteur, notamment en cas de séisme. Concernant la maintenance, la difficulté d'inspecter les structures est accrue par rapport au sodium à cause de la température de solidification du plomb (~ 330 °C). Cette difficulté lors de l'inspection peut être réduite dans le cas d'une utilisation d'un alliage plomb-bismuth, sa température de solidification étant de 123,5 °C. On se retrouve alors avec les mêmes problèmes que pour l'inspection d'un SFR (opacité, corrosion...). L'utilisation de plomb et de bismuth sous irradiation neutronique pose aussi un problème de radiotoxicité. En effet, le plomb et le bismuth peuvent capturer des neutrons pour former du polonium qui est un élément fortement radioactif. Le gainage du combustible devra supporter des doses de 150 à 200 dpa au cours d'un cycle de fonctionnement. Le principal retour d'expérience sur ce concept est lié au développement des sous-marins nucléaires soviétiques qui fonctionnent avec un caloporteur plomb-bismuth, sans rechargement et à très faible puissance. En effet, deux types de réacteurs (nommés OK-550 et BM-40A) furent installés sur les sept sous-marins de classe Alfa. Ce retour d'expérience, entre 1972 et 1997, a permis de mettre en évidence de nombreux problèmes techniques lors du fonctionnement. Plusieurs réacteurs sont actuellement à l'étude, notamment en Russie. Parmi ces études, deux prototypes sont en cours de développement : les réacteurs BREST-300 et SVBR-100. Le premier est un réacteur à caloporteur plomb d'une puissance de 300 MWe [14, 15] et serait installé à Seversk à l'ouest de la Sibérie. Le réacteur SVBR-100 [16, 17] est un descendant direct des réacteurs de sous-marins avec un caloporteur plomb-bismuth et une puissance de 100 MWe. La construction de ces deux réacteurs devrait être achevée aux alentours de 2020.

➤ Le **VHTR** est un système à caloporteur hélium fonctionnant en cycle ouvert avec des neutrons thermiques et donc sans retraitement des actinides. Le combustible envisagé est de type carbure d'uranium avec des températures au sein du combustible pouvant varier de 600 °C à 1600 °C. Son rendement thermodynamique de 50%, rendu possible par les très hautes températures, est le plus élevé des réacteurs de génération IV. La capacité de ce réacteur à atteindre de très hautes températures, avoisinant dans l'idéal 1000 °C en sortie de coeur, en fait un candidat très intéressant pour la génération IV. En effet, en plus d'un rendement

proche de 50%, ces conditions de fonctionnement permettent d'envisager une production d'hydrogène [1]. Celle-ci peut s'effectuer par décomposition thermo-chimique de l'eau ou par électrolyse à haute température, de manière dédiée ou en cogénération (production conjointe d'hydrogène et d'électricité). Un des points cruciaux pour la mise en place de ce type de réacteur est le développement de matériaux pouvant résister à des températures supérieures à 1000 °C et à l'irradiation pendant de longues périodes. Le gainage du combustible devra résister, au cours d'un cycle, à des doses comprises en 7 et 25 dpa. Ces doses sont faibles par rapport aux autres réacteurs, de par l'utilisation de neutrons thermiques. Le concept des réacteurs à haute température dispose d'un important retour d'expérience provenant des études réalisées aux Etats-Unis entre les années 60 et 80 (avec les réacteurs de Peach Bottom (40 MWe, en fonctionnement entre 1966 et 1974) [18] et Fort St Vrain (en opération de 1974 à 1989 avec une puissance de 330 MWe) [19]) et en Allemagne avec le réacteur AVR (Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor) de 46 MWth (1967-1988) [20]. Aujourd'hui, l'existence de nombreux projets souligne l'intérêt porté à ce type de réacteurs dans le monde. Le réacteur expérimental japonais HTTR (High-Temperature Test Reactor) atteint ainsi une température de fonctionnement de 950 °C [13]. La Chine a aussi commencé la construction en 2014 du réacteur High Temperature Reactor Pebble-bed Modules (HTR-PM) dans la centrale nucléaire de Shidao Bay. Son exploitation devrait commencer en 2017 et il devrait délivrer une puissance de 200 MWe [21, 22]. Ce réacteur est une évolution du réacteur HTR-10 de 10 MWth actuellement en service [23].

➤ Le **SCWR** est le seul réacteur de génération IV utilisant de l'eau comme caloporteur. Dans ce concept, l'eau est maintenue dans des conditions thermodynamiques dites supercritiques, c'est-à-dire à plus de 221 bars et 374 °C. Ces conditions permettent d'envisager un rendement approchant 45%, à comparer au rendement des REP actuels d'environ 30%. Ce concept est envisagé en deux versions : un réacteur à neutrons thermiques associé à un cycle du combustible ouvert avec un combustible de type UO₂ et un réacteur à neutrons rapides associé à un cycle fermé pour un recyclage de l'ensemble des actinides mineurs avec un combustible de type MOx. Les températures régnant au sein du combustible sont comprises entre 350 °C et 620 °C. Dans le SCWR, l'eau supercritique ne représente qu'une seule phase fluide ce qui supprime en fonctionnement normal, tout phénomène de crise d'ébullition limitant aujourd'hui la puissance dans les réacteurs à eau pressurisée. Comme

pour les réacteurs à eau bouillante, la turbine est directement alimentée par l'eau supercritique de refroidissement du cœur ; cependant, une version avec un circuit intermédiaire a été étudiée pour écarter le risque de contamination de la turbine et des systèmes auxiliaires ou de contamination des installations de production d'électricité en cas de rupture du circuit primaire. Les matériaux dans ces réacteurs devront supporter des doses 10 à 30 dpa dans le cas d'un fonctionnement avec un spectre thermique et 100 à 150 dpa avec des neutrons rapides. Aucun SCWR n'a encore été construit à l'heure actuelle. Cependant de nombreux concepts ont été étudiés depuis le début des années 2000 par les grandes puissances du nucléaire. Les différents concepts proposés [24] sont le Supercritical Light Water Reactor (Super LWR) [25] développé au Japon, le High Performance Light Water Reactor (HPLWR) en Europe [26], le CANDU-SCWR au Canada [27, 28], l'American SCWR [29] pour les Etats-Unis ou le SCWR with mixed spectrum core (SCWR-M) chinois [30].

➤ Enfin, le dernier concept est le **MSR**. Le MSR est un réacteur à sels fondus et à neutrons épithermiques (avec une énergie comprise entre 10 eV et 20 keV) qui fonctionne avec un cycle du combustible fermé. Le combustible, pouvant contenir aussi du thorium naturel, est dissout dans un sel fondu de type alliage eutectique à base de fluorure de lithium : LiFNaK ou LiFBe. Les MSR à combustible dissout sont d'une conception complètement différente des autres réacteurs nucléaires car le combustible et le caloporteur sont confondus. Le sel fondu arrive à une température de 550 °C dans des canaux entourés de graphite qui, par son effet modérateur, rend ce mélange liquide critique (permettant le déclenchement d'une réaction en chaîne), ce qui l'échauffe à 700 °C-800 °C avant qu'il ne cède sa chaleur dans un échangeur thermique. Dans ce type de réacteur, une unité spécifique de traitement du combustible en ligne doit être associée au cœur afin d'éliminer en continu les éléments absorbants de neutrons et les produits de fission pour éviter l'arrêt de la réaction en chaîne. En effet dans ce type de réacteurs, les poisons neutroniques apparaissent directement dans le caloporteur. Des doutes persistent sur ce concept, notamment liés à la non-homogénéité du mélange de sels fondus. De même, les matériaux doivent résister à la corrosion par les sels en présence des produits de fission, ce qui représente un défi majeur. Finalement, la dégradation rapide du graphite sous irradiation en présence de ces sels pose également problème. Dans ce concept, les matériaux de structure subissent lors du fonctionnement une dose comprise entre 100 et 150 dpa. Ce type de réacteurs a déjà été testé dès les années 50 notamment à

l’Oak Ridge National Laboratory. Le réacteur de 10 MWth MSRE (Molten Salt Reactor Experiment) a fonctionné pendant quatre ans avec succès et ce malgré les dommages d’irradiation subis par le coeur en graphite [31-33]. D’autres pays comme la Russie ou le Japon ont aussi testé cette technologie [34, 35]. Actuellement, plusieurs pays possédant de grandes réserves de thorium s’intéressent à ce concept. En particulier, la Chine commence le développement du réacteur TMSR (Thorium Molten Salt Reactor) de 2 MWth [31].

Le tableau A4.2 présente un résumé des principales caractéristiques des concepts de réacteurs de la génération IV.

	GFR	SFR	LFR	VHTR	SCWR	MSR
Spectre neutronique	Rapide	Rapide	Rapide	Thermique	Rapide ou thermique	Epithermique
Caloporteur	Hélium	Sodium	Plomb ou alliage Pb-Bi liquide	Hélium	Eau supercritique	Sels fondus
Température de sortie du caloporteur	850 °C	530-550 °C	550 °C	1000 °C	550 °C	700-800 °C
Combustible	UPuC	UPuC	UPuN	(UC, UC ₂)	UO ₂	(U, Pu, Am) Cl
Température du combustible	600-1200 °C	390-700 °C	350-480 °C	600-1600 °C	350-620 °C	700-800 °C
Dose maximale des matériaux de structure au cours d’un cycle	60-90 dpa	150-200 dpa	150-200 dpa	7-25 dpa	10-30 dpa (thermique) 100-150 dpa (rapide)	100-150 dpa
Cycle du combustible	Fermé et cogénération	Fermé	Fermé	Ouvert et cogénération	Ouvert/Fermé	Fermé
Puissance	300 MWe	150-1500 MWe	50-1200 MWe	600 MWth	1000-1700 MWe	1000 MWe

Tableau A3.1 : Principales caractéristiques des réacteurs de génération IV [2, 36, 37].

La France a tout d’abord priorisé les concepts à gaz (VHTR et GFR) ainsi que les concepts SFR et MSR [38]. Depuis quelques années, le CEA a orienté ses recherches sur le SFR avec le projet ASTRID, tout en maintenant une veille technologique sur les autres concepts,

notamment ceux à gaz. Les Etats-Unis sont particulièrement impliqués dans les recherches sur le VHTR qui implique une cogénération d'hydrogène. La Russie quant à elle, étudie principalement les LFR. Le Japon est très actif dans le développement des réacteurs à gaz (GFR et VHTR) et des réacteurs à eau supercritique (SCWR). Enfin, les pays émergents s'investissent particulièrement dans le développement du nucléaire, notamment l'Inde qui étudie les réacteurs utilisant du thorium (SFR ou MSR). La Chine, à cause de sa demande énergétique en forte croissance, prend part au développement de tous les types de réacteurs.

Références Annexe 3 :

[1]: CLEFS CEA N°55 (2007).

[2]: Annual Report GIF (2013):

{https://www.gen-4.org/gif/upload/docs/application/pdf/2014-06/gif_2013_annual_report-final.pdf}.

[3]: G. Mayer, F. Bentivoglio, Nuclear Engineering and Design, 286 (2015) 67.

[4]: Z. Perkó, S. Pelloni, K. Mikityuk, J. Křepel, M. Szieberth, G. Gaëtan, B. Vrban, J. Lüleý, Š. Čerba, M. Halász, S. Fehér, T. Reiss, J. L. Kloosterman, R. Stainsby, C. Poette, Progress in Nuclear Energy, 83 (2015) 460.

[5]: C. Bassi, M. Marques, Science and Technology of Nuclear Installations, Volume 2008 (2008), Article ID 287376.

[6]: K. Aoto, P. Dufour, Y. Hongyi, J. P. Glatz, Y. Kim, Y. Ashurko, R. Hill, N. Uto, Progress in Nuclear Energy, 77 (2014) 247.

[7]: M. Cui, Y. Guo, Z. Zhang, Annals of Nuclear Energy, 53 (2013) 158.

[8]: F. Bertrand, N. Marie, G. Prulhière, J. Lecerf, J. M. Seiler, Nuclear Engineering and Design, 297 (2016) 327.

[9]: V. I. Rachkov, V. M. Poplavskii, A. M. Tsibulya, Y. E. Bagdasarov, B. A. Vasiliev, Y. L. Kamanin, S. L. Osipov, N. G. Kuzavkov, V. N. Ershov, M. R. Ashirmetov, Atomic Energy, 108 (2010) 254.

[10]: J. Boyer, Critical studies for the french fast reactor "rapsodie" (zpr-3 assembly 44), (1966)

[11]: K. V. Kasiviswanathan, V. Karthik, C. N. Venkiteswaran, T. Johny, N. G. Muralidharan, J. Joseph, Energy Procedia, 7 (2011) 129.

- [12]: M. Sabih, S. Sureshkumar, S. Patri, N. S. Shivakumar, N. Ravichandran, C. L. Thakur, V. D. Paunikar, R. Vijayashree, V. A. Sureshkumar, C. Meikandamurthy, I. B. Noushad, G. Padmakumar, V. Prakash, K. K. Rajan, *Annals of Nuclear Energy*, 94 (2016) 732.
- [13]: Forum GenIV. GenIV Technology Roadmap, 2002. {<http://www.gen-4.org>}.
- [14]: A. Alemberti, V. Smirnov, C. F. Smith, M. Takahashi, *Progress in Nuclear Energy*, 77 (2014) 300.
- [15]: V. V. Orlov, A. I. Filin, A. V. Lopatkin, A. G. Glazov, L. P. Sukhanov, V. I. Volk, P. P. Poluektov, O. A. Ustinov, M. T. Vorontsov, V. F. Leontiev, R. S. Karimov, *Progress in Nuclear Energy*, 47 (2005) 171.
- [16]: A. V. Zrodnikov, G. I. Toshinsky, O. G. Komlev, V. S. Stepanov, N. N. Klimov, *Journal of Nuclear Materials*, 415 (2011) 237.
- [17]: V. F. Kasilov, A. A. Dudolin, I. V. Gospodchenkov, *Thermal Engineering*, 62 (2015) 322.
- [18]: K. Kingrey, 'Fuel Summary for Peach Bottom Unit 1 High-Temperature Gas-Cooled Reactor Cores 1 and 2, SciTech Connect, 2003.
- [19]: T. Hertzler, Technical and regulatory review of the Rover nuclear fuel process for use on Fort St. Vrain fuel, 1993.
- [20]: M. J. Kania, H. Nabelek, K. Verfondern, H. J. Allelein, *Journal of Nuclear Materials*, 441 (2013) 545.
- [21]: Z. Sui, J. Sun, C. Wei, Y. Ma, *Nuclear Engineering and Design*, 271 (2014) 479.
- [22]: Y. Zhou, P. Hao, F. Li, L. Shi, F. He, Y. Dong, Z. Zhang, *Nuclear Engineering and Design*, 306 (2016) 186.
- [23]: M. J. Wang, J. J. Peir, R. J. Sheu, J. H. Liang, *Nuclear Engineering and Design*, 271 (2014) 356.
- [24]: D. Zhu, W. Tian, H. Zhao, Y. Su, S. Qiu, G. Su, *Annals of Nuclear Energy*, 51 (2013) 135.
- [25]: Y. Oka, S. I. Koshizuka, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 38 (2001) 1081.
- [26]: T. Schulenberg, J. Starflinger, J. Heinecke, *Progress in Nuclear Energy*, 50 (2008) 526.
- [27]: P. Wu, J. Shan, J. Gou, L. K. H. Leung, B. Zhang, B. Zhang, *Annals of Nuclear Energy*, 81 (2015) 306.
- [28]: C. K. Chow, H. F. Khartabil, *Nuclear engineering and technology*, 40 (2008), 139.
- [29]: P. MacDonald, Feasibility Study of Supercritical Light Water Cooled Reactors for Electric Power Production, Progress Report for Work Through September 2003, 2nd Annual/8th Quarterly Report', 2003.

- [30]: X. Cheng, X. J. Liu, Y. H. Yang, Nuclear engineering and technology, 40 (2008) 117.
- [31]: X. Wu, C. Yan, Z. Meng, K. Chen, S. Song, Z. Yang, J. Yu, Applied Thermal Engineering, 102 (2016) 1337.
- [32]: R. C. Robertson, MSRE Design and Operation Report I, US Atomic Energy Commission, 1965.
- [33]: R. H. Guymon, MSRE Systems and Components Performance, Oak Ridge National Laboratory, 1973.
- [34]: V. M. Novikov, The results of the investigations of Russian Research Center "Kurchatov Institute" on molten salt applications to problems of nuclear energy systems, AIP Conf. Proc., 346 (1995), 138.
- [35]: J. Serp, M. Allibert, O. Beneš, S. Delpech, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J. L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhlíř, R. Yoshioka, D. Zhimin, Progress in Nuclear Energy, 77 (2014), 308.
- [36]: Direction de l'Énergie Nucléaire (CEA). Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. 2006. Monographie de la Direction de l'Énergie Nucléaire.
- [37]: CEA-DEN. Rapport sur la gestion durable des matières nucléaires. Tome 4 : les réacteurs à neutrons rapides de 4e génération à caloporteur gaz & le réacteur expérimental Allegro. Les autres filières à neutrons rapides de 4e génération. CEA, 2012.
- [38]: D. Heuer, E. Merle-Lucotte, M. Allibert, M. Brovchenko, V. Ghetta, P. Rubiolo, Annals of Nuclear Energy 64 (2014) 421.

Annexe 4 : Méthodologie de dosage d'hélium 3

L'analyse par réaction nucléaire – NRA – est une technique d'analyse par faisceau d'ions basée sur la détection des photons γ ou des particules chargées produits lors de réactions nucléaires entre les particules du faisceau incident et certains noyaux composant l'échantillon à analyser. Ces réactions, lorsqu'elles sont mises en œuvre avec de « petits accélérateurs », ont en général lieu avec des éléments légers de Z compris entre celui de l'hydrogène et du soufre. Les réactions sont, en général, induites par des particules légères (p, d, ^3He , ^4He) et quelquefois par des particules plus lourdes à condition d'augmenter de manière conséquente leur énergie. Afin de maximiser le taux de détection, les énergies des particules incidentes sont choisies afin de présenter un maximum de section efficace. Cela implique de bien connaître la section efficace de la réaction utilisée dans les conditions géométriques de l'expérience. Dans le cadre des études menées ici sur les céramiques nucléaires, la technique va être utilisée pour doser l'hélium 3 préalablement implanté dans les échantillons mais aussi le carbone et l'oxygène. Pour ces deux derniers éléments, une variante de la NRA, nommée Nuclear Backscattering Spectroscopy (ou NBS), supposant que la particule incidente est de même nature que la particule détectée sera mise en œuvre.

1) Réaction $^3\text{He} (d,p) \alpha$

Afin de quantifier l'hélium dans les échantillons de TiC ou de SiC, on peut utiliser la réaction nucléaire entre l'hélium 3 et les deutons [1] notée $^3\text{He} (d, p) \alpha$. La particularité de cette réaction est la réémission de deux particules pouvant être détecté simultanément : des protons très énergétiques, avec une énergie de l'ordre de 16 MeV et des particules α , d'environ 3 MeV.

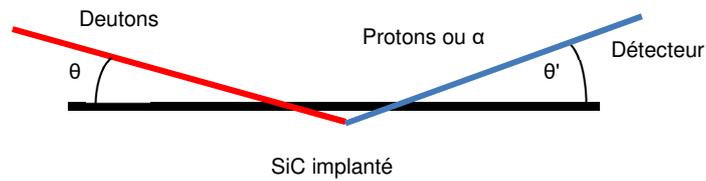


Fig. A4-1: Schéma de la géométrie NRA utilisée ($\theta = 20^\circ$ et $\theta' = 20^\circ$).

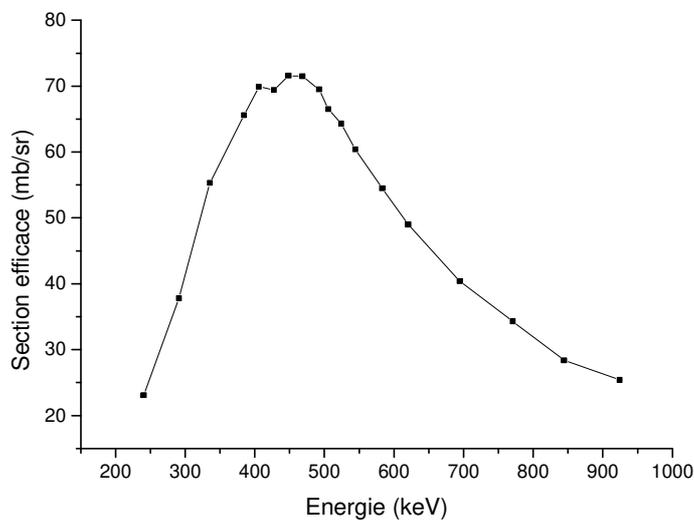


Fig. A4-2 : Section efficace de la réaction ${}^3\text{He}(d,p)\alpha$ [2].

Le faisceau incident choisi est un faisceau de deuton avec une énergie de 600 keV. La géométrie utilisée est représentée sur la Fig. A4-1 avec un angle d'incidence $\theta = 20^\circ$ et un angle de détection $\theta' = 20^\circ$. La section efficace de cette réaction présente un maximum pour une énergie d'environ 450 keV (Fig. A4-2). Le pouvoir d'arrêt des deutons dans la matière étant faible, la géométrie choisie permet d'augmenter le parcours des deutons. En effet, en diminuant l'angle d'incidence, le parcours dans la matière augmente ainsi que la perte d'énergie et les deutons arrivent donc à la profondeur du R_p avec une énergie proche de 450 keV. Le meilleur compromis pour la géométrie et l'énergie du faisceau incident a été déterminé par des simulations sur le logiciel SIMNRA ainsi que par des analyses en NRA des différentes combinaisons possibles.

L'utilisation de deutons présente un autre avantage. Il existe une réaction nucléaire entre les deutons et le carbone 12 ($^{12}\text{C} (d,p) ^{13}\text{C}$). Cette réaction est utilisée ici comme une référence interne puisque nos échantillons contiennent tous du carbone. Une réaction entre les deutons et l'oxygène 16 est aussi visible ($^{16}\text{O} (d, p_{0,1}) ^{17}\text{O}$). Cependant, la section efficace de cette réaction est très faible et n'intervient qu'en présence d'une grande proportion d'oxygène. La Fig. A4-3 présente un spectre typique de dosage d'hélium étude avec la présence des signaux provenant des différentes réactions présentées précédemment.

Les deutons étant des particules légères, leur probabilité de rétrodiffusion sur la surface de l'échantillon est très importante, notamment dans cette géométrie. L'utilisation d'un écran est donc indispensable afin de supprimer le signal provenant des deutons rétrodiffusés. L'écran choisi ici est composé de Mylar (film plastique de poly-téréphtalate d'éthylène) d'une épaisseur de 23 μm .

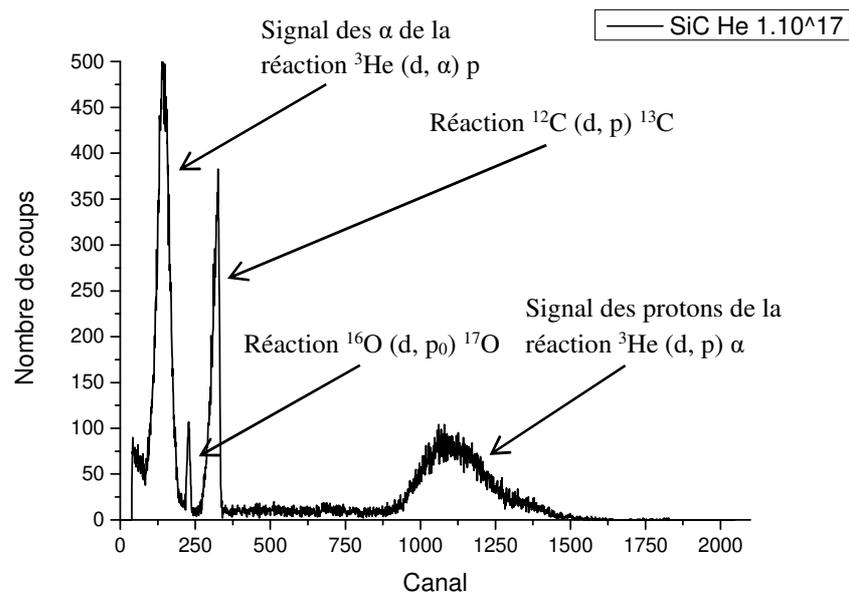


Fig. A4-3 : Exemple de spectre expérimental d'un échantillon de SiC implanté en hélium. Les signaux des principales réactions sont indiqués.

Références Annexe 4 :

[1] F. Paszti, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 66 (1992) 83

[2] J. L. Yarnell, R. H. Lovberg, W. R. Stratton, Physical Review, 90 (1953) 292

Annexe 5 : Liste exhaustive de publications de l'auteur depuis 2001

« T » : Articles publiés pendant la thèse

« E » : Articles ayant fait l'objet d'un encadrement d'étudiant dont le nom est souligné

IF : facteur d'impact de la revue.

E - J. Baillet, **S. Gavarini**, N. Millard-Pinard, V. Garnier, C. Peaucelle, X. Jaurand, A. Duranti, C. Bernard, R. Rapegno, S. Cardinal, L. Escobar-Sawa, T. De Echave, B. Lanfant, Y. Leconte, Surface damage on polycrystalline beta-SiC by xenon ion irradiation at high fluence, Journal of Nuclear Materials, Volume 503, Mai 2018, Page 140 (IF = 2,22)

E - J. Baillet, **S. Gavarini**, Millard-Pinard, N.; Garnier, V.; Peaucelle, C. Jaurand, X.; Cardinal, S.; Duranti, A.; Bernard, C.; Rapegno, R.; Derroncourt, L.; De Echave, T, Journal of the European Ceramic Society. Oct2016, Vol. 36 Issue 13, p3099-3111. 13p. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.025 (IF = 3,41)

E - **S. Gavarini**, N. Millard, V. Garnier, M. Gherrab, J. Baillet, L. Derroncourt, C. Peaucelle, X. Jaurand, T. Douillard, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 356-357 (2015) 114-128 (IF = 1,252)

E - M. Gherrab, V. Garnier, **S. Gavarini**, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 41 (2013) 590-596 (IF = 2,44)

E - R. Bes, Y. Pipon, N. Millard-Pinard, **S. Gavarini**, M. Freyss, Physical Review B, PHYSICAL REVIEW B 87, 024104 (2013), DOI: 10.1103/PhysRevB.87.024104 (IF = 3,718)

E - R. Bès, C. Gaillard, N. Millard-Pinard, **S. Gavarini**, P. Martin, S. Cardinal, C. Esnouf, A. Malchère, A. Perrat-Mabilon, J. Nucl. Mater. 434 (2013) 56-64 (IF = 1,275)

E - R. Bes, **S. Gavarini**, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, A. Perrat-Mabilon, C. Peaucelle, T. Douillard, Journal of Nuclear Materials 427 (2012) 415-417 (IF = 1,275)

E - **S. Gavarini**, R. Bes, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, C. Peaucelle, A. Perrat-Mabilon, V. Garnier and C. Gaillard, Journal of Applied Physics, 109, 014906-1 (2011) (IF = 2,03)

- E** - R. Bes, N. Millard-Pinard, **S. Gavarini**, S. Cardinal, V. Garnier, H. Khodja, A. Malchère, P. Martin, C. Peaucelle, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 268 (2010) 1880 (IF = 1,252)
- E** - **S. Gavarini**, R. Bès, C. Peaucelle, P. Martin, C. Esnouf, N. Toulhoat, S. Cardinal, N. Moncoffre, A. Malchère, V. Garnier, N. Millard-Pinard, C. Guipponi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 267 (2009) 1942 (IF = 1,252)
- S. Gavarini**, Jaffrezic H, Martin, P., Peaucelle, C., Toulhoat, N., Cardinal, S., Moncoffre, N., Pichon, C., Tribet M., Journal of Nuclear Materials 2008 374(1):320-326 DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.09.033 (IF = 1,275)
- S. Gavarini**, N. Toulhoat, C. Peaucelle, J. Mende, Y. Pison, H. Jaffrezic, J. Nucl. Mater, Volume 362, Issues 2–3, 31 May 2007, Pages 364-373 (IF = 1,275)
- E** - Y. Pison, N. Toulhoat, N. Moncoffre, H. Jaffrézic, **S. Gavarini**, P. Martin, L. Raimbault, A.M. Scheidegger, "Thermal diffusion of chlorine in uranium dioxide", Radiochim. Acta 94 (2006) 705 (IF = 1,286)
- E** - M. Tribet, **S. Gavarini**, N. Toulhoat, N. Moncoffre, A. Chevarier, C. Jégou, G. Leturcq, C. Corbel, P. Toulhoat, "Leaching of zirconolite ceramics under H⁺ and He²⁺ irradiation", Radiochim. Acta 94 (2006) 585 (IF = 1,286)
- T** - **S. Gavarini**, P. Trocellier and G. Matze, "Characterization of the alteration products formed at the surface of LaYSiAlO and CeYSiAlO glasses using ERDA and RBS", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Volume 225, Issue 3, September 2004, Pages 364-373 (IF = 1,252)
- T** - **S. Gavarini**, M. J. Guittet, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer, F. Carrot and G. Matzen, "Cerium oxidation during leaching of CeYSiAlO glass", Journal of Nuclear Materials, Volume 322, Issues 2-3, 1 November 2003, Pages 111-118 (IF = 1,275)
- T** - **S. Gavarini**, B. Boizot, F. Carrot, P. Trocellier and G. Matzen, "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. III. Influence of β irradiation on structure and hydrolysis mechanisms" Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 332, Issues 1-3, 15 December 2003, Pages 141-152 (IF = 1,483)
- T** - **S. Gavarini**, F. Carrot, P. Trocellier and G. Matzen, "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. II. Influence of heavy ion irradiation on mechanisms and rate of hydrolysis", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 332, Issues 1-3, 15 December 2003, Pages 128-140 (IF = 1,483)
- T** - **S. Gavarini**, F. Carrot, G. Matzen and P. Trocellier, "Dissolution of LnYSiAlO glass (Ln=La or Ce) in aqueous media. I. Influence of the pH on hydrolysis mechanisms and kinetics", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 332, Issues 1-3, 15 December 2003, Pages 115-127 (IF = 1,483)

T- S. Gavarini, Patrick Trocellier, Guy Matzen, Yann Vails, Francine Carrot and Laurence Bois, "Behaviour of lanthanide aluminosilicate glass in water: Preliminary results", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 181, Issues 1-4, July 2001, Pages 413-418 (IF = 1,252)