



Dommages d'irradiation dans Ti_3SiC_2 : Effets des interactions nucléaires et électroniques

Jean-Christophe Nappé, Philippe Grosseau, Fabienne Audubert, Bernard Guilhot, Michel Beauvy, Mourad Benabdesselam

► To cite this version:

Jean-Christophe Nappé, Philippe Grosseau, Fabienne Audubert, Bernard Guilhot, Michel Beauvy, et al.. Dommages d'irradiation dans Ti_3SiC_2 : Effets des interactions nucléaires et électroniques. Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique, Mar 2008, Tarbes, France. <hal-00409075>

HAL Id: hal-00409075

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00409075>

Submitted on 5 Aug 2009

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.

Domages d'irradiation dans Ti_3SiC_2 : Effets des interactions nucléaires et électroniques

JC. NAPPE^{(A),†}, PH. GROSSEAU^(A), F. AUDUBERT^(B), B. GUILHOT^(C), M. BEAUVY^(B), M. BENABDESSELAM^(D)

(a) *École Nationale Supérieure des Mines, Centre SPIN, Saint-Étienne*

(b) *Commissariat à l'Énergie Atomique de Cadarache, St Paul lez Durance*

(c) *École Nationale Supérieure des Mines, Centre CIS, Saint-Étienne*

(d) *Université de Nice - Sophia Antipolis, Laboratoire LPES-CRESA, Nice*

Résumé :

Comme pour tout système nucléaire, le concept du combustible pour les réacteurs de IV^{ème} génération consiste en des pastilles de combustible conditionnées dans une matrice qui doit contenir les produits de fission. De par leur excellente réfractarité, les carbures sont pressentis pour constituer cette barrière de confinement. Parmi ceux étudiés, le ternaire Ti_3SiC_2 se distingue par ses propriétés mécaniques particulières : en effet, sa structure nanolamellaire lui confère une certaine plasticité ainsi qu'une ténacité supérieure aux carbures classiques tels que SiC ou TiC. Cependant, son comportement sous irradiation n'est pas connu. Afin d'appréhender ce comportement, des échantillons ont été irradiés aux ions lourds de différentes énergies puis caractérisés. Le panel d'énergies utilisé a permis de discriminer l'effet des interactions nucléaires – pulvérisation – des interactions électroniques – apparition de monticules et dilatation de la maille cristalline.

Mots-clefs : Ti_3SiC_2 ; irradiation aux ions lourds ; interactions nucléaires et électroniques ; MEB ; AFM ; DRX sous faible incidence

Introduction

Dans le cadre du Forum International Génération IV (GIF), de nouveaux systèmes sont étudiés, aussi bien d'un point de vue réacteur que d'un point de vue cycle du combustible. Ils se caractérisent par un niveau de sécurité accru, une meilleure compétitivité économique et une aptitude à recycler tout le combustible afin de valoriser les matières fissiles et minimiser par transmutation la production de déchets à vie longue. Parmi les six systèmes envisagés, le réacteur à caloporteur gaz et à spectre rapide (RNR-Gaz) est étudié en France. Il est conçu pour un fonctionnement nominal sous pression d'hélium et à haute température.

Ces conditions de fonctionnement ont amené à sélectionner les céramiques non oxydes réfractaires comme matériau de structure autour du combustible. Les carbures s'avèrent ainsi être d'excellents candidats ; en effet, ils ont d'excellentes propriétés thermo-mécaniques et sont généralement transparents aux neutrons contrairement aux métaux réfractaires. En revanche, leur comportement sous irradiation est peu connu.

Parmi les carbures étudiés, le ternaire Ti_3SiC_2 offre des perspectives intéressantes. En effet, en 1972 Nickl *et al.* [1] ont remarqué que ce matériau, qui fut synthétisé pour la première fois par une équipe viennoise en 1967 [2], est anormalement mou pour un carbure. Au début des années 90, Pampuch, Lis *et al.* [3-7] ont conduit des travaux sur la synthèse de Ti_3SiC_2 massifs purs : leurs meilleurs résultats furent des composés purs à 80-90 %, les impuretés étant TiC_x et $TiSi_2$. Lors de leurs travaux, ils ont montré que ce ternaire est à la fois rigide (module de Young de 325 GPa) et tendre (dureté Vickers de 6 GPa). De plus, comme Goto *et al.* quelques années auparavant [8], ils ont remarqué que la dureté de ce carbure diminue lorsque la charge appliquée augmente se stabilisant pour une certaine charge fonction du mode d'élaboration et des impuretés présentes dans les échantillons ; cette propriété les a mené à qualifier Ti_3SiC_2 de « céramique ductile ».

À la fin des années 90, Barsoum *et al.* se mirent à étudier intensivement ce matériau ainsi que d'autres céramiques aux propriétés similaires [9-14]. En 2000 [15], ils regroupèrent tous ces composés dans une même famille de matériaux nanolamellaires, appelée phases MAX, de formule générale $M_{n+1}AX_n$ où $n = \{1,2,3\}$, M est un métal de transition, A un élément du groupe A et X est C et/ou N. Les matériaux de cette famille ont la particularité de combiner certaines propriétés des métaux à celles généralement attribuées aux céramiques ; ainsi, ces matériaux sont rigides, conducteurs thermiques et électriques, directement usinables avec des outils pour aciers, relativement tendres et tenaces. Plus spécifiquement, Ti_3SiC_2 est stable sous atmosphère inerte ou

[†]Coordonnées. Tel. : 04 77 42 66 86 ; fax : 04 77 49 96 94.- e-mail : nappe@emse.fr (JC. Nappé).

sous vide jusqu'à 1 700 °C [13,14,16], résiste à des trempes de 1 200 °C à l'ambiante [13,17], a une conductivité thermique de 37 W m⁻¹ K⁻¹ à 25 °C et 32 W m⁻¹ K⁻¹ à 1 500 °C [14], une ténacité de 9 MPa m^{1/2} [15,18], une transition mécanique fragile-ductile fonction de la température et de la vitesse de sollicitation [13,19-21], une conductivité électrique de 4,5x10⁶ S m⁻¹ [13,15,22,23] et une bonne résistance à la corrosion dans les acides communs et la soude [24-26]. En revanche, aucune indication n'est donnée sur son comportement sous irradiation.

Par conséquent, le but de cette étude est de mieux appréhender le comportement sous irradiation de Ti₃SiC₂ dont les propriétés mécaniques permettent de l'envisager comme matériaux de conditionnement du futur combustible.

Matériau et techniques expérimentales

Matériau

Le matériau étudié est un composé commercial polycristallin de formule Ti₃SiC₂ fourni par la société 3-one-2 basée au New Jersey, aux États-Unis. Une estimation de la proportion en phases secondaires a été faite par Diffraction des Rayons X (DRX) : les échantillons sont constitués d'environ 80 % de Ti₃SiC₂, 15 % de TiC_x et 5 % de TiSi₂. La Figure 1 montre l'état de surface des échantillons après polissage : par AFM, on peut remarquer la faible dureté de Ti₃SiC₂ par rapport à TiC_x et TiSi₂.

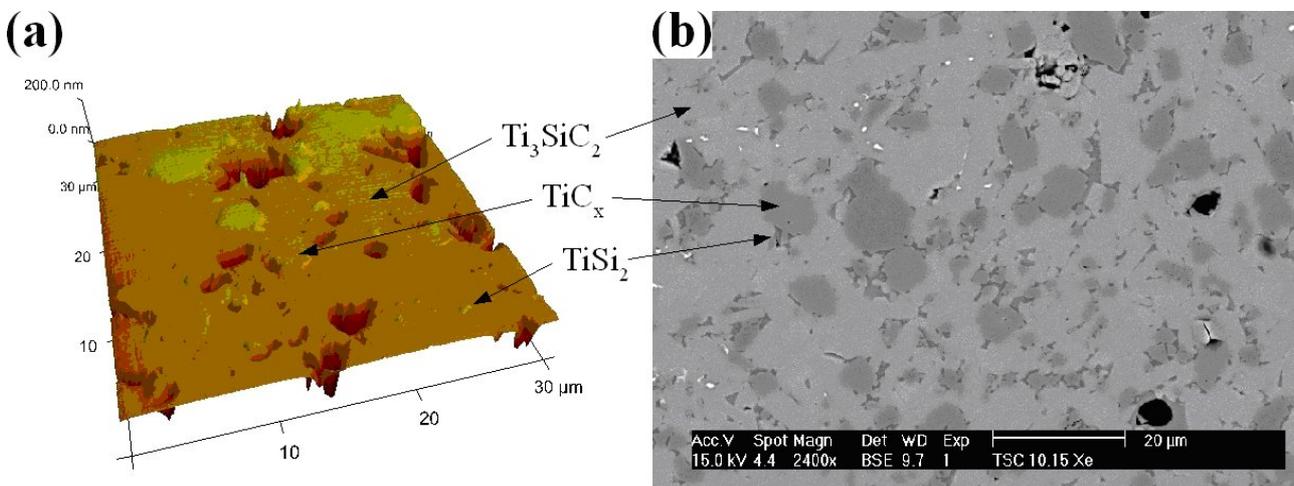


Figure 1 : État de surface de Ti₃SiC₂ avant irradiation par AFM (a) et MEB (b) en électrons rétrodiffusés

Préparation des échantillons et irradiations

Les échantillons ont tout d'abord été préparés par polissage mécanique avec des suspensions diamantées jusqu'à 1 μm. Puis ils ont été irradiés aux ions lourds : ces irradiations ont pour but de simuler les interactions présentes en réacteurs (impacts des produits de fission, des atomes de recul des désintégrations et, dans une moindre mesure, des neutrons) avec l'avantage de ne pas activer les échantillons.

Lorsqu'un ion pénètre dans un matériau, il va ralentir en échangeant son énergie cinétique avec les atomes de la cible. Les interactions sont alors de deux types :

- ❖ Interactions électroniques : interactions inélastiques avec le nuage électronique des atomes cibles, elles interviennent en début de parcours, si les ions sont suffisamment énergétiques (> 10 MeV).
- ❖ Interactions nucléaires : interactions élastiques avec les noyaux des atomes cibles, elles interviennent en fin de parcours pour les irradiations à hautes énergies, tout au long du parcours pour les basses énergies.

Afin de comprendre l'impact de ces deux interactions sur Ti₃SiC₂, deux séries d'irradiations ont été réalisées : une dite « basse énergie » aux ions Au de 4 MeV, réalisée sur l'accélérateur ARAMIS au CSNSM d'Orsay, pour appréhender l'effet des interactions nucléaires, et une dite « haute énergie » aux ions Xe de 90 MeV, réalisée sur l'accélérateur IRRSUD au GANIL à Caen, afin de comprendre l'influence des interactions électroniques. Chaque série d'irradiation a été réalisée à 4 fluences

(nombre d'ions projetés sur la cible par unité de surface) différentes : 10^{12} , 10^{13} , 10^{14} et 10^{15} ions cm^{-2} . Les épaisseurs de zone endommagée ont été déterminées par le code de calcul TRIM [27].

Techniques de caractérisation

Pour caractériser les modifications de la surface des échantillons, diverses microscopies ont été utilisées : MEB (conventionnel et haute résolution – canon à émission Schottky) et AFM. La structure de la zone irradiée a été caractérisée par DRX sous faible incidence (anticathode de cuivre).

Résultats et discussion

Irradiations basse énergie (Au de 4 MeV)

L'irradiation à basse énergie endommage les 500 premiers nanomètres de l'échantillon par des interactions essentiellement nucléaires. En microscopie, des modifications sont visibles dès 10^{15} Au cm^{-2} . Au MEB (cf. Figure 2), on peut remarquer qu'à certains endroits les joints de grains sont creusés ; il se pourrait que ce phénomène soit dû à une pulvérisation préférentielle de TiSi_2 , localisé essentiellement aux joints de grain, par rapport aux deux autres phases. Par AFM, on peut remarquer une révélation de la microstructure qui peut être expliquée par une pulvérisation préférentielle en fonction de l'orientation cristallographique des grains de Ti_3SiC_2 ; une orientation des plans compacts de sa structure hexagonale perpendiculairement au faisceau d'ions diminuerait les effets de canalisation des ions dans le réseau et augmenterait la probabilité d'une pulvérisation.

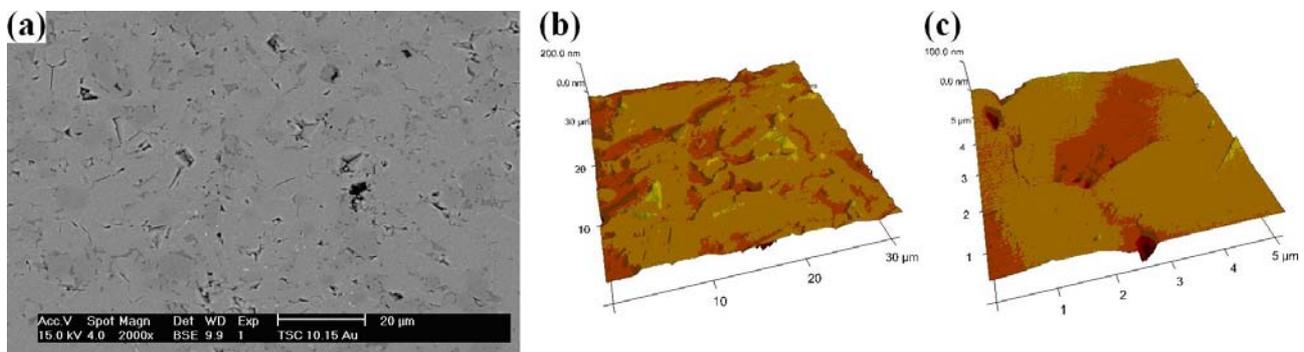


Figure 2 : État de surface après une irradiation à 10^{15} Au cm^{-2} par MEB (a) et AFM (b) et (c)

La DRX sous une incidence de 1° (cf. Figure 3), qui correspond à une pénétration des rayons X de 230 nm dans Ti_3SiC_2 , révèle une diminution de l'intensité des raies des trois phases en fonction de la fluence dès 10^{14} Au cm^{-2} , ainsi qu'une élévation de la ligne de base. Ces modifications des diffractogrammes sont certainement dues à une amorphisation partielle du matériau, phénomène souvent rencontré lors de l'irradiation d'autres matériaux tels que SiC [28] ou certains oxydes [29].

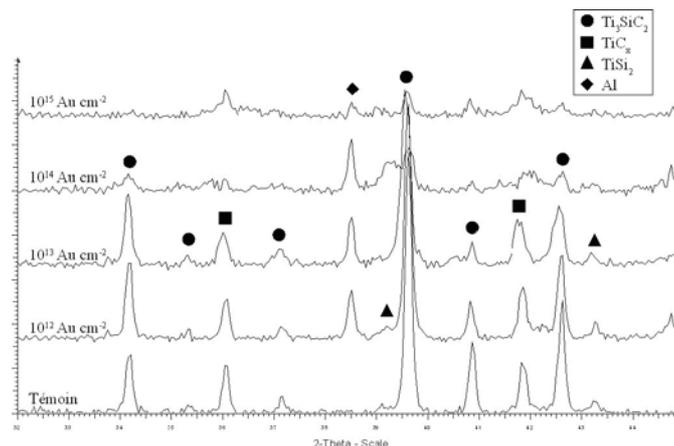


Figure 3 : Diffractogrammes pour l'irradiation à l'or

Irradiations haute énergie (Xe de 90 MeV)

L'irradiation à haute énergie endommage les 5 premiers microns de l'échantillon par des interactions électroniques. Au MEB, aucune évolution de l'état de surface n'a pu être observée. Par

contre, l'AFM a permis de mettre en évidence deux phénomènes à partir de 10^{15} Xe cm^{-2} (cf. Figure 4) :

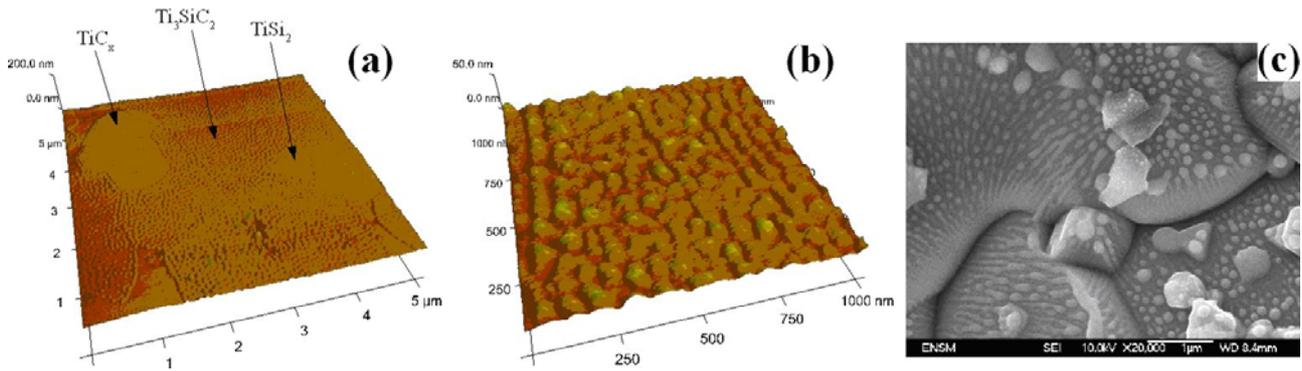


Figure 4 : État de surface après une irradiation à 10^{15} Xe cm^{-2} par AFM (a) et (b) et par MEB haute résolution (c)

- ❖ Une révélation de la microstructure par le biais d'un comportement différent des phases présentes dans le matériau.
- ❖ L'apparition de monticules à la surface de Ti_3SiC_2 , d'une taille de 50 à 100 nm pour une dizaine de nanomètres de hauteur.

Ces monticules sont également visibles en MEB haute résolution lorsqu'on réalise des images dans les porosités créées par arrachage de grains lors du polissage. L'origine de ce phénomène n'est pas encore comprise. Cependant, certains auteurs ont remarqué des reliefs similaires pour des conditions d'irradiation analogues sur des monocristaux de silicium [30], de InP [31] et d'un supraconducteur [32]. Mais dans chaque cas, les doses sont moins élevées (de $2,6 \times 10^{10}$ cm^{-2} pour le silicium à 5×10^{12} cm^{-2} pour InP) et les matériaux non polycristallins. Dans leurs articles, Srivastava [30] et Dudey [31] expliquent les reliefs par un transfert d'énergie de l'ion à la cible, élevé au point de fondre localement la matière et de la rendre amorphe par un brusque refroidissement. Ces zones étant fortement contraintes, elles impliqueraient des transferts de matière engendrant la formation de monticules en surface.

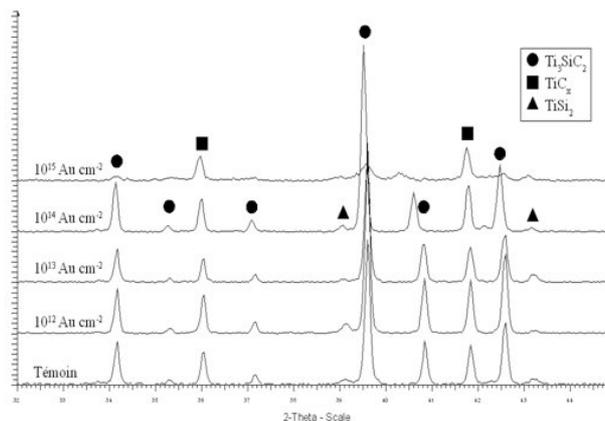


Figure 5 : Diffractogrammes pour l'irradiation au xénon

La DRX sous une incidence de 3° (cf. Figure 5), qui correspond à une pénétration des rayons X de 720 nm dans Ti_3SiC_2 , révèle également un phénomène d'amorphisation mais uniquement pour Ti_3SiC_2 : ainsi, contrairement à SiC [28], il semblerait que le désordre créé par l'irradiation aux ions lourds dans le carbure ternaire soit davantage fonction de la fluence que de l'énergie de l'ion utilisé. De plus, on observe une modification de la maille de Ti_3SiC_2 ; en effet, la raie initialement située à $40,9^\circ$, qui correspond à la diffraction des plans (00l) de Ti_3SiC_2 , se décale vers les 2θ plus faibles en fonction de la fluence. Une estimation des paramètres de maille du ternaire a permis de mettre en évidence une dilatation de la maille suivant l'axe c en fonction de la fluence, ainsi qu'une légère contraction suivant a, impliquant une augmentation du volume de la maille.

Conclusion

Cette première étude sur les dommages sous irradiations de Ti_3SiC_2 a permis de mettre en exergue un impact différent des interactions nucléaires et électroniques sur ce matériau aux propriétés remarquables. Ainsi, si le phénomène d'amorphisation ne semble qu'une question de fluence, les interactions nucléaires provoquent un endommagement par pulvérisation des joints de grains (certainement dû à la présence de $TiSi_2$) et pulvérisation préférentielle en fonction de l'orientation cristalline des grains. Quant aux interactions électroniques, elles induisent la formation de monticules dont la formation reste encore à comprendre, ainsi qu'une dilatation de la maille de Ti_3SiC_2 suivant l'axe c.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Isabelle Monnet (GANIL) ainsi que Lionel Thomé (CSNSM) pour leur grande aide lors de l'irradiation des échantillons.

Bibliographie

- [1] J. Nickl, K. Schweitzer, et P. Luxenberg, *Journal of the Less Common Metals*, vol. 26, 1972, p. 283.
- [2] W. Jeitschko et H. Nowotny, *Monatshefte für Chemie*, vol. 98, 1967, pp. 329-337.
- [3] J. Lis et al., *Materials Letters*, vol. 22, 1995, pp. 163-168.
- [4] R. Pampuch et al., *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 5, 1989, p. 283.
- [5] R. Pampuch et al., *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 1, 1993, p. 93.
- [6] J. Lis, R. Pampuch, et L. Stobierski, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 1, 1992, p. 401.
- [7] J. Lis et al., *Ceramics International*, vol. 19, 1993, p. 219.
- [8] T. Goto et T. Hirai, *Materials Research Bulletin*, vol. 22, 1987, pp. 1195-1201.
- [9] M. Barsoum et T. El-Raghy, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 30, 1999, pp. 363-369.
- [10] T. El-Raghy et al., *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, 1997, pp. 513-516.
- [11] M. Barsoum et T. El-Raghy, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 5, 1997, pp. 197-216.
- [12] M. Barsoum, T. El-Raghy, et L. Ogbuji, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, 1997, pp. 2508-2516.
- [13] M. Barsoum et T. El-Raghy, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, 1996, pp. 1953-1956.
- [14] M. Barsoum et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, 1999, pp. 429-439.
- [15] M. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28, 2000, pp. 201-281.
- [16] R. Radhakrishnan, J.J. Williams, et M. Akinc, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 285, 1999, pp. 85-88.
- [17] M. Barsoum et T. El-Raghy, *American Scientist*, vol. 89, 2001, pp. 334-343.
- [18] C. Gilbert et al., *Scripta Materialia*, vol. 42, 2000, pp. 761-767.
- [19] T. El-Raghy et al., *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, 1999, pp. 2855-2860.
- [20] M. Radovic et al., *Acta Materialia*, vol. 48, 2000, pp. 453-459.
- [21] M. Barsoum et al., *Applied Physics Letters*, vol. 79, 2001, pp. 479-481.
- [22] E. Kisi et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, 1998, pp. 1437-1443.
- [23] N.F. Gao, Y. Miyamoto, et D. Zhang, *Materials Letters*, vol. 55, 2002, pp. 61-66.
- [24] J. Travaglini et al., *Corrosion Science*, vol. 45, 2003, pp. 1313-1327.
- [25] V. Jovic et M. Barsoum, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, 2004, pp. B71-B72.
- [26] V. Jovic et al., *Corrosion Science*, vol. 48, 2006, pp. 4274-4282.
- [27] J. Ziegler, *TRIM - TRansport of Ions in Matter*; <http://www.srim.org/>.
- [28] A. Audren, 2007, 180 p.
- [29] C. Dalmaso, 2005, 201 p.
- [30] P.C. Srivastava, V. Ganesan, et O.P. Sinha, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 187, 2002, pp. 220-230.
- [31] R. Dubey et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 257, 2007, pp. 287-292.
- [32] K. Mavani et al., *Solid State Communications*, vol. 142, 2007, pp. 462-465.