

S5-Poster-20

Dommages d'irradiation dans Ti_3SiC_2

JC. Nappé^{a,*}, Ph. Grosseau^a, B. Guilhot^b, F. Audubert^c, M. Beauvy^c, Ph. Iacconi^d,
M. Benabdesselam^d

^a École Nationale Supérieure des Mines – Centre SPIN – Laboratoire PMMC et LPMG UMR CNRS 5148 –
158, cours Fauriel – 42023 Saint-Étienne cedex 2

^b École Nationale Supérieure des Mines – Centre CIS – 158, cours Fauriel – 42023 Saint-Étienne cedex 2

^c Commissariat à l'Énergie Atomique de Cadarache – DEC – 13108 St Paul lez Durance cedex

^d Université de Nice - Sophia Antipolis – Laboratoire LPES-CRESA – Parc Valrose 06108 Nice cedex 2

* nappe@emse.fr

Résumé : Les carbures, de par leurs propriétés remarquables, sont pressentis comme matériau de structure autour du combustible du réacteur de génération IV. Parmi ceux étudiés, Ti_3SiC_2 se distingue car il associe les propriétés des céramiques à celles des métaux. Cependant, son comportement sous irradiation n'est pas connu. Des caractérisations ont été réalisées sur des échantillons irradiés aux ions Kr à 75 MeV. Elles ont permis de mettre en exergue que TiO_2 (formé en surface de Ti_3SiC_2) est pulvérisé par l'irradiation et que la maille cristalline de Ti_3SiC_2 se dilate suivant c.

Mots-clé : Ti_3SiC_2 , irradiation, ions lourds, krypton, MEB, AFM, DRX sous Incidence Rasante

1. Introduction

Dans le cadre du forum Génération IV, de nouveaux systèmes sont étudiés, aussi bien du point de vue du réacteur que du cycle du combustible. Ils se caractérisent par un niveau de sûreté 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 (RCG-rapide) 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 de par leurs propriétés mécaniques et thermiques remarquables. En revanche, leur comportement sous irradiation est peu connu.

Le ternaire Ti_3SiC_2 semble se distinguer des carbures étudiés. En effet, ce matériau, élaboré pour la première fois en 1967, n'est pas un carbure « ordinaire » : il a la particularité de conjuguer les propriétés des céramiques à celles des métaux. Ainsi, Ti_3SiC_2 est relativement ductile et usinable (presque autant que le graphite) et conducteur électrique. Il a également un comportement fragile à l'ambiante et plastique au-dessus de 1200 °C et une bonne résistance aux chocs thermiques : il peut subir des trempes de 1200 °C à l'ambiante sans dommage [1]. D'autres propriétés de Ti_3SiC_2 sont rassemblées dans le tableau 1.

	Propriétés	Références
Densité	4,5	[2, 3]
Masse molaire	195,71 g.mol ⁻¹	
Module d'Young	325 GPa	[3, 4]
Ténacité	8 MPa.m ^{1/2}	[4]
Conductivité thermique	37 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[5]
Capacité calorifique	110 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	[5]
Dilatation thermique	9,0x10 ⁻⁶ K ⁻¹	[5]

Tableau 1 : Propriétés de Ti_3SiC_2

L'objectif de cette étude est donc de mieux appréhender le comportement de Ti_3SiC_2 sous irradiation.

2. Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont tout d'abord polis afin d'obtenir une surface plane. Puis ils sont recuits à 800 °C pendant 4 heures sous atmosphère d'argon afin de relâcher les contraintes créées lors du polissage. Enfin, les échantillons sont irradiés aux ions lourds afin de simuler l'impact des produits de fission et des atomes de recul des désintégrations alpha dans le matériau. En première approximation, on considérera que les contraintes observées ne sont dues qu'à l'irradiation.

2.2 Échantillons et irradiations

Les échantillons ont été obtenus par frittage sous charge d'une poudre de Ti_3SiC_2 . Ce matériau est rarement pur :

S5-Poster-20

en effet, la synthèse de Ti_3SiC_2 implique une proportion non négligeable de poudre non transformée. On estime que notre matériau contient 75 % de Ti_3SiC_2 , 20 % de TiC et 5 % $TiSi_2$.

Les échantillons ont été irradiés aux ions krypton $^{86}Kr^{18+}$ au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à Caen. L'énergie des ions était de 75 MeV pour un débit de fluence moyen de $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Deux paramètres ont pu être modulés pour les irradiations : la fluence et la température. Ainsi, trois irradiations différentes ont été réalisées ; le tableau 2 récapitule leurs paramètres.

Température d'irradiation /°C	Fluence / cm^{-2}
25	10^{14}
25	10^{15}
500	10^{15}

Tableau 2 : Paramètres d'irradiation des échantillons

Le code de calcul TRIM a permis d'évaluer divers paramètres relatifs à cette irradiation. Ainsi, le parcours moyen projeté est de $7,9 \mu\text{m}$, le pouvoir d'arrêt électronique est de $1,6 \times 10^4 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ et le pouvoir d'arrêt nucléaire est de $66 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

2.3 Techniques de caractérisation

Afin d'expliciter les phénomènes observés, les caractérisations des échantillons irradiés sont comparées à celles d'un témoin, préparé dans les mêmes conditions et non irradié.

La surface des matériaux est observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Force Atomique (AFM). Le MEB est un Jeol JSM 6400 utilisé sous une tension d'accélération de 15 kV et avec un détecteur à électrons secondaires. L'AFM est un Nanoscope III A utilisé en mode contact avec une sonde de constante de raideur $0,12 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ en nitrure de silicium.

La structure dans la zone irradiée de Ti_3SiC_2 a été analysée par Diffractométrie des Rayons X sous Incidence Rasante (DRX-IR). Le diffractomètre est un D5000 de Siemens à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

3. Résultats et discussion

Lors du recuit post-polissage, une couche blanche est apparue à la surface de nos échantillons ; celle-ci pourrait être provoquée par une oxydation de Ti_3SiC_2 . En effet, ce matériau est très facilement oxydable et il est probable qu'un oxyde se soit formé malgré l'atmosphère d'argon. De plus, d'après la littérature [6], l'oxydation de Ti_3SiC_2 débute par la formation d'une couche de TiO_2 avant la formation d'une couche $TiO_2 + SiO_2$ à l'interface $Ti_3SiC_2-TiO_2$; la couleur blanche de la surface peut donc laisser supposer la présence de TiO_2 .

Les matériaux ont donc été irradiés en présence d'une couche d'oxyde en surface. En conséquence la caractérisation des dégâts d'irradiation devra prendre en compte cet oxyde.

3.1 Microscopie Électronique à Balayage

Les images obtenues par MEB pour les 4 échantillons sont rassemblées sur la figure 1. Sur le témoin on observe la présence de reliefs sur une surface plane. Une analyse par EDX a permis de détecter la présence d'oxygène sur toute la surface de l'échantillon, aussi bien sur la partie plane que sur les reliefs, ce qui confirme la présence d'un oxyde.

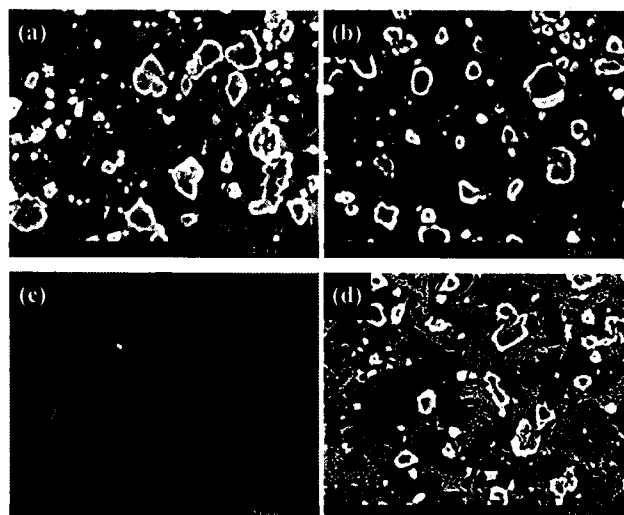


Figure 1 : Images MEB, grossissement x2000 : (a) échantillon témoin, (b) irradié à température ambiante à 10^{14} cm^{-2} , (c) irradié à température ambiante à 10^{15} cm^{-2} , (d) irradié à 500 °C à 10^{15} cm^{-2}

L'irradiation n'a pas été sans effet sur l'état de surface de Ti_3SiC_2 . En effet, on observe tout d'abord une diminution des reliefs avec l'augmentation de la fluence ; l'oxyde semble être pulvérisé et donc peu « résistant » à cette irradiation à l'ambiante. Par contre, l'irradiation à haute température a un effet totalement différent : les reliefs restent intacts alors que la partie plane semble s'endommager. L'oxyde serait donc plus « résistant » à une irradiation en température qu'à l'ambiante.

3.2 Microscopie à Force Atomique

L'AFM permet dans un premier temps de confirmer les observations réalisées en MEB quant à la « résistance » ou non de l'oxyde à l'irradiation. La figure 2 présente les images obtenues par AFM.

S5-Poster-20

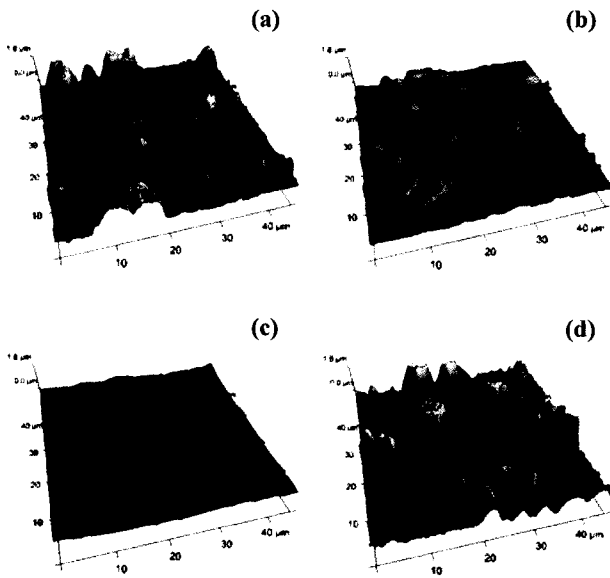


Figure 2 : Images AFM, scan de 45x45 μm^2 : (a) échantillon témoin, (b) irradié à température ambiante à 10^{14} cm^{-2} , (c) irradié à température ambiante à 10^{15} cm^{-2} , (d) irradié à 500 °C à 10^{15} cm^{-2}

Dans un second temps, cette microscopie permet d'évaluer la rugosité des échantillons grâce à une calibration en z. La rugosité est alors évaluée par le paramètre R_a défini par la norme ISO 4287 par :

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |z(x)| dx \quad (1)$$

où ℓ est la longueur sur laquelle est mesuré $z(x)$ [7].

Le tableau 3 présente les rugosités moyennes de chaque échantillon ; elle est calculée à partir de la rugosité mesurée sur une dizaine d'images représentatives de l'état de surface de chaque échantillon.

Température d'irradiation /°C	Fluence / cm^{-2}	Rugosité : R_a /nm
—	—	360
25	10^{14}	310
25	10^{15}	130
500	10^{15}	360

Tableau 3 : Rugosité moyenne mesurée par AFM

Ces mesures confirment quantitativement les évolutions observées par microscopies. Ainsi, à température ambiante l'augmentation de la fluence diminue la rugosité ; il y a pulvérisation des reliefs jusqu'à obtenir un état de surface plan. Par contre, l'irradiation à 500 °C n'a pas comme conséquence la réduction de la rugosité, bien que l'état de surface soit légèrement différent de celui du témoin.

3.3 DRX sous Incidence Rasante

La DRX-IR devrait permettre de lever l'incertitude sur la couche blanche apparue après recuit mais également de connaître l'évolution des différentes phases dans la partie irradiée ainsi que d'évaluer les changements cristallographiques. La figure 3 présente les diffractogrammes réalisés à des angles d'incidence α de 1° et 3°.

La première remarque que l'on peut formuler est que du TiO_2 , sous sa forme cristallographique rutile, s'est bien formé sur les échantillons avant irradiation. La profondeur de pénétration des rayons X est évaluée à 230 nm dans Ti_3SiC_2 et 300 nm dans TiO_2 pour $\alpha = 1^\circ$ et à 720 nm dans Ti_3SiC_2 et 960 nm dans TiO_2 pour $\alpha = 3^\circ$; comme le parcours moyen projeté est de 7,9 μm (cf. 2.2) la zone analysée pour les deux angles est bien une zone irradiée.

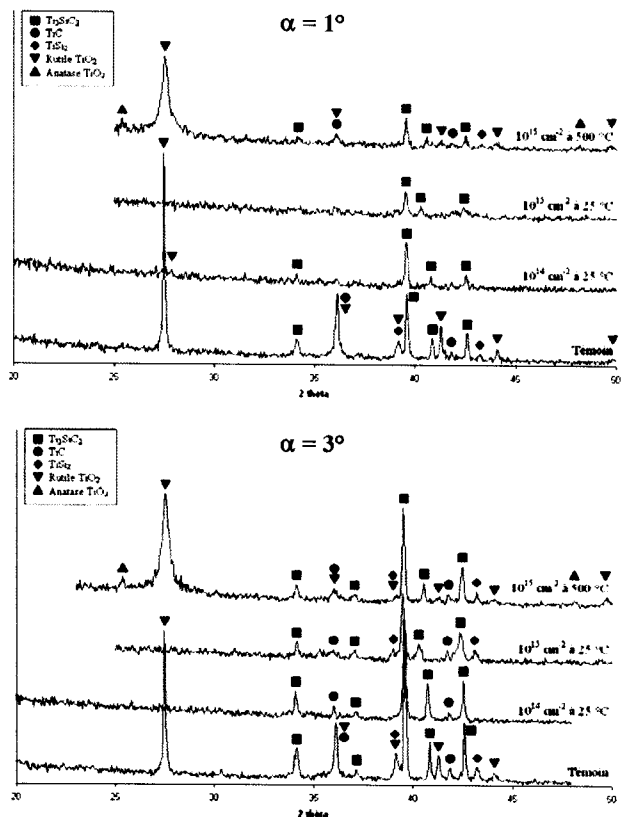


Figure 3 : DRX sous Incidence Rasante à $\alpha = 1^\circ$ et $\alpha = 3^\circ$

Ensuite, on peut remarquer la pulvérisation de la couche d'oxyde à température ambiante : celle-ci disparaît non seulement avec l'augmentation de la fluence, comme observé en microscopies, mais aussi avec la pénétration des rayons X. On en conclut que le rutile formé ne « résiste » pas à cette irradiation, surtout à forte fluence.

On note également la disparition des deux phases secondaires TiC et TiSi_2 en surface.

Le comportement sous irradiation de notre échantillon à 500 °C est également intéressant. Les microscopies

S5-Poster-20

avaient fait apparaître une couche d'oxyde non pulvérisée. La DRX-IR d'une part confirme cette observation, d'autre part renseigne sur la composition de cet oxyde : il n'est pas constitué que de rutile. En effet, la forme stable de TiO_2 à température ambiante, l'anatase, est également présente. Des investigations sont en cours pour comprendre ce phénomène, mais il semblerait que cette irradiation du rutile à 500 °C, température proche de la température de transition anatase → rutile (700 °C), provoque un changement de phase ; un essai de recuit dans les mêmes conditions que celles de l'irradiation permettrait d'éclaircir la présence d'anatase. De plus, une hypothèse à vérifier serait que l'anatase se forme en surface du rutile ; par conséquent, il serait plus « résistant » et donc protégerait le rutile de l'irradiation. Ceci expliquerait l'observation de l'oxyde non pulvérisé en microscopies et la présence des deux oxydes en DRX-IR.

Une dernière remarque porte sur la raie à $2\theta = 40,9^\circ$ de Ti_3SiC_2 ; en effet, celle-ci, qui correspond à la diffraction du plan 008, est fortement décalée en fonction des paramètres d'irradiation. Ce décalage est dû à une variation des paramètres de mailles. Le tableau 4 présente une évaluation du paramètre de maille de Ti_3SiC_2 pour chaque échantillon et chaque angle d'incidence.

Angle d'incidence	Fluence /cm ⁻²	Température d'irradiation /°C	Paramètres de maille	
			a /Å	c /Å
1°	—	—	3,065	17,65
	10 ¹⁴	25	3,065	17,68
	10 ¹⁵	25	3,058	17,89
3°	10 ¹⁵	500	3,061	17,76
	—	—	3,065	17,66
	10 ¹⁴	25	3,065	17,71
	10 ¹⁵	25	3,061	17,89
	10 ¹⁵	500	3,064	17,78

Tableau 4 : Paramètres de maille de Ti_3SiC_2 en fonction des paramètres d'irradiation

Ainsi, on note que le paramètre c évolue fortement. Ceci provient du fait que Ti_3SiC_2 a une structure hexagonale, donc une forte sensibilité suivant c. Ainsi, on peut supposer que l'insertion des atomes de krypton mais aussi le déplacement des atomes dans le matériau se fait préférentiellement le long de cet axe. Enfin, on remarque que le paramètre c diminue avec l'augmentation de la température ce qui peut laisser penser à une diffusion des

atomes de krypton ou à un recuit des défauts. Mais ces hypothèses sont à confirmer.

4. Conclusion

Cette recherche sur les dommages d'irradiation dans Ti_3SiC_2 débute et les caractérisations ont surtout porté sur l'oxyde TiO_2 formé après le recuit des échantillons. Néanmoins, ces premiers résultats sont prometteurs.

Tout d'abord, le rutile n'est pas « résistant » à une irradiation à 75 MeV au krypton à température ambiante : il est en effet pulvérisé par le faisceau d'ion.

Par contre, une irradiation à 500 °C permettrait la formation d'anatase et augmenterait la « résistance » de la couche d'oxyde. Une hypothèse reste à confirmer : l'anatase est-il plus « résistant » que le rutile ?

Enfin, en ce qui concerne Ti_3SiC_2 , sa maille cristalline se dilate suivant l'axe c, certainement à cause de l'insertion des atomes de krypton et du déplacement des atomes dans la zone endommagée.

Références bibliographiques

- [1] Barsoum, M.W. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials. *Am. Sci.*, 89, 334-343 (2001).
- [2] Barsoum, M.W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid St. Chem.*, 28, 201-281 (2000).
- [3] Travaglini, J. The corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in common acids and dilute NaOH. *Corros. Sci.*, 45, 1313-1327 (2003).
- [4] Gilbert, C.J. Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2 . *Scr. Mater.*, 42, 761-767 (2000).
- [5] Barsoum, M.W. Thermal properties of Ti_3SiC_2 . *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 429-439 (1999).
- [6] Gao, N.F. On physical and thermochemical properties of high-purity Ti_3SiC_2 . *Mater. Lett.*, 55, 61-66 (2002).
- [7] Zani, M.L. La mesure de rugosité ? Quelques normes... et plusieurs dizaines de paramètres. *Mesures*, 758, 59-63 (2003).