



**HAL**  
open science

# Étude du carbure de titane nano- et micro-structuré : élaboration et comportement en conditions extrêmes d'irradiation aux ions $40\text{Ar}^+$

Mehdi Gherrab

► **To cite this version:**

Mehdi Gherrab. Étude du carbure de titane nano- et micro-structuré : élaboration et comportement en conditions extrêmes d'irradiation aux ions  $40\text{Ar}^+$ . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10305 . tel-00958369v2

**HAL Id: tel-00958369**

**<https://theses.hal.science/tel-00958369v2>**

Submitted on 29 Sep 2014

**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.

# Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

## DIPLÔME de DOCTORAT

Spécialité : Physique des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Mehdi GHERRAB

### **Etude du carbure de titane nano- et micro-structuré : *élaboration et comportement en conditions extrêmes d'irradiation aux ions $^{40}\text{Ar}^+$***

Soutenue le 16 décembre 2013  
devant la Commission d'Examen

Jury :

M.	P.F.	Brevet	Président du jury
Mme.	M.F.	Beaufort	Rapporteur
M.	F.	Bernard	Rapporteur
Mme.	I.	Monnet	Examineur
M.	P.	Yvon	Examineur
Mme.	N.	Millard-Pinard	Directrice de thèse
M.	S.	Gavarini	Co-Directeur de thèse
M.	V.	Garnier	Co-Directeur de thèse



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

**M. François-Noël GILLY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

## *COMPOSANTES SANTE*

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux  
UFR d'Odontologie

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS



# Remerciements

Je souhaite en premier lieu souligner que cette thèse, effectuée en co-direction à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon et au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, a été possible par le financement de la région Rhône-Alpes à travers les membres de l'ARC énergie anciennement cluster de recherche MACODEV que je souhaite remercier.

Je souhaite ensuite vivement remercier ma directrice de thèse Nathalie Millard-Pinard (IPNL) et mes co-directeurs Stéphane Gavarini (IPNL) et Vincent Garnier (INSA de Lyon). J'ai beaucoup apprécié leur professionnalisme, leur rigueur, leur implication dans chaque expérience que j'ai dû mener ainsi que leur contribution active dans la rédaction de ce manuscrit. Merci également pour les réunions fréquentes et toujours très utiles.

Je tiens également à remercier : Pierre-François Brevet, Marie-France Beaufort, Frédéric Bernard, Isabelle Monnet et Pascal Yvon d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour leur remarques toujours très constructives.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mon travail de thèse. Je remercie très chaleureusement Sandrine Cardinal pour sa grande compétence et son aide très précieuse que ce soit pour les expériences par HP, la DRX ou encore l'ATD-ATG. J'ai également apprécié sa joie de vivre, son humour, son rire communicatif ainsi que ses précieux conseils.

Je remercie très fortement Thierry Douillard pour les longues heures passées au FIB pour réaliser les lames minces, pour sa forte implication dans les analyses MET et l'EBSD. Merci pour sa disponibilité et ses réponses à mes nombreuses questions.

Je tiens à remercier Xavier Jaurand du CT $\mu$  et Stéphane Gavarini (directeur du CT $\mu$ ) pour leur vive contribution aux analyses MET ainsi que David Troadec de l'IEMN pour sa réactivité sur la réalisation des lames minces.

Je remercie ensuite Guillaume Bonnefont pour sa disponibilité et sa gentillesse au cours des expériences SPS ainsi que Florian Mercier pour toutes ses formations sur les différents équipements du laboratoire MATEIS.

Merci à Helen Reveron pour sa formation BET, merci à Yves Jorand pour les essais de dispersion sur le sonitube et pour la pycnométrie ainsi qu'à Laurent Grémillard pour les essais de porosimétrie mercure.

Un grand merci à Stéphanie Sorieul, Philippe Alfaut et Laurent Daudin du CENBG pour les analyses par micro-sonde RBS. Merci à Yann Leconte du LFP pour les analyses chimiques élémentaires par combustion.

Je souhaite aussi sincèrement remercier toute l'équipe du service accélérateur de l'IPNL à commencer par Christophe Peaucelle le chef de groupe. Un grand merci à Clément Bernard et Raphael Fillol pour les matinées passées à mettre en place la chambre d'irradiation et leur aide sur l'accélérateur parfois capricieux.

Un grand merci aux stagiaires qui ont contribué à l'étude sur le TiC à commencer par Aurélie en thèse à l'IPNO et Joffrey qui me succède à l'IPNL. Merci pour votre investissement, votre grande capacité de travail, votre gentillesse et votre écoute. Merci également à Mickael pour sa bonne humeur et à Laurence pour son sérieux.

Merci aux membres du groupe ACE pour m'avoir très bien accueilli à commencer par la directrice du groupe Nathalie Moncoffre pour ses conseils avisés, sa gentillesse et les offres de post-doc qu'elle me transfère régulièrement. Merci à Nelly Toulhoat, Clotilde Gaillard, Yves Pipon et Nicolas Bererd pour leur bonne humeur et leur disponibilité. Merci à tous les doctorants du groupe ACE : merci à Gwennaëlle toujours très volontaire, altruiste et

sympathique ; merci à Maël à qui je souhaite beaucoup de courage pour sa dernière année ; merci à Antoine et bonne continuation à Paris ; Merci aux nouveaux arrivants à l'IPNL Nicolas et Guillaume qui vont passer beaucoup d'heures en salle de polissage ; Merci à Benoît pour ses blagues et sa bonne humeur.

Je remercie également tous les membres du laboratoire MATEIS à commencer par la paire André/Philippe pour les soirées aux Terreaux, les matchs de ligue des champions et autres délires. Courage pour la fin de ta rédaction André, je sais que tu as énormément de résultats et que tu travailles très dur.

Merci à mes anciennes co-bureau de l'insa Mira et Svetlana pour nos pauses café et nos conversations. Merci à mes co-bureau de quelques mois à savoir Carlos et Marta qui attaquent leur deuxième année déjà...

Merci à tous ceux que j'ai eu la chance de côtoyer : Béatrice, Marlyn, Fernando, Rabia, Jichao, Abel, Clarisse, Solène, Sylvain, Elie, Nicolas, Aurélien, Annie, Liliane, Antonia, Sandrine, Mihai, Laura.

Une pensée pour Rachid qui enseigne maintenant brillamment la Physique-Chimie en Guyane Française. Merci pour nos soirées FIFA, nos foots du dimanche et nos conversations tardives. Merci à tous mes amis de Paris, de Lyon et de Caen.

Enfin un merci très particulier à Fanny, celle qui a toujours été là pour moi au cours de ces trois dernières années. Merci pour ta patience, ton écoute, tes conseils et ton soutien sans faille. Sache que ta présence à énormément compté pour moi.

Je dédie ce manuscrit à mes parents, ma sœur et mes deux frères que je respecte énormément et qui sont et seront toujours à mes côtés.

## Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude et du développement de matériaux céramiques de type carbure pouvant être utilisés dans l'assemblage combustible des réacteurs nucléaires du futur. Depuis l'accident de Fukushima, ces céramiques réfractaires sont envisagées afin d'améliorer la sûreté dans les centrales à eau pressurisée actuelles. Sous forme de revêtements ou de gaines, ces matériaux pourraient en effet permettre de garantir une meilleure résistance de l'assemblage combustible notamment en conditions accidentelles à haute température.

Le principal frein à l'utilisation en réacteur de céramiques carbures sous forme frittée est leur faible ténacité qui a conduit à envisager l'utilisation de matériaux composites à matrice céramique. Ces matériaux sont constitués de fibres ou de tubes insérés dans une matrice céramique. Depuis quelques années, des techniques complexes permettant d'envisager la fabrication de gaines étanches aux produits de fission gazeux ont été perfectionnées (Procédés CVI et NITE®, utilisation d'un liner...). Quel que soit le procédé ou la forme finale du matériau envisagé, la mise en œuvre d'une matrice céramique à nanograins peut présenter un gain en termes de résistance à l'irradiation notamment. Parmi les céramiques envisagées se trouve le carbure de silicium qui a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies. D'autres matériaux sont également à l'étude comme le carbure de titane qui présente l'avantage de présenter une très haute température de fusion et également une conductivité thermique relativement conservée sous irradiation et à haute température.

Dans cette étude, nous avons choisi de nous intéresser à l'impact de la taille de grains sur certaines propriétés du matériau TiC. Notre démarche a été de synthétiser trois microstructures différentes par la technique SPS avec les tailles de grains moyennes suivantes:  $< 500$  nm,  $\approx 2$   $\mu\text{m}$  et  $\approx 30$   $\mu\text{m}$ . Dans un premier temps, nous avons déterminé les meilleures conditions de dispersion d'une poudre commerciale nanométrique ( $\approx 40$  nm). En effet, les nanograins présentent une tendance à l'agglomération et ces agglomérats peuvent influencer le processus de frittage. Nous avons ensuite défini les conditions optimales de frittage afin d'obtenir les trois microstructures souhaitées.

Les frittés ainsi obtenus ont alors été exposés à une fluence d'irradiation relativement élevée, à l'aide d'un faisceau externe d'ions  $^{40}\text{Ar}^+$  de 500 keV. Le choix des gaz rares comme particule incidente a été guidé par la problématique bien connue des produits de fission gazeux et de leur propension à former des bulles pouvant nuire à l'intégrité du matériau.

Cette fluence a été appliquée à température ambiante et à 1000°C systématiquement sur toutes les microstructures. A l'ambiante, ces irradiations ont induit la présence de cloques sous la surface pour les microstructures à taille de grain supérieure au micron ainsi que la présence de nano et microfissures au maximum d'implantation de l'argon laissant apparaître des cavités remplies de gaz rare. Un traitement thermique à 1000°C de ces échantillons

implantés a abouti à une exfoliation préférentielle de certaines cloques en surface laissant apparaître des cratères. Il en a résulté un relâchement important des espèces implantées. Les irradiations à 1000°C ont abouti à la délamination d'ensemble de grains pour les microstructures à taille de grain supérieure au micron et préférentiellement pour les grains orientés selon la direction  $\langle 111 \rangle$  avec les plans (111) parallèles à la surface. Ces zones délaminées sont liées à une accumulation et une coalescence de nanobulles de gaz rare qui sont des précurseurs des nano-fissures. On observe que les grains de taille inférieure à 100 nm semblent mieux résister à la fissuration.

Pour les 3 microstructures TiC types, l'oxydation va s'initier par la croissance de cristallites au sein des grains, et également au niveau des joints de grains pour la microstructure nanométrique. Cette dernière s'est avérée être la plus sensible à l'oxydation, probablement du fait de sa forte porosité et de ses joints de grains plus nombreux et peu denses. Dans tous les cas, les premiers stades de l'oxydation coïncident avec l'apparition d'îlots d'oxydes épars dont la taille et l'orientation dépendent de la direction cristallographique du grain sous-jacent.

# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>12</b>
<b>Chapitre I : Contexte de l'étude et rôle de la microstructure des matériaux de l'assemblage combustible</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 Historique du nucléaire et fonctionnement d'un réacteur</b>	<b>16</b>
1.1.1 Historique du nucléaire .....	16
1.1.2 Principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons thermiques.....	17
1.1.3 Principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides.....	21
1.1.4 Cycle du combustible nucléaire.....	22
<b>1.2 Les générations de réacteurs</b>	<b>25</b>
1.2.1 La première génération de réacteurs.....	25
1.2.2 La deuxième génération de réacteurs.....	26
1.2.3 La troisième génération de réacteurs .....	28
1.2.4 La quatrième génération de réacteurs.....	29
<b>1.3 Enjeux matériaux et choix du gainage du combustible</b>	<b>35</b>
1.3.1 Les combustibles carbures .....	35
1.3.2 Les carbures dans l'assemblage combustible.....	35
1.3.3 Matériaux de structure de l'assemblage combustible : choix et caractéristiques du TiC 38	
<b>1.4 Rôle de la microstructure</b>	<b>39</b>
1.4.1 Conséquences d'une nanostructuration .....	39
1.4.2 Création de défauts au sein du TiC.....	40
1.4.3 Etude d'oxydation .....	40
1.4.4 Comportement des PFs .....	41
<b>Références Chapitre I</b>	<b>42</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b> .....	<b>45</b>
<b>2.1 Techniques de caractérisation</b>	<b>46</b>
2.1.1 Caractérisation structurale.....	46
2.1.2 Caractérisation physico-chimique .....	51
2.1.3 Caractérisation microstructurale.....	58
2.1.4 Caractérisation par faisceaux d'ions.....	65
<b>2.2 Techniques de frittage sous charge</b>	<b>71</b>
2.2.1 Spark Plasma Sintering .....	71

2.2.2	Hot Pressing.....	72
2.2.3	Hot Isostatic Pressing .....	74
<b>2.3</b>	<b>Préparation de l'état de surface des échantillons</b>	<b>75</b>
<b>2.4</b>	<b>Procédé d'irradiation des matériaux</b>	<b>76</b>
	<b>Références Chapitre II</b>	<b>78</b>
	<b>Chapitre III : Caractérisation et oxydation de poudres nano et micro de TiC .....</b>	<b>79</b>
<b>3.1</b>	<b>Caractérisation des poudres</b>	<b>80</b>
3.1.1	Caractéristiques commerciales des poudres de TiC.....	80
3.1.2	Morphologie, tailles de cristallites et surface spécifique .....	81
3.1.3	Composition des poudres par analyses chimiques élémentaires .....	85
3.1.4	Caractérisation structurale.....	86
<b>3.2</b>	<b>Oxydation sous air des poudres de TiC</b>	<b>88</b>
3.2.1	Etude de la cinétique d'oxydation des poudres de TiC .....	88
3.2.2	Etude du mécanisme d'oxydation des poudres de TiC .....	91
3.2.3	Discussion de la partie oxydation sous air .....	94
<b>3.3</b>	<b>Oxydation dans l'eau et dispersion des nanopoudres de TiC</b>	<b>96</b>
3.3.1	Influence de l'eau sur l'oxydation des nanopoudres .....	96
3.3.2	Dispersion des nanopoudres de TiC.....	105
	<b>Références Chapitre III</b>	<b>112</b>
	<b>Chapitre IV : Optimisation des conditions de frittage et obtention de trois microstructures TiC types .....</b>	<b>114</b>
<b>4.1</b>	<b>Etude des conditions de frittage</b>	<b>115</b>
4.1.1	Comparaison des frittages SPS /HP .....	115
4.1.1.1	Effet de la température de frittage sur la densification du TiC.....	116
4.1.1.2	Caractérisation microstructurale des frittés .....	119
4.1.2	Optimisation de la densité des frittés par SPS .....	122
4.1.2.1	Optimisation des paramètres SPS .....	122
4.1.2.2	Densification post-SPS par HIP .....	127
<b>4.2</b>	<b>Préparation et caractérisation des trois microstructures TiC types</b>	<b>130</b>
4.2.1	Conditions de préparation par SPS et observations microstructurales .....	130
4.2.1.1	Cycle SPS pour obtenir chaque microstructure.....	130
4.2.1.2	Observations microstructurales .....	134
4.2.2	Caractérisation structurale par DRX.....	140
4.2.3	Composition par faisceaux d'ions.....	141

<b>Références Chapitre IV</b>	<b>145</b>
<b>Chapitre V : Comportement en température et sous faisceau d'ions des céramiques de TiC .....</b>	<b>147</b>
<b>5.1 Modifications microstructurales induites par irradiation</b>	<b>148</b>
5.1.1 Conditions expérimentales d'irradiation aux ions Ar <sup>+</sup> .....	148
5.1.2 Caractérisation des échantillons irradiés .....	150
5.1.2.1 Irradiations à température ambiante.....	150
5.1.2.2 Irradiations à 1000°C sous $\Phi^{Ar}$ .....	155
5.1.2.3 Traitement thermique post irradiation à 1000°C.....	165
<b>5.2 Etude de l'oxydation du TiC au cours des irradiations en Ar<sup>+</sup></b>	<b>167</b>
5.2.1 Profils de concentration en oxygène par RBS .....	167
5.2.2 Observations morphologiques après irradiation sous $\Phi^{Ar}$ à 1000°C.....	171
<b>Références Chapitre V</b>	<b>175</b>
<b>Discussion/Conclusion et perspectives .....</b>	<b>176</b>
<b>Références Discussion/Conclusion et perspectives</b>	<b>181</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>182</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>	<b>187</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>188</b>

# Introduction

Dans le contexte énergétique actuel, caractérisé par une demande croissante, il est important d'accroître l'offre énergétique tout en réduisant le plus possible les émissions de CO<sub>2</sub> ayant un impact sur le changement climatique.

Le nucléaire présente un certain nombre d'avantages comparé aux énergies carbonées d'un point de vue compétitivité économique et émissions de CO<sub>2</sub>.

En 2050, une puissance installée 3 à 4 fois supérieure à la puissance nucléaire actuelle est envisagée. Cependant, l'accident de Fukushima entraînant une hausse du coût de l'énergie nucléaire, notamment en raison des exigences de sûreté croissantes, et la crise économique pourraient ralentir cette expansion. De plus d'autres moyens de production d'énergie, tel que l'exploitation du gaz de schiste, présentent un intérêt non négligeable.

La consommation des ressources naturelles en uranium et la mauvaise utilisation du potentiel énergétique dans les centrales nucléaires actuelles nous posent des questions sur l'exploitation pendant des décennies des Réacteurs à Eau sous Pression (REP, réacteur de génération II) actuels.

En effet, le parc nucléaire français est aujourd'hui composé uniquement de REP. Les REP permettent à la France d'assurer les trois quarts de sa production d'électricité, ce qui lui permet d'atteindre un taux de dépendance en énergies fossiles relativement faible (environ 50%) au regard par exemple de la situation européenne (dépendance à 80%).

L'EPR (European Pressurized water Reactor), réacteur de génération III, constitue une amélioration des réacteurs de type REP (construction en cours en France à Flamanville). Il s'agit de réacteurs bénéficiant d'améliorations issues de l'expérience acquise par quelques décennies d'exploitation des réacteurs de génération II. L'EPR possédera un meilleur rendement de conversion de la chaleur en électricité et une sûreté accrue (essentiel depuis Fukushima) ainsi qu'une durée de vie plus longue.

La génération IV de réacteurs nucléaires est prévue à l'horizon 2040. Le Forum Génération IV, regroupant dix pays, avait pour objectif de définir les technologies nucléaires les plus prometteuses. Cette collaboration internationale a permis de souligner le caractère essentiel du recyclage du combustible et de l'économie des ressources. Dans les réacteurs à spectres de neutrons rapides de 4<sup>ème</sup> génération, il sera possible de valoriser la matière fertile (uranium 238) par transmutation en plutonium 239 qui lui est fissile. Ce cycle fermé du combustible permettra également de recycler les actinides mineurs (neptunium, américium, curium) pour les brûler et les soustraire ainsi aux déchets ultimes. Parmi tous les systèmes nucléaires évoqués au cours du Forum Génération IV, six concepts ont été sélectionnés comme novateurs. La France a été impliquée en priorité dans les trois systèmes RNR-Na (Réacteur à Neutrons Rapides et caloporteur Na), RNR-G (Réacteur à Neutrons Rapides et caloporteur Gaz) et RTHT (Réacteur à Très Haute Température). Cette nouvelle génération de réacteurs nécessite un effort important de recherche sur les matériaux, que ce soit pour le combustible utilisé mais aussi pour les matériaux de structure de l'assemblage combustible.

Les matériaux entourant le combustible seront soumis, dans le cadre de la génération IV de réacteurs, à des conditions extrêmes de température (jusqu'à 1600°C voire plus en conditions accidentelles) et d'irradiation (jusqu'à 200 déplacements par atome). Les matériaux sélectionnés au niveau du gainage (première enveloppe du combustible) devront également jouer le rôle de barrière de rétention des gaz de fission. Les gaz rares produits au sein du combustible peuvent à forte dose s'agréger en bulles, ce qui peut endommager le matériau avec formation de fissures pouvant nuire à l'intégrité de l'assemblage combustible. La propriété des matériaux à résister à la fracturation et à conserver leur intégrité sous l'effet de cette pression interne exercée par les gaz de fission est un des points cruciaux afin d'assurer la sûreté de nos réacteurs. Ainsi, il est très important de récolter des données en laboratoire afin de prévoir autant que possible le comportement des matériaux de structure en « conditions réacteur ».

La nanostructuration (taille de grain < 100 nm) pourrait apporter, au matériau concerné, de nombreuses améliorations de ses propriétés telles que la résistance à l'irradiation et aux chocs thermiques ou encore ses propriétés mécaniques. De plus la diminution de la taille de grain confère à la plupart des matériaux poly-cristallins des propriétés de superplasticité à haute température ce qui est un atout pour limiter la propagation de fissures dans des matériaux soumis à des températures élevées.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude et du développement de matériaux céramiques de type carbure pouvant être utilisés dans l'assemblage combustible des réacteurs nucléaires du futur. Le principal frein à l'utilisation de céramiques carbures sous forme frittée en réacteur est leur faible ténacité qui a conduit à envisager l'utilisation de matériaux composites à matrice céramique. Ces matériaux sont constitués de fibres ou de tubes insérés dans une matrice céramique. Depuis quelques années, des techniques complexes permettant d'envisager la fabrication de gaines étanches aux produits de fission gazeux ont été perfectionnées (Procédés CVI et NITE®, utilisation d'un liner...). Quelque soit le procédé ou la forme finale du matériau envisagé, la mise en œuvre d'une matrice céramique à nanograins peut présenter un gain en termes de résistance à l'irradiation notamment.

Dans cette étude, nous avons choisi de nous intéresser au cas d'une céramique réfractaire : le carbure de titane (TiC). L'impact de la microstructure du TiC (taille de grains nanométrique à quelques dizaines de microns) sur la résistance à une fluence d'irradiation relativement élevée, à l'aide d'un faisceau externe d'ions  $^{40}\text{Ar}^+$  de 500 keV à température ambiante et à 1000°C ainsi que sur la rétention de ces gaz rares, sera étudié. Notre démarche consiste à découpler irradiation et température afin d'étudier leurs effets respectifs. La tenue à l'oxydation du TiC dans l'environnement réacteur est également un enjeu important que nous avons cherché à évaluer au cours de ce travail.

Nos conditions en laboratoire nous conduisent à nous focaliser sur les phénomènes se produisant aux abords de la surface (dans les premiers  $\mu\text{m}$  typiquement). La proximité de la surface peut induire des effets particuliers et les éventuelles extrapolations au « bulk » du matériau doivent toujours dans ce cas être réalisées avec prudence.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre présente le contexte de cette étude à travers les différentes générations de réacteurs et leurs caractéristiques d'un point de vue combustible, caloporteur, températures et cycle du combustible. Les enjeux matériaux sont également abordés.

Le deuxième chapitre détaille les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse sur des poudres et des céramiques de TiC. Des techniques de caractérisation, des méthodes de synthèse de matériaux céramiques ainsi que des procédés d'irradiation et d'implantation des matériaux seront explicités.

Au cours du troisième chapitre, une caractérisation globale de poudres nanométriques et micrométriques de carbure de titane, de même qu'une comparaison des mécanismes d'oxydation sous air et dans l'eau de ces poudres seront présentées.

Le quatrième chapitre compare deux techniques d'élaboration de frittés, le SPS (Spark Plasma Sintering) et le HP (Hot Pressing) de carbure de titane et propose une optimisation des cycles de frittage afin de contrôler la taille des grains dans ces frittés et d'aboutir à trois microstructures types. Celles-ci présenteront des tailles de grains de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de microns.

Enfin, le cinquième chapitre expose le comportement des différentes microstructures types selon les conditions d'irradiation et de température. Des dégâts d'irradiation seront générés dans les frittés TiC via un faisceau externe d'ions argon. Ces irradiations externes se dérouleront soit à température ambiante, soit à 1000°C, avec également en parallèle un traitement thermique post-irradiation. Le suivi des éventuelles bulles d'argon formées permettra de mieux comprendre le comportement des gaz rares produits en réacteurs.

Le manuscrit s'achèvera par une discussion/conclusion qui précédera les perspectives envisagées.

# Chapitre I : Contexte de l'étude et rôle de la microstructure des matériaux de l'assemblage combustible

*Ce chapitre a pour objectif de présenter le contexte de cette étude et se décompose en cinq parties. La première partie est focalisée sur l'historique du nucléaire ainsi que sur le principe de fonctionnement d'un réacteur d'une part à neutrons thermiques et d'autre part à neutrons rapides puis sur le cycle du combustible nucléaire.*

*La deuxième partie expose les différentes générations de réacteurs avec leurs caractéristiques d'un point de vue combustible, caloporteur, températures, cycle du combustible...*

*La troisième partie décrit les enjeux matériaux des réacteurs du futur et justifie le choix du carbure comme matériau de gainage du combustible.*

*La quatrième partie a pour objet de définir le rôle de la microstructure du matériau de gainage. En effet les avantages apportés par une nanostructure sont évoqués. Enfin la dernière partie présente les objectifs et la démarche de l'étude.*

## Sommaire du chapitre I

<b>1.1</b>	<b>Historique du nucléaire et fonctionnement d'un réacteur.....</b>	<b>16</b>
1.1.1	Historique du nucléaire	16
1.1.2	Principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons thermiques	17
1.1.3	Principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides	21
1.1.4	Cycle du combustible nucléaire	22
<b>1.2</b>	<b>Les générations de réacteurs .....</b>	<b>25</b>
1.2.1	La première génération de réacteurs	25
1.2.2	La deuxième génération de réacteurs	26
1.2.3	La troisième génération de réacteurs	28
1.2.4	La quatrième génération de réacteurs	29
<b>1.3</b>	<b>Enjeux matériaux et choix du gainage du combustible.....</b>	<b>35</b>
1.3.1	Les combustibles carbures	35
1.3.2	Les carbures dans l'assemblage combustible	35
1.3.3	Matériaux de structure de l'assemblage combustible : choix et caractéristiques du TiC	38
<b>1.4</b>	<b>Rôle de la microstructure .....</b>	<b>39</b>
1.4.1	Conséquences d'une nanostructuration	39
1.4.2	Création de défauts au sein du TiC	40
1.4.3	Etude d'oxydation	40
1.4.4	Comportement des PFs	41

Références Chapitre I ..... 42

## 1.1 Historique du nucléaire et fonctionnement d'un réacteur

Cette première partie a pour objectif de présenter brièvement l'histoire du nucléaire, puis d'exposer le principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons thermiques dans un premier temps et d'autre part à neutrons rapides puis d'expliquer les différents aspects du cycle du combustible nucléaire.

### 1.1.1 Historique du nucléaire

La radioactivité naturelle fut découverte lors d'expériences menées sur la phosphorescence de cristaux de sulfate d'uranium. Elle est attribuée au physicien français Henri Becquerel en 1896 [Becquerel]. Par la suite, Pierre Curie et Marie Sklodowska-Curie s'intéressent à ces radiations sur des minéraux naturels et découvrent deux nouveaux éléments radioactifs que sont le polonium et le radium en 1898 [Curie].

L'ère de la physique nucléaire débute réellement en 1899 par l'intermédiaire d'Ernest Rutherford qui découvre que l'uranium émet deux radiations différentes qu'il nomme rayonnements  $\alpha$  et  $\beta$ . Il introduit en 1900 la notion de période radioactive et élabore en 1902 avec Frederick Soddy les lois physiques des phénomènes radioactifs et démontre que les radioactivités  $\alpha$  et  $\beta$  entraînent la « transmutation » d'un noyau en un autre.

E. Rutherford estime que le dégagement d'énergie dû aux désintégrations nucléaires est de 20 000 à 100 000 fois plus important que celui d'une réaction chimique [Rutherford.a]. Cette idée d'une grande énergie contenue dans les noyaux trouve un début de confirmation théorique en 1905 avec la découverte par Einstein de l'équivalence masse-énergie [Einstein]. C'est en 1911 qu'Ernest Rutherford apporte sa plus grande contribution à la science en découvrant le noyau atomique [Rutherford.b]. Niels Bohr élabore par la suite le modèle de l'atome, constitué d'électrons gravitant autour du noyau en 1913 [Bohr]. Ernest Rutherford réalise en 1919 la première transmutation nucléaire artificielle. Par bombardement de particules  $\alpha$ , il transforme l'azote en oxygène [Rutherford.c].

En 1934, Irène et Frédéric Joliot-Curie [Joliot] découvrent la radioactivité artificielle en bombardant de l'aluminium-27 avec une particule  $\alpha$  provenant d'une source de radium produisant ainsi du phosphore-30 qui se transmutera en silicium-30.

La découverte de la fission nucléaire est attribuée à Otto Hahn et son équipe, composée de Fritz Strassmann et Lise Meitner, en 1938 qui établirent que le bombardement de noyaux d'uranium par des neutrons avait provoqué leur fission en deux fragments libérant une énorme quantité d'énergie [Hahn]. Joliot reprit l'expérience et mit en évidence un aspect fondamental qui est la libération de neutrons en plus des deux fragments de fission (3 en moyenne selon ses estimations) [Halban]. Cette découverte permet d'envisager une réaction en chaîne de fissions. Une telle réaction, après avoir été initiée, pourra s'auto-entretenir, voire se développer. Ainsi, Joliot et ses collaborateurs déposèrent trois brevets pour un dispositif de production d'énergie, que l'on appelle désormais réacteur nucléaire. On trouve, décrites dans ces brevets, les deux applications de l'énergie nucléaire à savoir l'application pacifique à la production maîtrisée d'énergie et l'application à un engin explosif susceptible d'atteindre une puissance très supérieure à celle de toutes les bombes classiques.

Le premier réacteur nucléaire fut réalisé, à Chicago, par Enrico Fermi et son équipe: la première « divergence », à une puissance de moins d'un watt, eut lieu le 2 décembre 1942. D'autres machines beaucoup plus grosses furent ensuite construites à Hanford pour fabriquer les quantités de plutonium nécessaires aux armes. La production d'énergie n'était pas l'objectif assigné à ces machines. Dès la fin de la seconde guerre mondiale le savoir-faire ainsi acquis

fut valorisé dans des recherches destinées à la production d'électricité d'origine nucléaire. C'est ainsi que les principaux pays industriels, les États-Unis, le Canada, la Grande Bretagne, l'URSS... et, comme nous allons le voir, la France, se sont lancés dans des programmes ambitieux de développement de l'énergie nucléaire à usage pacifique.

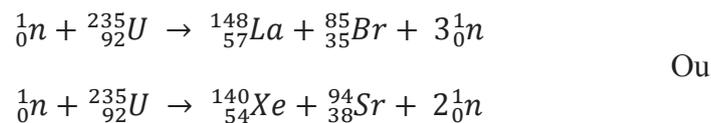
### 1.1.2 Principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons thermiques

Au fil des années, les réacteurs nucléaires n'ont cessé d'évoluer, de gagner en performance et en rendement thermique en intégrant en continu les nouvelles innovations technologiques. Depuis la mise en service des premiers réacteurs nucléaires en France dans les années soixante, différentes solutions technologiques ont été mises au point en fonction du type de combustible utilisé, du caloporteur, du modérateur choisis et de l'énergie des neutrons incidents.

Les différentes générations de réacteurs fonctionnent sur le principe de l'exploitation de l'énergie thermique libérée lors de la fission nucléaire. La fission est la scission d'un noyau lourd fissile (uranium 235 : combustible naturel ou enrichi, plutonium 239...) qui, sous l'impact d'un neutron, se scinde en deux fragments plus légers que l'on nomme fragments de fission ou produits de fission (PFs). Une centaine de nucléides différents sont susceptibles d'être libérés au cours de la fission.

La fission s'accompagne d'un grand dégagement d'énergie typiquement de l'ordre de 0.9 MeV par nucléon donc de l'ordre de 200 MeV [CEA] dans le cas de la fission de l'uranium 235. Cette énergie thermique est exploitée par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur (gaz, eau ou métal liquide comme le sodium) qui transporte la chaleur afin de la convertir en énergie mécanique puis en électricité. Il a également pour rôle de maintenir la température du combustible dans les normes en vigueur.

Simultanément à cette libération d'énergie, se produit la libération de neutrons, 2.5 en moyenne [Clefs.a)], permettant ainsi d'entretenir une réaction en chaîne. Voici quelques équations illustrant la réaction de fission de l'uranium 235 :



Dans les réacteurs actuels de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée), l'énergie des neutrons incidents est de l'ordre de 0.025eV. On parle dans ce cas de neutrons thermiques [Clefs.b)]. En revanche, les neutrons émis lors de ces fissions ont une énergie de 1 à 2 MeV. On parle alors de neutrons rapides [Clefs.a)]. Comme indiqué sur la figure I.1, la section efficace de fission de l'uranium 235 avec des neutrons thermiques de 0.025 eV est d'environ 500 barns contre environ 1 barn entre 1 et 2 MeV avec des neutrons rapides [NNDC].

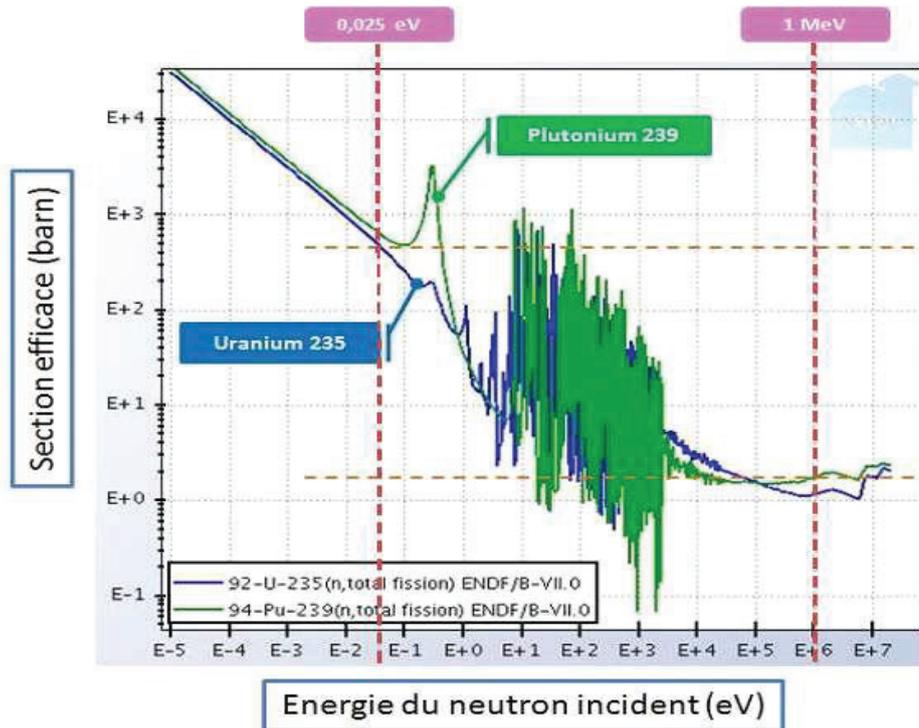
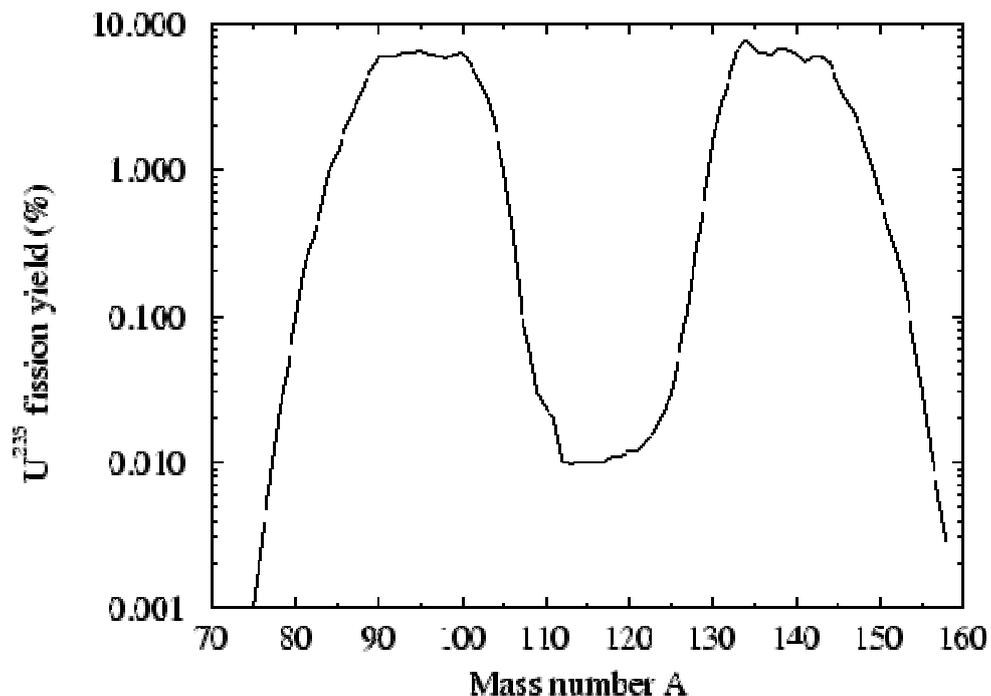


Figure I.1: Section efficace de fission de l'uranium 235 et du plutonium 239 en fonction de l'énergie du neutron incident [NNDC].

Comme indiqué précédemment, la fission de l'uranium 235 par des neutrons thermiques implique la libération de deux PFs plus légers. La figure I.2 ci-dessous représente le rendement de fission en fonction du nombre de masse des PFs. Deux maxima de rendement de fission de  $^{235}\text{U}$  sont observés autour de 95 et 140 nucléons respectivement.



**Figure I.2: Rendement de fission en fonction du nombre de masse des PFs dans le cas de l'uranium 235 fissionné par des neutrons thermiques [Bemporad].**

Ces PFs peuvent apparaître sous différents états chimiques et sont regroupés dans des groupes distincts comme les éléments solubles dans la matrice du combustible formant des solutions solides (La, Ce...) [Kurosaki]. D'autres éléments ont tendance à former des précipités de type oxydes ou métalliques (Mo, Cs...). Finalement, d'autres produits de fission (I, Br...) peuvent former des composés de type volatils (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) ou sont directement à l'état gazeux (gaz rares : Xe, Kr...).

L'inventaire des 15 principaux produits de fission ainsi que leurs rendements de fission cumulés sont indiqués dans le tableau I.1 ci-dessous.

Produit de fission	Rendements de fission cumulés (%)
Br	1,30 ± 0,01
Kr	1,59 ± 0,03
Sr	5,73 ± 0,13
Zr	6,50 ± 0,07
Nb	6,57 ± 0,08
Mo	6,13 ± 0,09
Tc	6,13 ± 0,09
Ru	3,51 ± 0,09
I	16,56 ± 0,39
Xe	14,65 ± 0,47
Cs	6,22 ± 0,07
Ba	6,31 ± 0,09
La	6,31 ± 0,09
Ce	11,33 ± 0,20
Nd	7,70 ± 0,09

**Tableau I.1 : Inventaire des principaux PFs et rendements de fission cumulés pour l'uranium 235 [Nichols].**

Lors de la fission de l'uranium 235 par des neutrons thermiques, l'iode et le xénon sont produits en fortes proportions. L'iode est très pénalisant pour la santé car il est volatile et capable de se fixer sur la thyroïde. Le xénon est un gaz rare et donc moins réactif mais également volatil. L'ensemble des gaz rares produits dans le combustible ont par ailleurs la propriété de s'agréger en bulles à forte dose, ce qui peut endommager le matériau contenant ces bulles avec formations de fissures pouvant nuire à l'intégrité de l'assemblage combustible, notamment en conditions incidentelles ou accidentelles (fortes températures et taux de fission élevés) et induire une migration de ces espèces. La compréhension des mécanismes de nucléation et de migration/coalescence de bulles de gaz au sein du combustible et des matériaux environnants est un enjeu important. La propriété des matériaux à résister à la fracturation sous l'effet des gaz de fission est essentiel afin d'assurer la sûreté de nos réacteurs.

Dans les réacteurs actuels, les neutrons incidents sont thermiques alors que les neutrons émis lors de ces fissions sont rapides. Pour alimenter cette réaction en chaîne, il faut donc réduire l'énergie de ces neutrons émis, c'est le rôle du modérateur. Dans le modérateur, le neutron subit une série de chocs successifs avec des noyaux légers. La perte moyenne d'énergie au cours d'un choc est caractérisée par le paramètre de ralentissement  $\xi$  qui dépend de la nature du noyau et s'exprime de la manière suivante :

$$\xi = 1 + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \ln(\alpha) \text{ avec } \alpha = \frac{(A - 1)^2}{(A + 1)^2} \text{ et } A \text{ le nombre de masse}$$

Le nombre moyen de chocs nécessaires aux neutrons pour passer d'une énergie  $E_0$  (2 MeV) à une énergie  $E_1$  ( $2.5 \times 10^{-8}$  MeV) se calcule alors de la manière suivante :

$$X = \frac{\ln(E_0) - \ln(E_1)}{\xi}$$

Le tableau ci-dessous représente les valeurs de  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\xi$  et  $X$  obtenues pour différents atomes modérateurs (qui ralentissent les neutrons) afin de passer de neutrons rapides à des neutrons thermiques :

	A	$\alpha$	$\xi$	X
Hydrogène	1	0	1	18
Deutérium	2	0.111	0.725	25
Carbone	12	0.983	0.158	115

**Tableau I.2 : Coefficient de ralentissement et nombre de collisions sur le modérateur pour passer d'un neutron rapide à un neutron thermique [Marguet].**

L'hydrogène semble être un ralentisseur efficace, cependant il faut prendre en compte la section efficace de diffusion du modérateur ( $\Sigma_d$ ) qui doit être forte ainsi que la section efficace macroscopique de capture du neutron ( $\Sigma_a$ ) qui doit être faible pour avoir un bon modérateur. On définit ainsi les grandeurs que sont le pouvoir de modulation ( $\xi \Sigma_d$ ) et l'efficacité du modérateur ( $\xi \frac{\Sigma_d}{\Sigma_a}$ ). Ces valeurs sont reportées dans le tableau I.3 ci-dessous.

	$\Sigma_a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\xi \Sigma_d$ (cm <sup>-1</sup> )	$\xi \frac{\Sigma_d}{\Sigma_a}$
H <sub>2</sub> O	0.02	1.5	75
D <sub>2</sub> O	0.000008	0.18	22500
C <sub>graphite</sub>	0.0004	0.063	157

**Tableau I.3 : Pouvoir de modulation et efficacité du modérateur [Marguet].**

On observe donc que H<sub>2</sub>O est un bon ralentisseur avec le terme  $\xi \Sigma_d$  le plus élevé. En revanche, il ne s'agit pas d'un modérateur très efficace car le rapport  $\xi \frac{\Sigma_d}{\Sigma_a}$  est le plus faible des 3 modérateurs présentés ici. Ceci est lié à la forte section efficace de capture neutronique de l'hydrogène. La connaissance de tous ces paramètres permet de contrôler la rapidité à laquelle

une nouvelle fission va se produire et donc d'alimenter plus ou moins rapidement la réaction en chaîne.

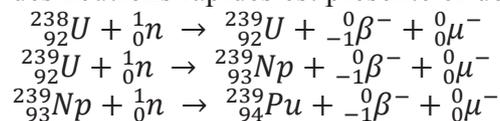
Un autre moyen de contrôler la réaction en chaîne, d'un point de vue du rendement thermique et de la sécurité, est assuré par l'utilisation de "barres de contrôle" neutrophages par exemple à base de bore ou de cadmium. Ces barres sont mobiles dans le cœur du réacteur : elles peuvent être remontées ou extraites en fonction du nombre de neutrons à absorber. Elles permettent de piloter le réacteur et de stopper presque instantanément la réaction en chaîne en cas d'incident par l'enfoncement complet de ces barres au sein du combustible.

### 1.1.3 Principe de fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides

D'après la figure I.1, la section efficace de fission de l'uranium 235 avec des neutrons rapides est très faible et avoisine seulement 1 barn (contre 500 barns avec des neutrons thermiques). Etant donné la faible section efficace de fission de l'uranium 235, l'enrichissement en matière fissile pour un réacteur à neutrons rapides (>15%) doit être bien plus élevé qu'en neutrons thermiques (4-5%) [Delbecq]. Le flux neutronique et la puissance spécifique (en kW/cm<sup>3</sup>, représente la puissance rapportée au volume du plus petit élément combustible) sont également plus importants d'un facteur 10 avec des neutrons rapides. Ces réacteurs à neutrons rapides nécessitent l'utilisation d'un caloporteur qui transporte efficacement la chaleur. Dans un réacteur à neutrons rapides, la vitesse des neutrons ne doit pas être ralentie par l'utilisation d'un modérateur.

L'un des avantages principal de l'utilisation d'un spectre de neutrons rapides est de pouvoir valoriser la matière fertile. En effet, la désintégration de l'isotope 238 de l'uranium nécessite un spectre de neutrons rapides avec une énergie minimale de fission de 0,8 MeV.

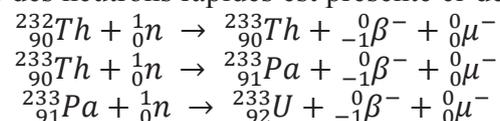
Un exemple de réaction par des neutrons rapides est présenté ci-dessous :



La désintégration de l'uranium 238 par un neutron rapide peut aboutir à la formation de plutonium 239 qui lui est fissile. La fission du plutonium 239 par des neutrons rapides libère environ 3 neutrons. Parmi ces trois neutrons, le premier va permettre d'entretenir la réaction de fission. Le deuxième va être capturé par un noyau d'uranium 238 et redonner un noyau de plutonium 239, c'est l'isogénération définie par production d'autant de combustible fissile qu'il en est consommé. Le dernier neutron va soit être capturé par les matériaux de structure, soit de nouveau être capturé par un noyau <sup>238</sup>U et donner un deuxième noyau de <sup>239</sup>Pu, c'est la surgénération qui se traduit par la production de plus de matière fissile qu'il en est consommée.

Un autre moyen de valoriser la matière fertile est possible par désintégration du thorium 232 qui est une ressource naturelle trois fois plus abondante que l'uranium. La désintégration de l'isotope 232 du thorium nécessite un spectre de neutrons rapides avec une énergie minimale de fission de 1,2 MeV.

Un exemple de réaction par des neutrons rapides est présenté ci-dessous :



La désintégration du thorium 232 par un neutron rapide peut aboutir à la formation d'uranium 233 fissile.

### 1.1.4 Cycle du combustible nucléaire

L'obtention du combustible nucléaire utilisé dans les centrales actuelles ainsi que son retraitement résultent d'un ensemble d'étapes regroupées dans ce que l'on appelle le cycle du combustible nucléaire (cf. figure I.3).

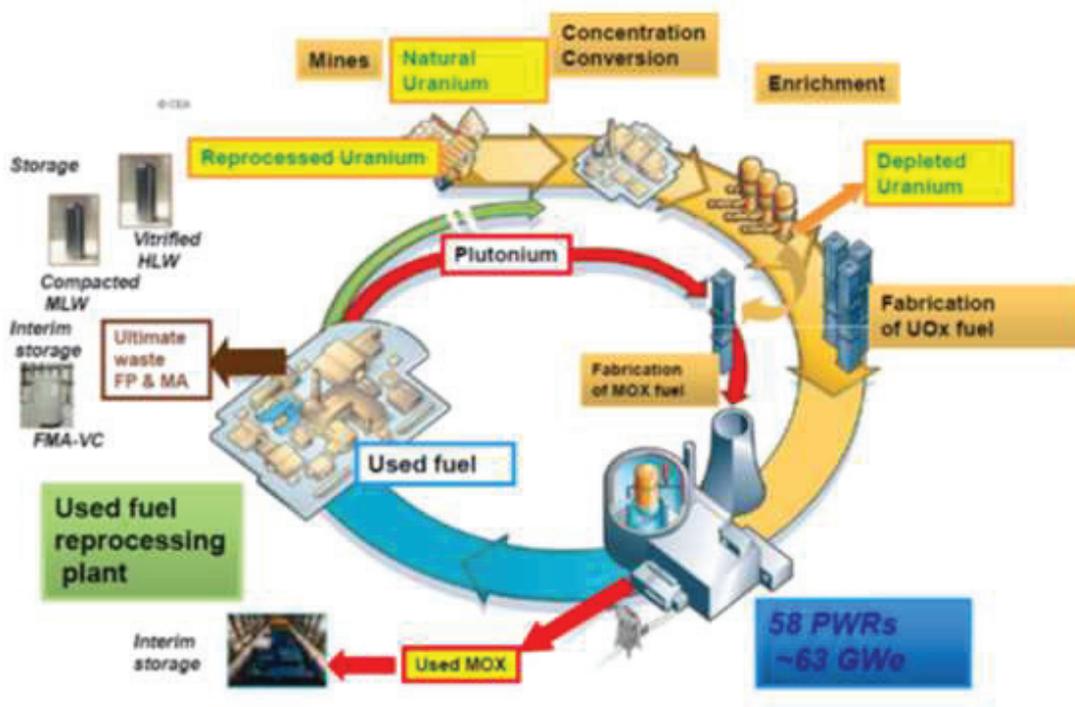


Figure I.3: Cycle du combustible nucléaire [Carré.a)].

#### De l'extraction au combustible :

La première étape est celle de l'extraction du minerai d'uranium ainsi que l'obtention, par voie alcaline ou acide, d'un concentré d'uranium le 'yellow cake' qui est une poudre jaune vif contenant 75% d'oxyde d'uranium. Le 'yellow cake' est converti en tétrafluorure d'uranium ( $UF_4$ ) puis en hexafluorure d'uranium ( $UF_6$ ) par un procédé d'enrichissement : l'ultracentrifugation qui remplace le procédé par diffusion gazeuse.

L'uranium naturel ne contenant que 0.7% d'uranium 235 fissile (99.3 %  $^{238}U$ ), il est indispensable de procéder à l'étape d'enrichissement afin d'augmenter le taux de matière fissile qui permettra d'alimenter la fission.

Après enrichissement, l' $UF_6$  est converti en oxyde d'uranium sous la forme d'une poudre noire. La poudre noire est comprimée, puis frittée pour former des pastilles d' $UO_2$  enrichie de 3 à 5% en uranium 235 dans le cas de réacteurs à neutrons thermiques. Une partie de l'uranium enrichi va donc servir à la formation de combustible de type  $UO_2$  ( $UOx$  : Uranium

Oxide figure I.3) et l'uranium appauvri va servir à la formation du combustible de type MOx (Mixed Oxide).

### **Les types de combustible :**

Parmi les types de combustibles nucléaires utilisés jusqu'à présent se trouvent l'oxyde d'uranium  $UO_2$  ( $T^{\circ}\text{fusion } UO_2 \sim 3120^{\circ}\text{C}$ ) et le combustible MOx ( $T^{\circ}\text{fusion } PuO_2 \sim 2700^{\circ}\text{C}$ ) [Popov] utilisés dans les réacteurs actuels de type REP. L'utilisation d'un combustible MOx abaisse la température de fusion du cœur du réacteur et augmente la radiotoxicité du combustible par la contribution du plutonium. Ces deux éléments sont à prendre en considération pour prévenir des risques de fusion du cœur du réacteur.

D'autres types de combustibles sont à l'étude, par exemple les combustibles carbures et nitrures d'uranium et de plutonium ainsi que les combustibles métalliques envisagés dans les réacteurs du futur et que nous verrons plus en détail dans la partie 1.3.1.

### **Cycle ouvert/fermé :**

On distingue deux types de cycle du combustible, le cycle ouvert et le cyclé fermé.

Le cycle ouvert, notamment utilisé aux Etats-Unis et en suède, consiste à ne pas recycler le combustible utilisé malgré son potentiel énergétique et à le considérer en bloc comme un déchet. A la sortie du réacteur, le combustible suit les voies de conditionnement et d'entreposage prévues pour les différents types de déchets nucléaires.

Le cycle fermé, employé notamment en France et au Japon, consiste à recycler les matières valorisables (fissiles et fertiles) par traitement chimique de séparation de l'uranium et du plutonium. Il consiste également à recycler le plutonium sous forme de combustible MOx.

Le combustible utilisé contient, en plus de la matière fissile et fertile, des produits de fission ainsi que des actinides mineurs (principalement Np, Am, Cm). La transmutation de ces actinides mineurs en fragments plus stables et moins radiotoxiques est possible en cycle fermé. Cette transmutation est envisagée pour les réacteurs du futur en utilisant un spectre de neutrons rapides (afin d'éviter les captures neutroniques) avec un flux neutronique de grande intensité.

### **Le recyclage et les déchets :**

Après utilisation en centrale, le combustible  $UO_2$  utilisé est entreposé en piscine pendant 4 à 5 années. Ce combustible contient 94 % d'uranium 238 recyclable, 1 % d'uranium 235 recyclable, 1 % de plutonium recyclable, 0,1% d'actinides mineurs et 4% de produits de fission (déchets ultimes). Le combustible est alors traité par le procédé PUREX® (Plutonium Uranium Refining by EXtraction). Ce procédé consiste à utiliser l'acide nitrique pour dissoudre l'uranium, le plutonium, des autres actinides et de la plupart des produits de fission. Il permet également, en utilisant le phosphate de tri-n-butyle (TBP), de séparer l'uranium du plutonium et de les purifier.

Les déchets nucléaires ultimes seront dans un premier temps entreposés puis stockés. La loi française n° 91-1381 du 30 décembre 1991, aussi connue sous le nom de loi Bataille a été promulguée pour trouver des solutions à la gestion des déchets radioactifs comme la séparation et la transmutation des déchets radioactifs à vie longue ainsi que le stockage en zones géologiques. Une compensation financière étant prévue pour les collectivités qui accueillent des déchets nucléaires.

La loi Bataille a été complétée en juin 2006, à l'issue de la période de 15 ans maximum prévue par cette dernière pour rendre compte de l'évaluation des recherches sur la gestion des déchets radioactifs. Ainsi, ont été adoptées les lois n°2006-686 du 13 juin 2006 et n°2006-739 du 28 juin 2006 afin de fixer un échéancier pour les sites géologiques d'accueil.

## 1.2 Les générations de réacteurs

Cette deuxième partie va détailler les différentes générations de réacteurs qui se sont succédé à partir des années 50 avec les premiers réacteurs de type UNGG, en passant par les réacteurs à eau actuels de type REP et EPR pour en arriver aux réacteurs envisagés dans un futur proche dits de 'génération IV'. Les différentes évolutions technologiques d'un point de vue du modérateur, du caloporteur, du combustible, du matériau de cœur dans l'assemblage combustible ou encore du type de neutron utilisés seront exposées.

### 1.2.1 La première génération de réacteurs

En France, la première génération de réacteurs nucléaires a été développée dans les années 50-70. Il s'agit de réacteurs de la filière UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) utilisant l'uranium naturel comme combustible lui-même gainé d'un alliage à base de magnésium (Magnox au Royaume-Uni). Les réacteurs UNGG construits en France sont au nombre de 9, la puissance électrique des derniers réacteurs construits dans la centrale Chinon 3 avoisinait les 480 MWe (« MégaWatt électrique ») [ASN]. Ces réacteurs étaient adaptés à la situation de la France dotée de réserves en uranium naturel et maîtrisant la technologie de fabrication et d'utilisation de ce combustible. Le modérateur utilisé était le graphite possédant un faible pouvoir modérateur ( $\xi\Sigma_d \sim 0.063\text{cm}^{-1}$  cf. tableau I.3) et imposant ainsi des tailles d'installation considérables. Le caloporteur de ces réacteurs UNGG était le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) sous pression à 29 bars [clefs.c].

Les réacteurs de cette filière présentent de nombreux inconvénients comme les problèmes de pureté du graphite qui contient du lithium et du bore pouvant conduire sous flux neutronique à la formation d'un produit d'activation très pénalisant qu'est le tritium [Perrin]. D'autres produits d'activation tels que le carbone 14 et le chlore 36 sont à prendre en considération.

La complexité du chargement du combustible est également à souligner. En effet, un réacteur de la filière UNGG est plus volumineux et plus coûteux qu'un réacteur fonctionnant avec de l'uranium enrichi et de l'eau. Le problème majeur de ces réacteurs est associé à la corrosion des pièces de structure par les radicaux oxydants produits de la radiolyse du CO<sub>2</sub> [Bonaf].

La filière UNGG sera abandonnée au début des années 70. Le dernier réacteur UNGG a été arrêté en 1994 lorsque la France a accédé à la technologie de la filière des réacteurs à eau sous pression (REP).

Un autre type de réacteurs appartient à la première génération. Il s'agit des réacteurs de la filière CANDU (CANada Deuterium Uranium) élaborée dans les années 50 au Canada. Dans ce type de réacteur, le combustible est refroidi par circulation d'eau lourde dans des tubes parallèles disposés à 30 centimètres les uns des autres et contenant des pastilles d'uranium. Cette eau lourde atteint, dans ces tubes, une température proche des 300°C et se trouve sous pression à environ 100 atmosphères d'où la dénomination « tube de force » ou de « pression ». Le modérateur à eau lourde absorbe très peu les neutrons et présente une très

bonne efficacité ( $\xi \frac{\Sigma_d}{\Sigma_a}$  de 22500 cf. tableau I.3), ce qui permet à ce type de réacteur d'utiliser de l'uranium naturel. Cette spécificité peut séduire les pays désireux de s'affranchir de la nécessité de l'enrichissement de l'uranium. Les Canadiens disposent de 22 réacteurs de type CANDU, dont deux sont à l'arrêt, et ont exporté le concept dans de nombreux pays (Etats-Unis, Russie, Inde, Pakistan, Roumanie, Corée, Chine...).

## 1.2.2 La deuxième génération de réacteurs

Le parc nucléaire français est aujourd'hui composé uniquement de réacteurs à eau sous pression (REP). La puissance installée du parc des REP est de 63 gigawatts avec 58 réacteurs répartis sur 19 sites ; leur âge moyen est de 24 ans. Les REP permettent à la France d'assurer les trois quarts de sa production d'électricité, ce qui lui permet d'atteindre un taux de dépendance en énergies fossiles relativement faible (environ 50%) au regard par exemple de la situation européenne (dépendance à 80%).

La mise en service du premier réacteur de série de la filière REP en 1977 (puissance électrique de 900 MWe) à Fessenheim marque l'avènement en France de la deuxième génération de réacteurs nucléaires. Construits en France jusqu'en 1995 (puissance électrique pouvant atteindre de 1300 à 1450 MWe [DEN]), les réacteurs à eau sous pression fonctionnent sur le principe du réchauffement de l'eau sous une pression de 155 bars [Clefs.a]. Cette eau, servant à la fois de caloporteur et de modérateur, circule dans les assemblages contenant le combustible nucléaire de type dioxyde d'uranium ( $UO_2$ ) enrichi en uranium 235 fissile de 3 à 5% [CEA] et cède sa chaleur au circuit secondaire constitué de générateurs de vapeur. Si le principe de fonctionnement est resté le même entre les premiers réacteurs des années 70-80 et les derniers construits au début des années 90, ils n'ont cessé d'évoluer et d'accroître leur puissance électrique. Des améliorations ont été apportées aux REP, avec en particulier, la mise en œuvre du combustible MOx. Ce combustible permet d'économiser de l'uranium et de réutiliser le plutonium produit en réacteur. En France, 21 réacteurs de type REP utilisent du combustible MOx [AREVA].

L'oxyde d'uranium enrichi ou le MOx est conditionné sous forme de pastilles frittées ayant un diamètre de l'ordre du centimètre. Les pastilles sont empilées dans une gaine métallique, en alliages de zirconium, qui a un rôle de confinement des PFs, de maintien mécanique des pastilles et d'évacuation de la chaleur. L'ensemble est appelé crayon combustible ; cet élément de structure présente une hauteur d'environ 4 m [Clefs.a]. Le crayon est constitué de deux bouchons d'extrémités soudés, d'une chambre d'expansion (ou plenum) pour les gaz de fission relâchés. Le crayon de combustible est rempli d'hélium sous une pression de 25 bars pour compenser la pression externe du caloporteur. Les gaines en alliages de zirconium présentent l'avantage d'être transparent aux neutrons. De plus, il possèdent de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. L'alliage le plus couramment utilisé jusqu'à ce jour a été le Zircaloy-4, mais il est actuellement remplacé par de nouveaux alliages à base de zirconium et de niobium encore plus résistants à la corrosion.

Les crayons de combustible sont regroupés pour former un assemblage combustible dans lequel ils sont arrangés en réseau dans une structure à maille carrée assurant leur maintien mécanique (cf. figure I.4). Cet arrangement géométrique permet la circulation de l'eau entre les crayons et donc l'évacuation hors du cœur de la chaleur engendrée dans le cœur du réacteur.

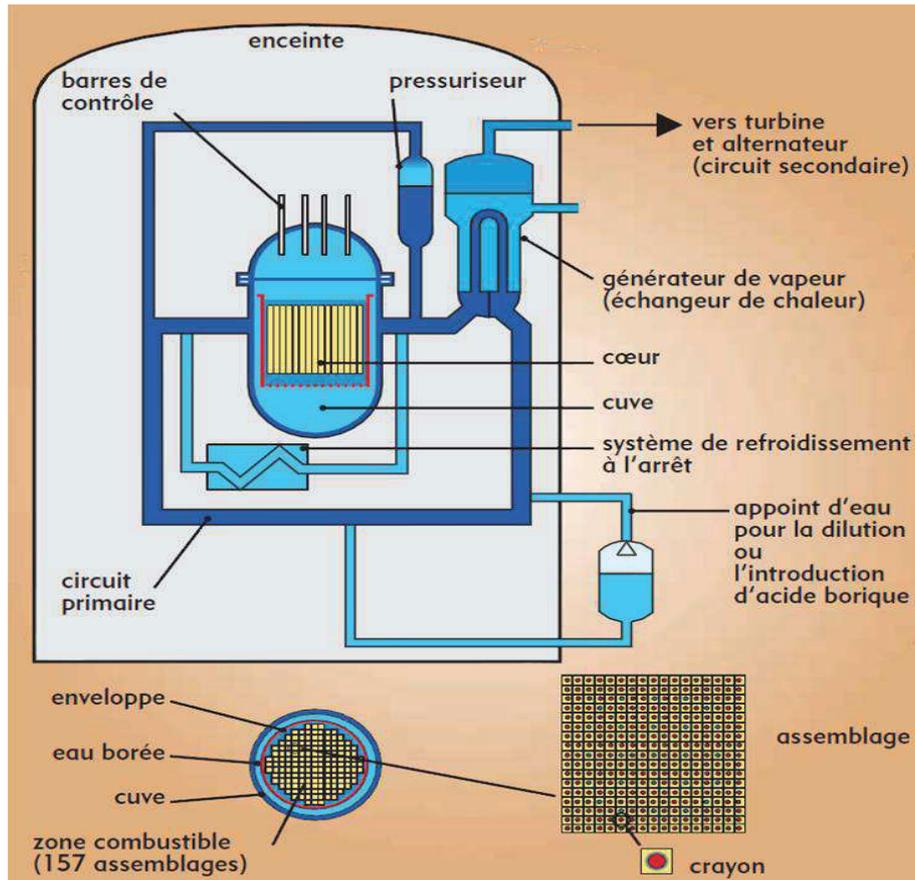


Figure I.4: Eléments de structure d'un REP [Clefs.a)].

Le REP est en perpétuelle évolution que ce soit du point de vue du combustible, des matériaux utilisés pour fabriquer les gaines ou de la sûreté. C'est aussi le résultat d'une meilleure connaissance des sollicitations exercées comme les phénomènes de gonflement du combustible et de pression gazeuse ou de corrosion au niveau de la gaine.

D'autres réacteurs à eau issus de la deuxième génération sont actuellement en fonctionnement notamment aux Etats-Unis, au Japon et en Allemagne. Il s'agit des REB (Réacteurs à Eau Bouillante) qui représentent environ le quart du parc mondial des réacteurs en exploitation. Cette filière à neutrons thermiques dont le modérateur est l'eau légère, a été conçue aux Etats-Unis et leur puissance actuelle varie de 570 à 1300 MWe. La température de la vapeur est d'environ 300°C et la pression entre 70 et 80 bars soit environ la moitié de celle de l'eau pressurisée des REP. Le rendement thermodynamique de la transformation de la chaleur en électricité est voisin de 33% et comparable à celui d'un REP.

Des réacteurs à eau bouillante, découle la filière RBMK (Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalny) de conception soviétique rendue tristement célèbre par l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986. Ces réacteurs sont modérés au graphite et refroidis à l'eau qui entre en ébullition à la température de 290°C dans le cœur. Le combustible est de l'oxyde d'uranium enrichi de 2 à 2,6% en uranium 235. Le réacteur de Tchernobyl comportait 190 tonnes d'oxyde d'uranium enrichi répartis dans 1681 « tubes de force » verticaux. Chaque tube de force renferme un assemblage combustible au dioxyde d'uranium autour duquel l'eau de refroidissement circule à une pression d'environ 70 atmosphères.

### 1.2.3 La troisième génération de réacteurs

La construction de la génération III de réacteurs est déployée à l'international avec des constructions en cours en Finlande, Chine et France (Flamanville). Il s'agit de réacteurs bénéficiant d'améliorations issues de l'expérience acquise par quelques décennies d'exploitation des réacteurs de génération II.

L'EPR (European Pressurized water Reactor) possédera un meilleur rendement de conversion de la chaleur en électricité. L'EPR vise un gain de rendement estimé à 37%, par rapport aux réacteurs à eau pressurisée actuels, dont le rendement est d'environ 33% [AREVA]. Cette augmentation de rendement est rendue possible par l'intermédiaire d'une élévation de la température de la vapeur. Il sera également plus économique avec un gain de l'ordre de 10 % sur le prix du kWh lié à l'utilisation d'un cœur 100 % MOx comparé au cœur 30% MOx des REP actuels utilisant ce type de combustible. Ce combustible MOx permettra d'extraire plus d'énergie d'une même quantité de matière et de recycler le plutonium très radiotoxique.

Des retours d'expériences ont permis de valider le principe de recyclage du plutonium et la faisabilité du chargement du combustible d'un cœur 100 % MOx dans un réacteur à eau sous pression. Les réacteurs de la troisième génération disposeront d'une puissance électrique plus importante avec 1 650 MWe [AREVA] contre 900 à 1450 MWe pour les réacteurs de la deuxième génération. En plus d'une amélioration de son rendement et du coût de production, l'EPR bénéficiera aussi des dernières avancées de la recherche dans le domaine de la sûreté.

Concernant la sûreté, plusieurs améliorations devraient être apportées tel que le renforcement de l'enceinte de confinement, l'introduction d'un système de refroidissement dédié par aspersion, des systèmes de dépressurisation, des recombineurs catalytiques d'hydrogène et un dispositif étanche de récupération du corium.

L'EPR disposera de 4 sous-systèmes de sûreté indépendants, appelés « trains de sûreté » et situés dans 4 divisions différentes. Une quadruple redondance est assurée par ces trains de sûreté au niveau de leurs composants électriques et mécaniques, comme sur le plan de leurs systèmes de contrôle-commande. Chaque train peut ainsi assurer à lui seul l'ensemble des fonctions de sûreté du réacteur [AREVA].

L'entreposage du combustible nucléaire usagé se fera dans une piscine à combustible située à l'extérieur du bâtiment réacteur, dans une structure séparée, protégée par une double coque de béton. Cette organisation vise à faciliter la manipulation du combustible pendant le fonctionnement du réacteur et la gestion des emballages de combustible.

### 1.2.4 La quatrième génération de réacteurs

La génération IV de réacteurs nucléaires est prévue à l'horizon 2040. Le Forum International Génération IV créé en 2001 est constitué de dix pays (Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Corée du Sud, Etats-Unis, France, Japon, Royaume-Uni et Suisse) et de la commission européenne (Euratom) [GIF].

Le Forum Génération IV avait pour objectif de définir les technologies nucléaires les plus prometteuses. Cette collaboration internationale a permis de souligner le caractère essentiel du recyclage du combustible et de l'économie des ressources. Dans les réacteurs à spectres de neutrons rapides de 4<sup>ème</sup> génération, il sera possible de valoriser la matière fertile (uranium 238) par transmutation en plutonium 239 qui lui est fissile. Ce cycle du combustible fermé permettra également de recycler les actinides mineurs (neptunium, américium, curium) pour les brûler et les soustraire ainsi aux déchets ultimes.

Toutes ces recherches conduiront à développer des réacteurs nucléaires plus économiques du point de vue du coût du kW/h, plus sûrs, beaucoup plus économes des ressources naturelles, produisant moins de déchets et plus résistants à la prolifération [Yvon].

Parmi tous les systèmes nucléaires évoqués au cours du Forum Génération IV, six concepts ont été sélectionnés et sont regroupés dans le tableau I.4 ci-dessous.

Systèmes Génération IV		Equivalent français	
Sodium-cooled Fast Reactor	SFR	Réacteur rapide refroidi au sodium	RNR-Na
Gas-cooled Fast Reactor	GFR	Réacteur rapide refroidi au gaz	RNR-G
Very High Temperature Reactor	VHTR	Réacteur à très haute température	RTHT
SuperCritical Water-cooled Reactor	SCWR	Réacteur refroidi à l'eau supercritique	RESC
Lead-cooled Fast Reactor	LFR	Réacteur rapide refroidi au plomb	RNR-Pb
Molten Salt Reactor	MSR	Réacteur à sels fondus	RSF

**Tableau I.4 : Les six systèmes sélectionnés dans le Forum Génération IV.**

La France s'est impliquée en priorité dans les trois systèmes RNR-Na, RNR-G et RTHT. Actuellement, le CEA consacre une bonne part de ses recherches sur le RNR-Na, tout en conservant une activité de veille sur les réacteurs à gaz. De même, les partenaires majeurs du Forum Génération IV s'investissent en priorité dans les systèmes RNR-Na et RTHT, ce dernier concept intéressant particulièrement les Etats-Unis car il permettrait entre autres la co-production d'hydrogène avec des rendements intéressants. On peut distinguer deux catégories de réacteurs que sont les réacteurs à neutrons rapides et les réacteurs à neutrons thermiques.

Les principales caractéristiques des réacteurs de génération IV sont présentées dans le tableau I.5 ci-dessous:

	RNR-Na	RNR-G	RNR-Pb	RTHT	RESC	RSF
Caloporteur	Na	He	Pb ou alliage Pb-Bi liquide	He	eau supercritique	Sels fondu
T° de sortie du caloporteur	530-550°C	850°C	550°C	1000°C	550°C	700-800°C
Combustible	MOx ou UPuC	UPuC	UPuN	(UC, UC <sub>2</sub> )	UO <sub>2</sub>	Sels fondu Th
Matériaux de gainage	Acier 15-15 Ti austénitique	SiC fibré	Acier ferritique-martensitique ou Acier inoxydable	Carbures Carbone pyrolytique/poreux	Alliages Ni	Pas de gaine
T° au sein du combustible	390-700°C	600-1200°C	350-480°C	600-1600°C	350-620°C	700-800°C
Dose maximale des matériaux de structure au cours d'un cycle	150-200 dpa	60-90 dpa	150-200 dpa	7-25 dpa	10-30 dpa (thermique) 100-150 dpa (rapide)	100-150 dpa
Cycle du combustible	fermé	Fermé et cogénération	fermé	ouvert et cogénération	Ouvert/Fermé	fermé
Puissance électrique	150-500 MWe ou 500-1500 MWe	300 MWe	50-400 MWe ou 1200 MWe	600 MWth	1000-1700 MWe	1000 MWe

**Tableau I.5 : Caractéristiques des réacteurs de génération IV [GIF] [DEN] [Clefs.c)] [Carré.b)] [Maloy].**

Ce tableau comporte pour chaque système de réacteur : le fluide caloporteur, la température de sortie du caloporteur, le type de combustible, les matériaux de gainage employés, la température régnant au sein du combustible, la dose maximale en nombre de dpa (déplacements par atome) que peuvent subir ces matériaux de structure au cours d'un cycle du combustible (3 à 4 ans), le type de cycle du combustible employé et la puissance électrique envisagée.

**Le RNR-Na** utilise un spectre de neutrons rapides avec un cycle du combustible fermé permettant d'éviter l'étape d'enrichissement de l'uranium 235 et de recycler les actinides mineurs à durée de vie très longue (américium, curium, neptunium) [Clefs.c)]. Le combustible envisagé pour ce type de réacteur est le MOx qui permet de réutiliser le combustible UO<sub>2</sub> usé des REP et de fissionner les stocks de plutonium. Le cœur du réacteur fonctionnera à des températures comprises entre 390 et 700°C (cf. tableau I.5). Ce réacteur refroidi au sodium liquide présente une bonne conductivité thermique permettant une forte densité de puissance avec peu de volume de caloporteur et ne ralentissant pas les neutrons. De plus, le sodium liquide présente une grande capacité thermique et son inertie thermique protège le cœur contre une fusion potentielle.

Le gainage à proximité du combustible de type acier 15-15 Ti austénitique subira de fortes températures et des doses pouvant atteindre de 150 à 200 dpa

Deux options sont envisagées pour le RNR-Na : une taille intermédiaire (150 à 500 MWe) et une grande taille (500 à 1500 MWe) en fonction de l'usage souhaité.

Ce réacteur présente des qualités au regard des objectifs d'économie de la ressource en uranium et de réduction des déchets radioactifs.

La mise en service industrielle d'un RNR-Na est difficilement envisageable avant 2035/2040 malgré un retour d'expérience important (réacteurs expérimentaux Phénix et Superphénix notamment). En effet, des problèmes subsistent lié notamment aux interactions entre le sodium et l'air ou l'eau [DEN] impliquant des risques de feux de sodium de même que ceux liés à la maintenance et l'accessibilité du réacteur.

Des progrès sont encore à faire concernant l'iso-génération qui garantit l'aspect durable (de même que la surgénération) [Clefs.c)]. Cette iso-génération apporte un avantage en matière de sûreté en diminuant les variations de réactivité du cœur.

Des expériences passées liées à l'aval du cycle tel que Superfact [Pillon.b)] ont montré la faisabilité scientifique de la mise en œuvre d'un recyclage des actinides mineurs. Cependant, une validation de l'ensemble des étapes (technologie du cycle, fabrication et irradiation) reste à faire, au moins au niveau de l'assemblage et peut-être du cœur.

En France, un projet de prototype RNR-Na appelé ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) est en cours de réalisation par le CEA et est annoncé pour l'horizon 2020. Il fait suite aux réacteurs expérimentaux Rapsodie, Phénix et Superphénix. La puissance envisagée pour ASTRID est de 500 à 1000 MWe.

**Le RNR-G**, à l'instar du RNR-Na, est un système à neutrons rapides à cycle du combustible fermé avec transmutation des actinides mineurs [Clefs.c)]. Il s'agit d'un concept alternatif au RNR-Na.

Le combustible envisagé pour le RNR-G 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. De plus, sa conductivité thermique à haute température est également bien supérieure à celle du MOx ce qui est atout au regard des hautes températures pouvant régner au cœur d'un RNR-G possiblement comprises entre 600 et 1200°C.

Bien que l'hélium soit nettement moins bon caloporteur que le sodium, il présente l'avantage d'une transparence optique à même de faciliter les opérations de maintenance et de réparation du système.

Le gainage envisagé pour le RNR-G se compose d'une matrice en carbure de silicium (SiC) et de fibres du même matériau [CEA]. L'utilisation d'une fibre permet de palier aux problèmes de ductilité des céramiques réfractaires et également d'améliorer la dureté du gainage. Le SiC fibré peut cependant avoir quelques problèmes de perméabilité notamment pour les produits de fission gazeux d'où l'intérêt d'introduire un liner métallique (W, Mo...) entre le combustible et le gainage. Le gainage devra supporter les hautes températures et des doses allant de 60 à 90 dpa au cours d'un cycle. La puissance envisagée pour ce réacteur est de 300 MWe.

Dans le cadre de ce réacteur, des recherches ont été entreprises sur les combustibles carbures. Ceux-ci présentent des avantages (en matière de sûreté et de performance) par rapport à l'oxyde.

Le RNR-G ne disposant pas des mêmes retours d'expérience que le RNR-Na, nécessite encore beaucoup d'études. Les atouts ou inconvénients en termes de sûreté de ce concept restent par ailleurs à instruire. La date d'un éventuel déploiement industriel de cette filière est estimée, dans le meilleur des cas, en 2050.

La faisabilité de la filière dépendra principalement de deux verrous technologiques que sont la nature du combustible et la sûreté du réacteur [CEA]. Le combustible devra être réfractaire, résistant aux hautes températures, capable de supporter des flux élevés de neutrons rapides et

présentant une forte densité en noyaux lourds pour assurer au moins l'iso-génération. Concernant la sûreté du réacteur, il s'agira d'assurer un refroidissement suffisant du cœur en cas de perte de l'hélium et d'analyser le comportement du cœur en cas d'accident grave. Le projet ALLEGRO a pour objectif de s'assurer de la faisabilité de cette filière.

**Le RNR-Pb** 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 le taux de matière fissile comparé au MOx. Les températures régnant au cœur du combustible seront comprises entre 350 et 480°C. L'un des inconvénients de ce type de combustible est de produire, sous flux neutronique, du carbone 14.

Le caloporteur est le plomb liquide ou un alliage plomb-bismuth liquide présentant une bonne conductivité thermique. Son principal avantage par rapport au sodium est sa faible réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'eau. Il est cependant très radiotoxique.

Le gainage envisagé est de type acier ferritique-martensitique ou acier inoxydable, il devra supporter des doses de 150 à 200 dpa au cours d'un cycle.

Le RNR-Pb englobe des réacteurs de type « batterie » de 50 à 150 MWe utilisés notamment pour les sous-marins nucléaires Russes, des réacteurs modulaires qui sont des réacteurs de petite taille et de faible puissance de 300 à 400 MWe et des réacteurs de puissance de 1200 MWe.

Le seul retour d'expérience est lié au développement des sous-marins nucléaires Russes qui ont fonctionné avec du caloporteur plomb-bismuth, sans rechargement, à très faible puissance et avec de nombreux problèmes techniques.

Le plomb présente certains avantages comme la capacité de fonctionner à une pression faible ce qui lui confère une importante inertie thermique. Cependant, de nombreux points restent à étudier, comme le développement du combustible nitrure [GIF], la corrosion des matériaux de structure par le plomb, les conséquences liées à la forte densité du plomb notamment la résistance aux séismes. Concernant la maintenance, la difficulté d'inspecter les structures est accrue par la température de solidification du plomb (~ 330°C).

**Le RTHT** est un système à caloporteur gaz et à spectre de neutrons thermiques fonctionnant en cycle ouvert 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 à 1600°C. Son rendement thermodynamique est estimé à au moins 50%, ce qui est permis par les très hautes températures.

La capacité de ce réacteur à atteindre de très hautes températures, avoisinant dans l'idéal 1000°C en sortie du caloporteur de type He, en fait un candidat très intéressant. En effet, bien que l'obtention de cette température requière une R&D importante sur les matériaux, ces conditions particulièrement drastiques de température permettent d'envisager une production d'hydrogène [Clefs.c)]. Celle-ci peut s'effectuer par décomposition thermochimique de l'eau ou par électrolyse à haute température, de manière dédiée ou en cogénération d'hydrogène et d'électricité.

Le gainage de ce type de combustible est constitué de plusieurs couches de carbone pyrolytique, de carbone poreux et d'un carbure de type SiC, TiC ou ZrC. Le gainage devra résister, au cours d'un cycle, à des doses comprises en 7 et 25 dpa assez faibles comparées aux doses en réacteurs à neutrons rapides. La puissance envisagée pour ce réacteur est de 600MWth.

Un retour d'expérience important provient des Réacteurs à Haute Température (RHT) qui ont fait l'objet d'importantes réalisations dans les années 60-80 notamment aux États-Unis (sur

les sites de Peach Bottom et Fort St Vrain) et en Allemagne (réacteur AVR). Aujourd'hui, l'existence de nombreux projets souligne l'intérêt porté à ce type de réacteur dans le monde. Le réacteur expérimental japonais HTTR peut ainsi atteindre 950°C [GIF]. Les verrous technologiques à lever sur le RTHT sont importants : le développement de matériaux de structure résistant à de très hautes températures, la réalisation d'échangeurs avec ces matériaux, le devenir du combustible usé, le devenir du graphite et le développement de procédés de production d'hydrogène et leur couplage au réacteur.

**Le RESC** est envisagé en deux versions : un réacteur à neutrons thermiques associé à un cycle du combustible ouvert avec un combustible de type  $UO_2$  et un réacteur à neutrons rapides associé à un cycle fermé pour un recyclage de l'ensemble des actinides avec un combustible de type  $MOx$ . Les températures régnant au sein du combustible sont comprises entre 350 et 620°C.

Le réacteur à eau supercritique est le seul réacteur sélectionné utilisant de l'eau comme caloporteur. Dans ce concept, l'eau est maintenue dans des conditions thermodynamiques dites supercritiques à une pression de 25 MPa avec une température de 550°C en sortie du cœur. Ces conditions permettent d'envisager un rendement approchant 44% [Clefs.c] à comparer aux 33% des réacteurs à eau sous pression.

Le gainage du combustible de ce type de réacteur est constitué d'un alliage en Ni qui doit supporter, au cours d'un cycle, une dose de 10 à 30 dpa en neutrons thermiques et de 100 à 150 dpa en neutrons rapides. La puissance envisagée pour ce type de réacteur est comprise entre 1000 et 1700 MWe.

Dans le RESC, 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.

De nombreux verrous technologiques restent à lever concernant ce réacteur. En effet, la stabilité du réacteur en fonctionnement normal et la capacité de gestion des accidents de dépressurisation restent à démontrer et constituent l'une des principales difficultés rencontrées, en particulier pour la version à spectre rapide. Les questions d'instabilités thermo-hydraulique et neutronique couplées sont un autre sujet de préoccupation. Les autres clés de la faisabilité du RESC sont les matériaux de structure du cœur et de gainage du combustible devant résister à la corrosion par l'eau supercritique en présence d'hydrolyse. S'y ajoute l'endommagement des matériaux par les neutrons pour le concept rapide.

**Le RSF** est un réacteur à sels fondus à neutrons épithermiques ( $10 \text{ eV} < E < 20 \text{ keV}$ ) qui fonctionne avec un cycle du combustible fermé. Dans le RSF, le sel fondu joue le rôle de caloporteur. Le combustible, contenant un mélange de thorium naturel, est dissous dans un sel fondu de type alliage eutectique.

Les RSF à combustible dissous sont d'une conception complètement différente des autres réacteurs de quatrième génération car en particulier 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, ce qui l'échauffe à 700°C-800°C avant qu'il ne cède sa chaleur dans un échangeur. Dans le caloporteur apparaissent des poisons neutroniques, d'où la nécessité d'une unité spécifique de traitement du combustible pour éliminer en continu les éléments absorbant les neutrons afin d'améliorer le rendement. Au cours d'un cycle du combustible, les matériaux de structure tels que le graphite ou les alliages à base de Mo et de Ni sont soumis à des doses comprises entre 100 et 150 dpa. Une puissance de 1000 MWe est envisagée pour le RSF.

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 fondus en

présence des PFs. Finalement, la dégradation rapide du graphite sous irradiation en présence de ces sels pose également problème.

Concernant la sûreté du RSF, le combustible est fondu en fonctionnement normal, et circule entre le réacteur et l'unité de traitement d'où la nécessité d'assurer la fonction de confinement dans ce concept particulier, sans première barrière. Une analyse de sûreté équivalente à celle des autres réacteurs reste à faire.

## 1.3 Enjeux matériaux et choix du gainage du combustible

Les carbures sont des matériaux envisagés à la fois pour le combustible (UC, UPuC) mais aussi comme gainage ou revêtement des matériaux de structure dans différents concepts de réacteurs. En effet, des films de TiC ou de TiC+TiN déposés par CVD (Chemical Vapor Deposition) sont notamment envisagés pour protéger l'acier inoxydable de type 316L assurant ainsi une perméabilité fortement accrue au tritium dans les réacteurs à fusion **[Shan.a)** **[Shan.b)]**. Un dépôt de nitrure (TiN) est également possible sur les aciers de type HT-9 ou MA957 pour des applications au gainage des réacteurs de génération IV **[Kim]**.

Les carbures sont également envisagés dans les réacteurs à eau de type REP et EPR pour en améliorer la sûreté en conditions accidentelles suite à Fukushima (corrosion des gaines en milieu oxydant : présence de vapeur d'eau avec formation de H<sub>2</sub> explosif).

Les carbures sont des matériaux réfractaires possédant des températures de fusion très élevées (SiC ~ 2500°C ; TiC ~ 3067°C ; ZrC ~ 3445°C). De plus, ils présentent une grande inertie chimique **[Meyer]** **[Nosek]** **[Pierson]** ainsi que de bonnes propriétés de conductivité thermique à température ambiante **[Pierson]**, ce qui en fait des matériaux intéressants pour des applications nucléaires.

### 1.3.1 Les combustibles carbures

Si l'on prend l'exemple du RNR-G et du RTHT, la faible densité du caloporteur hélium nécessite un volume important d'hélium dans le cœur au détriment du combustible. Cependant, la forte densité des carbures d'uranium et de plutonium permet de compenser ce facteur **[DEN]**. En effet, cette forte densité des carbures d'uranium et de plutonium (densité UPuC ~ 13.6 g/cm<sup>3</sup>) permet d'augmenter le taux de matière fissile dans une pastille de combustible comparé aux pastilles d'UO<sub>2</sub> et de MOx (densité UPuO<sub>2</sub> ~ 11 g/cm<sup>3</sup>). Leur température de fusion élevée (T°fusion UPuC ~ 2325°C) garanti leur bonne tenue à l'irradiation et aux hautes températures qui en découlent.

Au sein du combustible les températures peuvent atteindre dans le cas du RNR-G et du RTHT de 600 à 1200°C et de 600 à 1600°C respectivement (cf. tableau I.5). Les températures élevées régnant au sein du RNR-G et du RTHT permettent de maintenir une température du caloporteur He de 850°C et 1000°C respectivement autorisant la production d'hydrogène de manière dédiée ou en co-génération dans le cas du RTHT.

### 1.3.2 Les carbures dans l'assemblage combustible

Le matériau qui entoure le combustible est soumis à des conditions extrêmes de température et d'irradiation, notamment en conditions accidentelles (jusqu'à 1600°C et plus). Il subit une irradiation aux neutrons importante, de même qu'aux particules  $\alpha$  et aux produits de fission **[Minato]**. Le rôle de cette matrice inerte est de constituer la première barrière aux produits de fission. Les dégâts d'irradiations (évalué en dpa) que subissent les matériaux au voisinage du combustible au cours d'un cycle sont assez variables selon le type de réacteur, jusqu'à 200 dpa pour certains réacteurs de génération IV (RNR-Na par exemple cf. tableau I.5).

Dans le cas du RNR-G, l'assemblage combustible est envisagé sous la forme de deux concepts (cf. Figure I.5). Les deux concepts envisagés sont le concept à plaque alvéolées et le concept à aiguilles avec une matrice en céramique réfractaire qui entoure le combustible de type carbure d'uranium et de plutonium.

L'une des céramiques qui a été la plus étudiée pour une application en réacteur est le carbure de silicium. En effet, ce matériau qui a également été étudié pour des applications dans l'aéronautique est assez bien connu et présente de bonnes propriétés neutroniques et une bonne tenue sous irradiation [CEA].

Sa mise en œuvre sous forme de matériau composite SiC/SiC fibré (SiC/SiC<sub>f</sub>) par le procédé CVI (Chemical Vapor Infiltration), lui confère des caractéristiques mécaniques de pseudo-ductilité et améliore sa dureté, au détriment cependant de l'étanchéité. En effet, le SiC peut avoir quelques problèmes de perméabilité notamment pour les produits de fission gazeux d'où l'intérêt d'introduire un liner métallique (W, Mo...) entre le combustible et le gainage.

Une étude a été menée par Cabrero *et al.* [Cabrero] sur des matériaux composites carbure de silicium-carbure de titane (SiC-TiC) synthétisés par une technique de frittage innovante qu'est le SPS (Spark Plasma Sintering) à partir d'un mélange de nanopoudres de TiC de diamètre compris entre 30 et 80 nm et de nanopoudres de SiC de diamètre compris entre 45 et 55 nm.

D'après cet article, la conductivité thermique du TiC augmente avec la température (sur une gamme de 0 à 1800°C) alors que celle du SiC décroît. De plus, la conductivité thermique du TiC sous irradiation (dégâts balistiques) est supérieure à celle du SiC.

L'utilisation d'un composite SiC/TiC pour les réacteurs RNR-G à la place d'un composite SiC/SiC<sub>f</sub> permettrait donc d'améliorer la conductivité thermique sous irradiation et ainsi d'accroître le rendement du réacteur [Cabrero]. Le TiC pourrait donc être envisagé comme matrice ou comme interphase dans les composites SiC/SiC<sub>f</sub>.

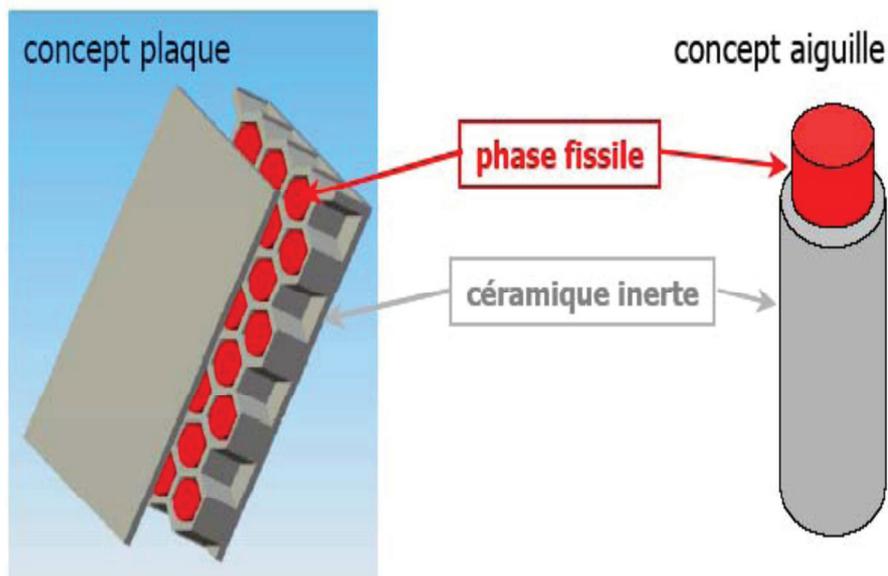


Figure I.5: Combustible à plaques et à aiguilles envisagés dans le RNR-G [CEA].

Dans les cas du RTHT, le combustible TRISO (TRistructural ISOtropic) envisagé (cf. figure I.6) est conçu selon les mêmes principes que celui des RHT, avec un conditionnement sous la forme de billes millimétriques. Ces billes contiennent un noyau en carbure d'uranium et plutonium, entourée de quatre couches sphériques, la première de carbone poreux, la seconde de carbone pyrolytique, la troisième de carbure de silicium et la quatrième de carbone pyrolytique.

Le carbone pyrolytique a une haute densité pour la tenue mécanique et l'étanchéité. La couche de carbure de silicium a pour objectif de bloquer la diffusion des produits de fission. La température du caloporteur avoisinerait les 1000°C (cf. tableau I.5) et le combustible opère à des températures supérieures. La température de fusion du noyau combustible proprement dit est de l'ordre de 2700°C [Shackelford].

Le réacteur à très haute température RTHT se situe dans la lignée du réacteur modulaire de faible puissance de type GT-MHR (Gas Turbine - Modular Helium Reactor) en cours de développement aux Etats-Unis dans le cadre de la génération IV de réacteurs [GIF]. Le GT-MHR utilise le combustible TRISO qui présente plusieurs avantages vis-à-vis des très hautes températures. Chaque particule TRISO contient une quantité très réduite de combustible. Le revêtement de carbure de silicium utilisé pour le GT-MHR ne pourra convenir dans la mesure où il ne peut retenir les produits de fission en conditions accidentelles, au-delà de 1200°C. En effet, la dégradation des actinides mineurs produit, entre autres, du palladium, du rhodium et de l'argent qui attaquent le carbure de silicium [Guérin].

Des expériences de compatibilité chimique à haute température ont démontré que les carbures tels que le TiC ou le ZrC et les nitrures tel que TiN étaient bien plus résistants à une attaque chimique par le palladium ou le rhodium que le SiC [Demkowicz]. Il sera en conséquence nécessaire de trouver un substitut à ce dernier, qui peut être le carbure de titane.

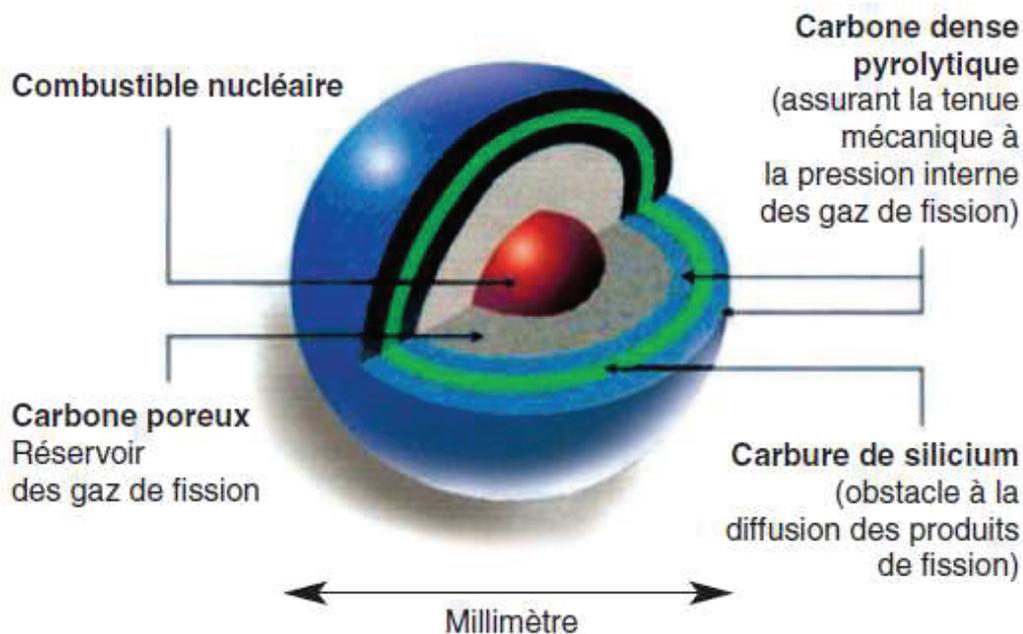


Figure I.6: Combustible TRISO envisagé dans le RTHT [DEN].

### 1.3.3 Matériaux de structure de l'assemblage combustible : choix et caractéristiques du TiC

Mon étude va porter sur les matériaux de type carbure envisagés comme matériaux de structure dans l'assemblage combustible dans certains réacteurs du futur tel que le RNR-G et le RTHT. Ces carbures sont également envisagés dans les réacteurs à eau de type REP et EPR pour en améliorer la sûreté. Le matériau sélectionné doit être réfractaire, présenter une bonne transparence aux neutrons et posséder une conductivité thermique élevée [Porta] [Guéneau] afin d'évacuer la chaleur le plus efficacement possible vers le caloporteur (He) et ainsi améliorer les rendements. De plus, il doit présenter une bonne résistance mécanique, une bonne stabilité sous irradiation, une inertie chimique vis-à-vis du combustible et conserver ses propriétés au regard des produits de fission ou de l'oxydation.

De manière générale, les céramiques réfractaires de type carbure ou nitrure sont des candidats intéressants pour le gainage du combustible tel que TiC, SiC, ZrC ou TiN. Leur faible ductilité (ductilité : permet au matériau de se déformer plastiquement sans se rompre) sous forme frittée nécessite de les employer sous forme fibrée par exemple comme le SiC/SiC<sub>f</sub>. Il est par ailleurs envisageable d'utiliser le TiC ou un autre carbure comme matrice ou comme interphase dans un SiC/SiC<sub>f</sub>. Nous verrons également plus loin que la mise en œuvre d'une nanostructuration (grains nanométriques) peut également avoir des avantages.

On a pu voir précédemment que le carbure de titane, de par l'augmentation de sa conductivité thermique avec la température [Cabrero], pouvait être un excellent candidat pour des applications en tant que matériaux de cœur. De plus, le TiC est moins sensible à la dégradation par le palladium et le rhodium, produits de fission très corrosifs, que le SiC [Demkowicz].

Au même titre que les autres carbures et nitrures évoqués plus haut, le carbure de titane est un matériau réfractaire possédant une température de fusion très élevées de 3067°C. Il présente de bonnes propriétés mécaniques sous forme frittée ou en revêtement telles que la dureté ou la résistance à l'usure [Pierson], ce qui justifie qu'il soit utilisé comme matériau de coupe [Xing] ou comme élément de protection face à l'usure [Rawat] [Jarms] [Ding].

Le carbure de titane fait partie des carbures de type interstitiels caractérisés par une différence importante entre les rayons atomiques du titane (0,147 nm) et du carbone (0,078 nm) [Pierson].

De plus, et comme la plupart des carbures interstitiels, le carbure de titane présente une grande stabilité [Nosek] dans une grande gamme de stoechiométrie (de TiC<sub>0,6</sub> à TiC<sub>1</sub>) ce qui est un atout vis-à-vis de la résistance à l'irradiation. Cette stabilité est due à la force de la liaison entre Ti et C et à la stabilité de la structure cfc (cubique face centrée) avec l'augmentation de lacunes non-métalliques [Pierson].

Le TiC cristallise donc dans une structure cfc de type NaCl avec les atomes de Ti qui forment un réseau cubique à faces centrées et les atomes de C dans les interstices octaédriques. Le groupe d'espace est le Fm3m et le paramètre de maille est de 0,4328 nm [Pierson].

Toutes ces caractéristiques font du carbure de titane un matériau particulièrement intéressant pour la génération IV de réacteurs ainsi que pour les réacteurs à eau de type REP et EPR.

## 1.4 Rôle de la microstructure

La microstructure du matériau céramique joue un rôle clé dans cette étude. Différents aspects vont être abordés dans cette sous partie, à savoir les conséquences de l'établissement d'une nanostructuration sur les différentes propriétés du TiC (résistance à l'irradiation ou à l'oxydation par exemple) de même que sur le type de défauts induits dans le TiC au cours de l'irradiation et le comportement des produits de fissions au sein d'une micro ou d'une nanostructure.

### 1.4.1 Conséquences d'une nanostructuration

L'amélioration des propriétés de certains matériaux est possible par la mise en œuvre d'une nanostructuration caractérisée par une taille de grain inférieure à 100 nm [Binner]. En effet, de nombreuses études ont démontré que la présence de grains nanométriques ou submicroniques pouvait améliorer les propriétés des céramiques telles que la résistance à l'irradiation [Vassen.a)], les propriétés thermiques [Vassen.b)] et mécaniques [Yvon [Vassen.a)] [Vassen.b)] [Clefs.c)]. De plus la diminution de la taille de grain confère à la plupart des matériaux polycristallins des propriétés de superplasticité à haute température [Andrievski] ce qui est un atout pour limiter la propagation de fissures dans des matériaux soumis à des températures élevées. Même si cette nanostructuration n'est pas suffisante en l'état pour se passer de renforts fibrés améliorant la ductilité du matériau, la mise en œuvre de nanograins dans la matrice ou l'interphase d'un matériau de type SiC/TiCf pourrait apporter une plus-value intéressante.

L'amélioration des propriétés de ces nanomatériaux est liée à la fraction élevée d'atomes dans les joints de grains [Binner] également à la forte densité de joints de grains (fraction volumique élevée de joints de grains) qui favorise l'évacuation de certains défauts structuraux.

La densité de joints triples, résultant de la rencontre de trois joints de grains, est également un facteur microstructural important. En effet, il a été démontré par tomographie à sonde atomique sur du cuivre nanocristallin que les joints triples sont des chemins préférentiels de diffusion du nickel bien plus rapides que les joints de grains avec des écarts de plus de deux ordres de grandeurs en terme de coefficient de diffusion [Chellali]. La forte densité de joints de grains dans le cas des nanostructures implique donc une fréquence plus importante de joints triples.

Si la densité des joints de grains et des joints triples influence la densité de défauts structuraux, ils peuvent aussi jouer un rôle sur la diffusion d'espèces telles que l'oxygène ou les produits de fission. Le comportement à l'oxydation de ces matériaux nanostructurés et leur capacité de rétention de certains PFs volatils peuvent donc être modifiés (mécanisme et cinétique). On sait par exemple que dans le cas du xénon implanté à haute dose dans TiN, la présence de joints de grains contribue à augmenter la mobilité de l'espèce et permet donc l'évacuation du gaz rare [Bès.a)]. Dans d'autres matériaux, et à plus faible fluence, les joints de grains se comportent comme des pièges (puits de défauts) et les nanobulles de xénon viennent s'y accumuler [Sauvage]. Il est donc primordial de savoir si la forte densité de joints de grains due à la présence de nanograins dans TiC conduit à un relâchement massif, ou au contraire à une meilleure rétention des PFs.

## 1.4.2 Création de défauts au sein du TiC

L'irradiation va modifier la microstructure du carbure de titane et créer au sein du matériau un certain nombre de défauts, de type lacunes ou boucles de dislocations, induits par des interactions qui peuvent être électroniques ou balistiques.

Music *et al.* [Music] ont démontré dans  $TiC_x$  ( $x < 1$ ) au moyen du logiciel VASP® que l'énergie de formation d'une lacune dans le bulk du matériau est de 9,916eV/defect et que celle en surface sur le plan (100) est de 9,763eV/defect. Ils ont également observé que la substitution d'un atome de carbone par un atome d'aluminium par exemple (plus gros que le carbone) était possible et que cela induisait une relaxation de la maille. L'énergie de substitution d'un atome de carbone par un atome d'aluminium dans le bulk du matériau est de 10,140eV/defect et celle en surface sur le plan (100) est de 6,984eV/defect. Il est donc en surface plus favorable de substituer un atome de carbone par un atome d'aluminium que de créer une lacune. On peut envisager, de la même manière que pour l'aluminium, qu'il est plus favorable de substituer un atome de carbone en surface par un atome d'argon ou de xénon. L'irradiation par des ions argon ou xénon pourrait également produire des lacunes de carbone ainsi que des substitutions de carbone par de l'argon et du xénon. Il est également possible de créer au cours de l'irradiation des clusters de carbone (lacunes triples) [Music]. La cinétique de substitution dépend du réarrangement des lacunes mais aussi du rapport des joints de grains sur le volume du matériau. Les défauts principalement présents dans le TiC seront les lacunes de C et une éventuelle substitution d'un atome de C par un atome d'Ar.

Des défauts de structure, présents au sein du TiC, ont également été mis en évidence par Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) par Mirguet *et al.* [Mirguet], il s'agit de défauts de type faute d'empilement.

Sous irradiation d'autres types de défauts sont également créés, il s'agit des boucles de dislocations. Ces boucles de dislocation ('frank-type' et 'unfaulted') sont observées par Dickerson *et al.* [Dickerson] sur du TiC irradié par des protons. D'autres auteurs tels que Hojou *et al.* [Hojou.a)][Hojou.b)][Hojou.c] ont mis en évidence la présence de ces boucles de dislocation sur des frittés de TiC polycristallins irradiés par des He<sup>+</sup> à 20 keV ayant une profondeur d'implantation de 240 nm à 1423K. Des bulles d'He d'environ 2 nm de diamètre sont observées, ces bulles coalescent à partir d'une fluence de  $1,5 \times 10^{17}$  (He)/cm<sup>2</sup> à 1423K. Il en résulte également la production de boucles de dislocation mais pas d'amorphisation.

## 1.4.3 Etude d'oxydation

Très peu d'études d'oxydation de frittés de TiC ont été réalisées. Une étude menée par Onuma *et al.* [Onuma] a été menée sur des frittés de TiC synthétisés à 1750°C par HIP. Une oxydation isothermique de ces frittés a par la suite été réalisée entre 900 et 1200°C sous 3 atmosphères : Ar/O<sub>2</sub>, Ar/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et Ar/H<sub>2</sub>O sous un débit de 100 ml/min pour des temps d'oxydation compris entre 5 heures et 50 heures. Sous ces conditions oxydantes, il a été observé par DRX la seule présence de la phase rutil de TiO<sub>2</sub>. L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec la température et la durée d'oxydation et la cinétique de cette oxydation est accélérée par l'atmosphère humide.

Il a été montré dans les travaux de R. Bès [Bès.a] que les grains de TiN de plusieurs dizaines de micromètres ont tendance à s'oxyder en leur centre avec formation de petits cristaux de TiO ou d'une phase supérieure selon le niveau d'oxydation. Le taux d'oxydation a été corrélé à l'orientation cristalline de chaque grain par EBSD (Electron BackScattered Diffraction). Les joints de grains ont semblé le plus souvent épargnés par cette oxydation. Différents degrés de

résistance à l'oxydation ont été observés selon les paramètres de synthèse et quelques tendances ont été dégagées. Ainsi, une poudre initiale de TiN légèrement oxydée a conduit à des grains plus petits après frittage et à une oxydation moindre durant les traitements thermiques sous différentes pressions partielle d'oxygène ( $P_{O_2}$ ). De même, les petits grains (quelques  $\mu\text{m}$ ) ont semblé s'oxyder moins facilement que les gros grains (plusieurs dizaines de micromètres). Une extrapolation de ce type d'observation aux cas des nanograins est nécessaire.

#### 1.4.4 Comportement des PFs

Concernant le comportement des produits de fission, les gaz de fission tels que le xénon, le krypton forment des petits clusters et des bulles à haute concentration. Ces bulles peuvent aboutir à une modification importante des propriétés du matériau telles que la décroissance de la conductivité thermique, la propagation de fissures et la formation de réseaux pour l'évacuation d'autres PFs [Olander].

Il paraît donc intéressant d'évaluer selon la présence de nanograins ou de micrograins le comportement de ces produits de fissions et les mécanismes qui régissent leur migration sous irradiation et en température.

Le suivi du profil de concentration en profondeur de l'espèce implantée va nous renseigner sur les mécanismes mis en jeu. A savoir une diffusion de l'espèce (élargissement du profil en concentration avec conservation de l'aire sous le profil), un transport de l'espèce (translation en profondeur du profil) et un relâchement (diminution de l'aire sous le profil).

## Références Chapitre I

- [Andrievski] R.A. Andrievski, A.M. Glezer. Strength of nanostructures. Physics – Uspekhi 2009; 52(4): 315-34.
- [AREVA] Areva: [www.aveva.com](http://www.aveva.com).
- [ASN] Autorité de Sûreté Nucléaire. Rapport sur la sûreté nucléaire et la radioprotection des installations nucléaires de Chinon (2011).
- [Becquerel] Becquerel H. Comptes-rendus de l'Académie des sciences (1896), 501.
- [Bemporad] C. Bemporad, G. Gratta, P. Vogel, Rev. Mod. Phys., 74, 297, 2002.
- [Bès.a] R. Bès. Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2010.
- [Binner] J. Binner, B. Vaidhyanathan, Processing of bulk nanostructured ceramics. J. Eu. Ceram. Soc., 28 (2008) 1329-1339.
- [Bohr] N. Bohr. Philosophical magazine (1913), n°6, volume 26, 1-25.
- [Bonal] J-P. Bonal, I. Brésard, S. Parraud. Caractérisation du graphite des réacteurs de la filière UNGG (2002).
- [Cabrero] J. Cabrero, F. Audubert, R. Pailler, “Fabrication and characterization of sintered TiC–SiC composites”, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 313-320.
- [Carré.a] Présentation : Les systèmes nucléaires du futur - Panorama international et axes de recherche en France (2013).
- [Carré.b] Présentation : F. Carré, P. Yvon and P. Chaix. Innovative Reactor Systems and Requirements for Structural Materials. OECD NEA NSC Workshop on Structural Materials for Innovative Nuclear Systems (SMINS) – Karlsruhe (2007).
- [CEA] Commissariat à l'Energie Atomique : [www.cea.fr](http://www.cea.fr)
- [Chaim] Chaim R, Levin M, Shlayer A, Estournes C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. Adv Appl Ceram 2008;107:159–69.
- [Chellali] M.R. Chellali, Z. Balogh, G. Schmitz. “Nano-analysis of grain boundary and triple junction transport in nanocrystalline Ni/Cu”, Journal of Ultramicroscopy (2013).
- [Clefs.a] Clefs CEA – n°45 – Automne 2001.
- [Clefs.b] Clefs CEA – n°46 – Printemps 2002.
- [Clefs.c] Clefs CEA – n°55 – Été 2007.
- [Curie] Curie P., Curie M. Comptes-rendus de l'Académie des sciences (1898), 175.
- [Delbecq] Présentation : L'énergie nucléaire Innovations vers la durabilité (2013).
- [Demkowicz] P.A Demkowicz, K. Wright, J. Gan, D.A. Petti, T. Allen, J. Blanchard, “Evaluation of Alternate Materials for Coated Particle Fuels for the Gas-cooled Fast Reactor”, September 2006.
- [DEN] DEN. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz., 2006. Monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire.
- [Dickerson] C. Dickerson, Y. Yang, T. R. Allen. Defects and microstructural evolution of proton irradiated titanium carbide. Journal of Nuclear Materials 424 (2012) 62–68.
- [Ding] X.Z. Ding, B.K. Tay, H.S. Tan, S.P. Lau, W.Y. Cheung, S.P. Wong, “Preferential orientation of titanium carbide films deposited by a filtered cathodic vacuum arc technique”, Surface and Coatings Technology 138 (2001) 301-306.
- [Einstein] Physics and reality. Journal of the Franklin Institute, Volume 221, Issue 3, March 1936, Pages 349-382.

- [GIF] Generation IV International Forum. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy system. Issued by the US DOE Nuclear Energy Research Advisory committee and the Generation IV International Forum, December 2002.
- [Guérin] Y. Guérin, M. Pelletier. Le combustible à particules, Département d'étude des combustibles, CEA.
- [Guéneau] C. Guéneau, S. Chatain, S. Gossé *et al.*, J. Nucl. Mater., 344 (2005) 191.
- [Hahn] Hahn O. Nature 143 (1939) 368-369.
- [Halban] Von Halban H., Joliot F., Kowarski L. Nature 143 (1939), 470-471.
- [Hojou.a)] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, N. Sasajima, K. Izui. In situ observation of damage evolution in TiC during hydrogen and deuterium ion irradiation at low temperatures. Nuclear Materials 239 (1996) 279-283.
- [Hojou.b)] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, K. N. Kushita, N. Sasajima, K. Izui. Damage evolution in TiC crystals during hydrogen and helium dual-ion beam irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 148 (1999) 720-725.
- [Hojou.c)] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, N. Sasajima, K. Izui. Isotope effect between hydrogen and deuterium ion irradiation on titanium carbide (TiC) at low temperature. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 127/128 (1997) 203-207.
- [Jarms] C. Jarms, H.R. Stock, H. Berndt, K. Bartsch, A. Leonhardt, B. Arnold, "Influence of the PACVD process parameters on the properties of titanium carbide thin films", Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1547-1552.
- [Joliot] Joliot F., Curie I. Nature 133 (1934), 201.
- [Kim] I. Kim, F. Khatkhatay, L. Jiao, G. Swadener, J. I. Cole, J. Gan, H. Wang. TiN-based coatings on fuel cladding tubes for advanced nuclear reactors. Journal of Nuclear Materials 429 (2012) 143-148.
- [Kurosaki] K. Kurosaki, K. Tanaka, M. Osaka, Y. Ohishi, H. Muta, M. UNO, S. Yamanaka. Chemical States of Fission Products and Actinides in Irradiated Oxide Fuels Analyzed by Thermodynamic Calculation and Post-Irradiation Examination. Progress in nuclear science and technology, Vol. 2, pp.5-8 (2011)
- [Maglia] F. Maglia, I.G. Tredici, U.A. Tamburini. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm. Journal of the European Ceramic Society 33 (2013) 1045-1066.
- [Marguet] Marguet S., La physique des réacteurs nucléaires, édition Lavoisier (2011) collection EDF R&D.
- [Maloy] Présentation : S.A. Maloy. Materials Challenges for Fission Energy. Decadal Challenges for Predicting and Controlling Materials Performance in Extremes – Santa Fe, New Mexico (2009).
- [Meyer] M.K Meyer, R. Fielding and J. Gan, "Fuel development for gas-cooled fast reactors", J.Nucl. Mater. 371 (2007) 281-287.
- [Minato] K. Minato, M. Akabori, M. Takano, Y. Arai, K. Nakajima, A. Itoh and T. Ogawa, "Fabrication of nitride fuels for transmutation of minor actinides", J. Nucl. Mater., 320 (2003) 18-24.
- [Mirguet] C. Mirguet, L. Calmels, Y. Kihn. Electron energy loss spectra near structural defects in TiN and TiC. Micron 37 (2006) 442-448.
- [Music] D. Music, D. P. Riley, J. M. Schneider. Energetics of point defects in TiC. Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 773-777.
- [Nichols] Nichols A., Aldama D., Verpelli M. Handbook of Nuclear Data For Safeguards: Database Extensions, 2008.
- [NNDC] National Nuclear Data Center: <http://www.nndc.bnl.gov>.

- [Nosek] A. Nosek, J. Conzen, H. Doescher, C. Martin, and J. Blanchard, "Thermomechanics of candidate coatings for advanced gas reactor fuels", *J. Nucl. Mater.* 371 (2007) 288.
- [Olander] D.R. Olander, "Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements", Publication No. TID-26711-P1, National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA 1976, p.174.
- [Onuma] A. Onuma, H. Kiyono, S. Shimada, M. Desmaison. High temperature oxidation of sintered TiC in an H<sub>2</sub>O-containing atmosphere. *Solid State Ionics* 172 (2004) 417–419.
- [Perrin] M-C. Perrin, B. Poncet, M-T Pascal. Le tritium dans les déchets des réacteurs d'EDF en cours de démantèlement.
- [Pierson] H.O. Pierson, "Handbook of refractory carbides and nitrides", Noyes Publications, West-Wood, New-Jersey, 1996.
- [Pillon.a)] S. Pillon, D. Warin. Combustibles et cibles pour la transmutation de déchets radioactifs HAVL. *Techniques de l'ingénieur* (2010).
- [Pillon.b)] S. Pillon. Le combustible pour réacteurs à neutrons rapides à métaux liquides, Département d'étude des combustibles, CEA.
- [Popov] S.G. Popov, J.J. Carbajo, V.K. Ivanov, G.L. Yoder. Thermophysical Properties of MOX and UO<sub>2</sub> Fuels Including the Effects of Irradiation ORNL TM-2000 351.
- [Porta] J. Porta, P. Lo Pinto, M. Bonnet, K. Kugeler, Z. Alkan, R. Heuss and W. von Lensa, *Prog. Nucl. Energy*, 38 (2001) 407.
- [Rawat] R.S. Rawat, P. Lee, T. White, Li Ying, S. Lee, "Room temperature deposition of titanium carbide thin films using dense plasma focus device", *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 159-165.
- [Rutherford.a)] Rutherford E., Soddy F. *Philosophical magazine* 5 (1903), n°6, volume 10, 576.
- [Rutherford.b)] Rutherford E., *Philosophical magazine* 5 (1911), n°6, volume 21, 669-688.
- [Rutherford.c)] Rutherford E., *Philosophical magazine* 6 (1919), n°222, volume 37, 581-587.
- [Sauvage] T. Sauvage, G. Carlot, G. Martin, L. Vincent, P. Garcia, M.F. Barthe, A. Gentils, P. Desgardin. Helium behavior in  $\alpha$ -SiC ceramics investigated by NRA technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 231–235.
- [Shackelford] J.F. Shackelford, W. Alexander, "CRC Materials Science and Engineering Handbook, Third Edition", CRC press, 2010.
- [Shan.a)] C.Q. Shan, A.J. Wu, Q.W. Chen. The behavior of diffusion and permeation of tritium through 316L stainless steel. *Journal of Nuclear Materials* 179–181 (1991) 322-324.
- [Shan.b)] C.Q. Shan, A.J. Wu, Y.J. Li, Z.Q. Zhao, Q.W. Chen, Q.R. Huang, S.L. Shi. The behavior of diffusion and permeation of tritium through 316L stainless steel with coating of TiC and TiN + TiC. *Journal of Nuclear Materials* 191–194 (1992) 221–226.
- [Vassen.a)] R. Vassen and D. Stöver, "Processing and properties of nanophase non-oxide ceramics", *Mater. Sci. Eng. A301* (2001) 59–68.
- [Vassen.b)] R. Vassen, A. Kaiser and D. Stöver, "Potential of nanocrystalline low-Z materials for plasma facing, structural applications in fusion reactors", *J. Nucl. Mater.* 233-237 (1996) 708-712.
- [Xing] Ai Xing, Zhao Jun, Huang Chuanzhen, Zhang Jianhua, "Development of an advanced ceramic tool material—functionally gradient cutting ceramics", *Materials Science and Engineering A248* (1998) 125–131.
- [Yvon] P. Yvon and F. Carré, "Structural materials challenges for advanced reactor systems", *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 217-222.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

*Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse sur des poudres et des céramiques de TiC. Des techniques de caractérisation structurales, physico-chimiques, microstructurales ou encore par faisceau d'ions seront décrites ici. Les méthodes de synthèse de matériaux céramiques frittés, à partir de poudres, seront également exposées tout comme les méthodes mises en œuvre pour la préparation de l'état de surface des échantillons frittés. Finalement les procédés d'irradiation et d'implantation des matériaux seront détaillés.*

### Sommaire du chapitre II

<b>2.1</b>	<b>Techniques de caractérisation</b> .....	<b>46</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Caractérisation structurale</b> .....	<b>46</b>
2.1.1.1	Diffraction des Rayons X à température ambiante .....	46
2.1.1.2	Diffraction des Rayons X en température .....	49
2.1.1.3	Diffraction des Rayons X en faisceau parallèle et en incidence rasante .....	50
<b>2.1.2</b>	<b>Caractérisation physico-chimique</b> .....	<b>51</b>
2.1.2.1	Potentiel zêta.....	51
2.1.2.2	Granulométrie laser .....	52
2.1.2.3	BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	53
2.1.2.4	Densité d'Archimède .....	55
2.1.2.5	Analyses Thermo-Différentielle et Gravimétrie .....	56
2.1.2.6	Analyses chimiques élémentaires .....	57
<b>2.1.3</b>	<b>Caractérisation microstructurale</b> .....	<b>58</b>
2.1.3.1	Microscopie Electronique à Balayage .....	58
2.1.3.2	Microscopie Electronique à Transmission.....	61
2.1.3.3	Electron BackScattered Diffraction .....	63
<b>2.1.4</b>	<b>Caractérisation par faisceaux d'ions</b> .....	<b>65</b>
<b>2.2</b>	<b>Techniques de frittage sous charge</b> .....	<b>71</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Spark Plasma Sintering</b> .....	<b>71</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Hot Pressing</b> .....	<b>72</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Hot Isostatic Pressing</b> .....	<b>74</b>
<b>2.3</b>	<b>Préparation de l'état de surface des échantillons</b> .....	<b>75</b>
<b>2.4</b>	<b>Procédé d'irradiation des matériaux</b> .....	<b>76</b>
	<b>Références Chapitre II</b> .....	<b>78</b>

## 2.1 Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation structurales, physico-chimiques, microstructurales et par faisceaux d'ions vont être présentées dans cette sous-partie. Les techniques décrites ont été employées soit sur de la poudre de carbure de titane, soit sur la céramique frittée.

### 2.1.1 Caractérisation structurale

#### 2.1.1.1 Diffraction des Rayons X à température ambiante

Des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées à température ambiante afin de caractériser les poudres commerciales de carbure de titane. Cette méthode permet notamment d'observer les différentes phases en présence, d'évaluer le paramètre de maille et de calculer la taille moyenne des cristallites de TiC. Ces analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Brüker® AXS D8 Advance.

#### Diffractomètre en mode $\theta$ - $\theta$

L'acquisition des diagrammes de diffraction X s'est effectuée sur un diffractomètre constitué de trois parties (cf. figure II.1). Tout d'abord, la source de rayons X (raie  $K\alpha$  du cuivre toujours utilisée dans le cas de nos expériences) provenant d'un tube à rayons X. Ensuite, un échantillon cristallin fixé sur un goniomètre. La possible rotation du plateau dans son plan permet d'obtenir une meilleure distribution statistique des grains face au faisceau X. Finalement, le détecteur qui mesure l'intensité des rayons X diffractés. La source et le détecteur sont en rotation symétrique à la même vitesse autour de l'échantillon. L'angle entre l'horizontale et la source vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

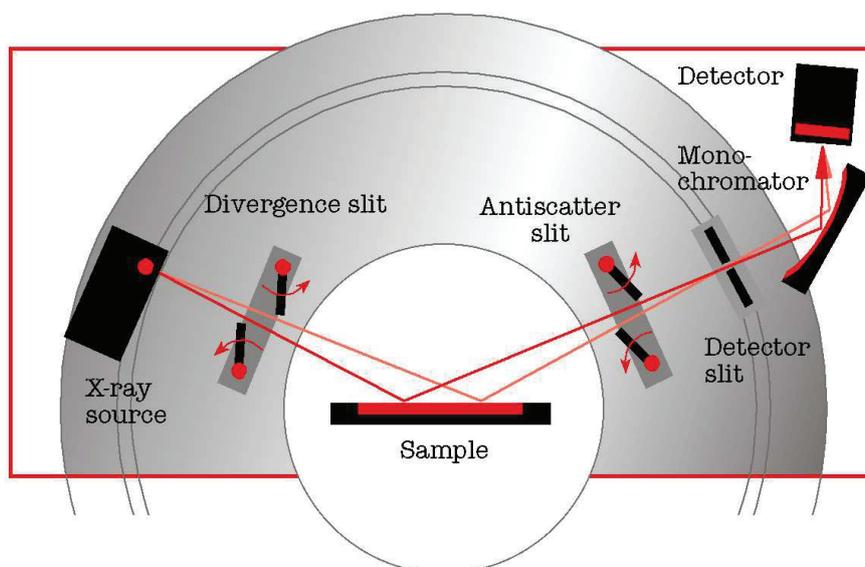


Figure II.1: Diffractomètre de rayons X Brüker - montage  $\theta$ - $\theta$  [Brüker].

Analyse de phases

La diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la figure II.2 et la formule suivante:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \text{ avec } \begin{array}{l} d_{hkl} : \text{distance entre deux plans réticulaires} \\ \theta_{hkl} : \text{demi-angle de déviation de l'onde diffractée} \\ n : \text{indice de réfraction du milieu} \\ \lambda : \text{longueur d'onde des RX incidents} \end{array}$$

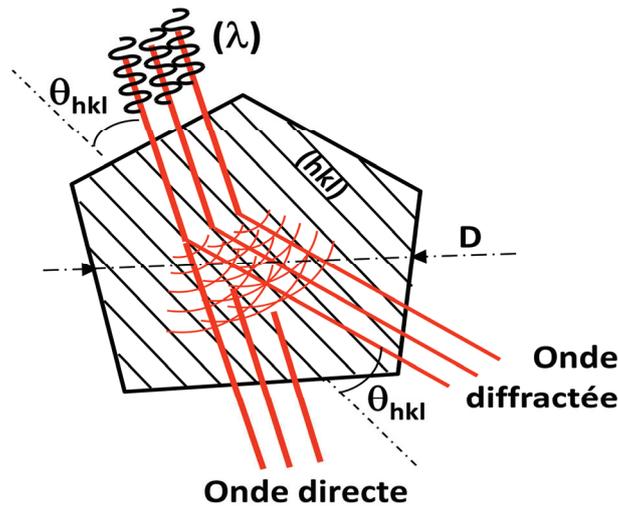


Figure II.2: Conditions de Bragg pour la diffraction [Esnouf].

La différence de marche entre les rayons diffractés par 2 plans réticulaires consécutifs (chaque plan contenant des atomes) doit être un multiple entier de la longueur d'onde des RX incidents pour que les rayons X restent en phase après la diffraction. Lorsque les RX respectent les conditions de Bragg, on parle alors d'interférences constructives et on observe une intensité diffractée non nulle.

Dans les conditions de Bragg, on observe donc des réflexions sélectives qui caractérisent la famille de plans (hkl). On va alors obtenir un spectre de diffraction X caractérisé par l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de déviation de l'onde diffractée ( $2\theta_{hkl}$ ). La valeur des  $d_{hkl}$  va dépendre du paramètre de maille du matériau étudié et l'intensité des raies de diffraction dépendra de la nature et de la position des atomes dans la maille.

Les diagrammes de diffraction X obtenus au cours de cette étude seront analysés par l'intermédiaire du logiciel EVA® de la société Socabim [Socabim] et de la base de donnée ICDD® (International Centre of Diffraction Data) [ICDD]. Ils permettront de déterminer les phases en présence avec leurs paramètres de maille.

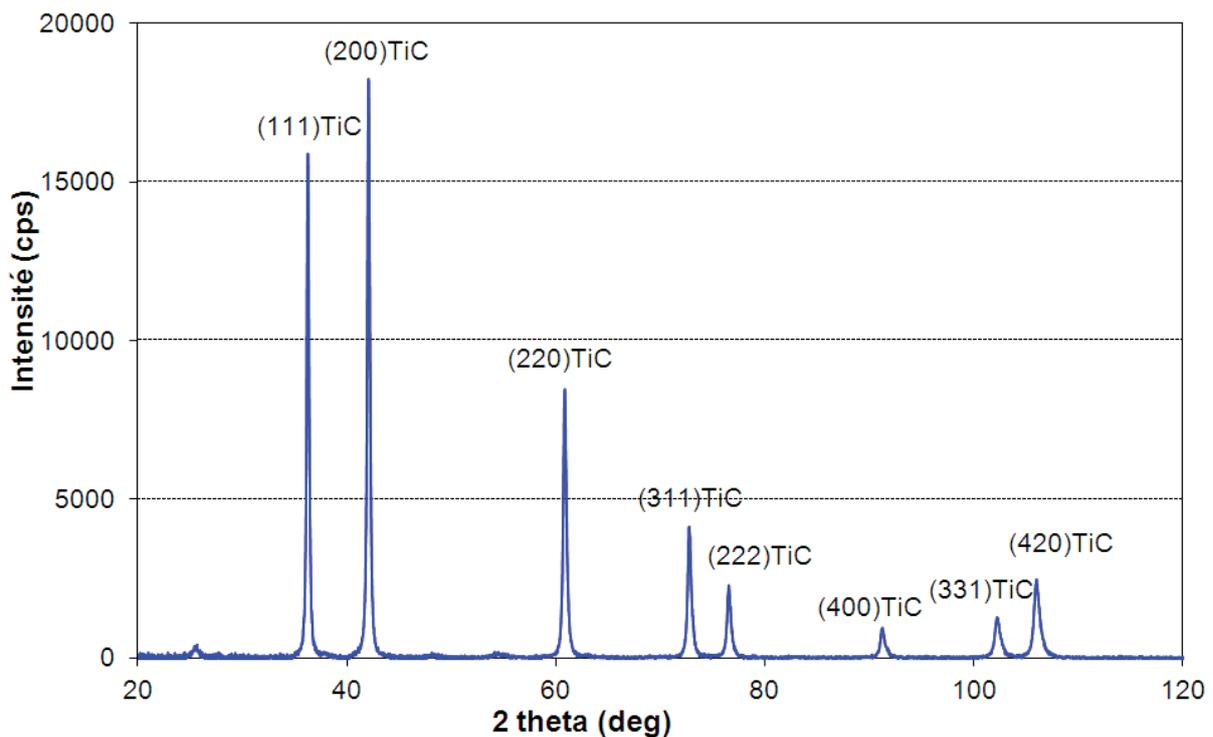
### Taille des cristallites/particules

Les diagrammes de diffraction ont également été implémentés dans le logiciel TOPAS® qui utilise l'équation de Scherrer ( $T = K\lambda/\beta\cos\theta$  avec  $T$  la taille des cristallites en Å,  $K = 0.94$  la constante de Scherrer pour des cristallites sphériques avec une symétrie cubique,  $\lambda = 1.5418$  Å (raie  $K\alpha$  du cuivre) la longueur d'onde des X incidents,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur et  $\theta$  l'angle de Bragg) pour déterminer la taille moyenne des cristallites.

La méthode de Scherrer ne peut s'appliquer à des cristallites excédant plusieurs centaines de nanomètres (>500 nm) et n'a donc été utilisée que pour des poudres nanométriques ayant peu de défauts. La méthode de Williamson-Hall permet de prendre en considération la contribution du taux moyen des microdistorsions à l'élargissement du pic de diffraction.

Cette taille de cristallites n'est pas équivalente à la taille de grains. En effet, un grain peut contenir plusieurs domaines cristallins.

La figure II.3 ci-dessous présente un diffractogramme DRX typique d'une nanopoudre de TiC. Chaque pic est associé à un plan diffractant de la phase TiC par l'utilisation d'une fiche JCPDF (Joint Committee Powder Diffraction File) tirée de la base de données ICDD®. La largeur à mi-hauteur de chaque pic permet de déterminer la taille moyenne des cristallites.



**Figure II.3: Diffractogramme DRX typique d'une nanopoudre de TiC dans la gamme d'angle (2θ) variant entre 20° et 120°.**

### 2.1.1.2 Diffraction des Rayons X en température

Au cours de cette étude, des essais de DRX en température ont été réalisés afin d'étudier l'oxydation sous air de poudres commerciales de carbure de titane. Ces expériences se sont déroulées sous une atmosphère oxydante (balayage d'air reconstitué) et permettent l'acquisition d'un diagramme de diffraction en trois dimensions caractérisé par l'intensité des rayons X diffractés en fonction de la gamme d'angle ( $2\theta$ ) et de la température qui varie de l'ambiante à 1200°C avec une rampe de montée en température à sélectionner. La poudre à analyser est déposée sur un support en alumine de 20 mm de diamètre pour 0.5 mm de hauteur (Cf. figure II.4).



**Figure II.4: Support et four pour la DRX en température [Bruker].**

Avant toute expérience de DRX en température, il est nécessaire d'aligner le dispositif avec le z (hauteur) de l'échantillon qui va dépendre de la quantité de poudre introduite dans le support. L'analyse de nos résultats tiendra compte de la dilatation du support en alumine ainsi que de la dilatation de la poudre étudiée.

### 2.1.1.3 Diffraction des Rayons X en faisceau parallèle et en incidence rasante

Au cours de cette étude une configuration particulière du diffractomètre va être utilisée afin de caractériser les céramiques de TiC, avant et après irradiation, sur les 500 premiers nanomètres. Il s'agit de la configuration utilisant :

- un faisceau incident parallèle (figure II.5) permis par l'utilisation du miroir de Göbel et une fente de Soller devant le détecteur afin d'éliminer le bruit dû à la texturation des grains par exemple.

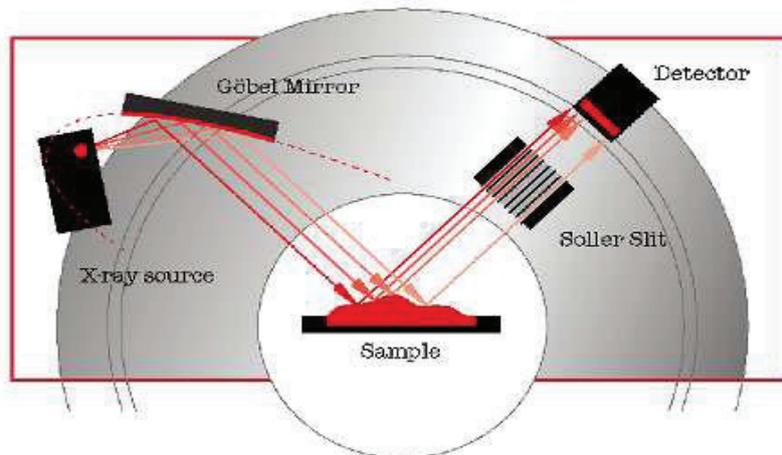


Figure II.5: Diffractomètre de rayons X Brüker - montage faisceau parallèle [Brüker].

- et une incidence des rayons-X rasante égale à  $1^\circ$  ou GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) présentée dans la figure II.6. L'échantillon fait un angle fixe par rapport au faisceau incident et le détecteur balaie en  $2\theta$ . La configuration est dite asymétrique.

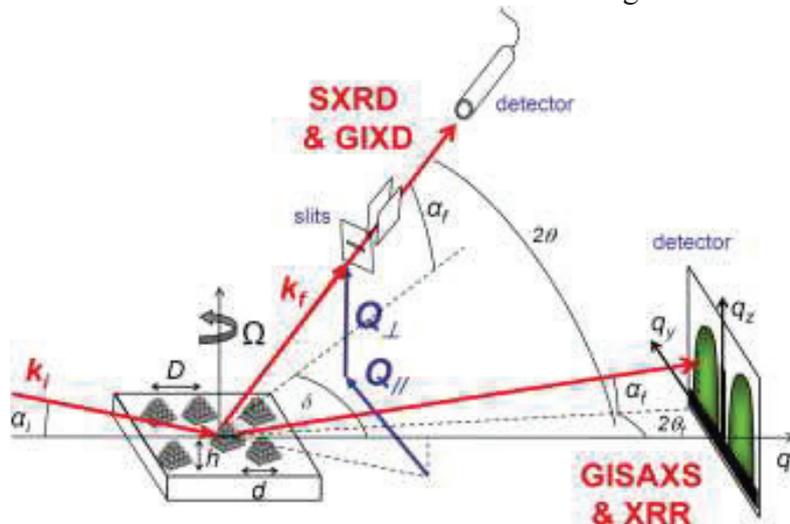


Figure II.6: Incidence des rayons-X rasante [Renaud].

La méthode s'apparente à la diffraction classique (méthode des poudres). La différence avec le diffractomètre en mode  $\theta$ - $\theta$  réside dans l'épaisseur d'échantillon analysée qui sera plus faible. De plus le faible angle d'incidence permet de sonder la totalité de la surface de l'échantillon qui va influencer sur l'intensité des pics de diffraction.

## 2.1.2 Caractérisation physico-chimique

### 2.1.2.1 Potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta d'une suspension permet de déterminer les conditions optimales de pH favorisant une bonne stabilité de celle-ci. Des mesures de potentiel zêta de suspensions de carbure de titane ont été effectuées au sein de l'Institut Lumière Matière de l'Université Claude Bernard de Lyon sur un analyseur Zetasizer Nano-ZS de Malvern®.

Les particules dispersées dans un milieu aqueux vont acquérir une charge de surface résultant de l'ionisation des groupes de surface de la particule et/ou par adsorption d'espèces chargées. Ces charges de surface modifient la distribution des ions autour de la particule. Si les particules se déplacent, cette couche se déplace simultanément avec la particule. Le plan de glissement de cette couche est appelé le 'slipping plane' (Cf. figure II.7).

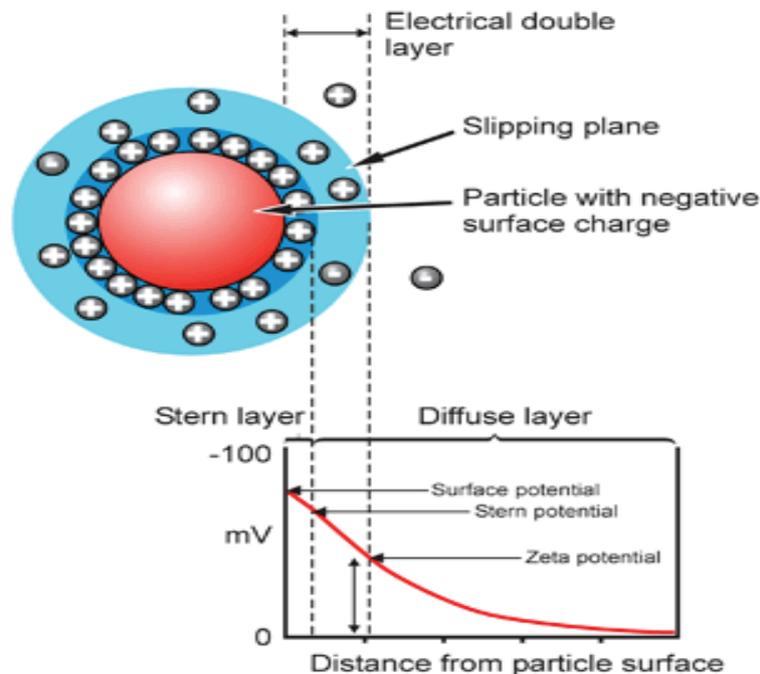


Figure II.7: Potentiel Zêta [Malvern].

La charge observée sur ce plan sera très sensible à la concentration et au type d'ions présents dans la solution. La mesure du potentiel zêta résulte de l'application d'un champ électrique oscillant traversant la suspension. La mobilité des particules vers l'électrode de signe opposé se fera avec une vitesse proportionnelle à la valeur du potentiel zêta. Plus les particules auront un potentiel zêta élevé en valeur absolue, plus elles auront une répulsion importante entre elles. Cette répulsion entre les particules permet de maintenir une suspension stable et limiter l'agglomération des particules.

### 2.1.2.2 Granulométrie laser

La distribution granulométrique des poudres de TiC en barbotine (suspension de TiC dans de l'eau) a été obtenue sur un granulomètre laser Mastersizer 2000 de Malvern® en voie humide.

Le fonctionnement du Mastersizer 2000 (cf. figure II.8) repose sur le principe de la diffraction de la lumière. D'après la théorie de Fraunhofer, on considère des particules sphériques non poreuses et opaques. Lorsque ces particules sont traversées par un faisceau laser, on observe des franges de diffraction. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules.

Le Mastersizer 2000 repose également sur le principe de la diffusion de la lumière selon la théorie de Mie pour des particules plus petites dont l'indice de réfraction va varier.

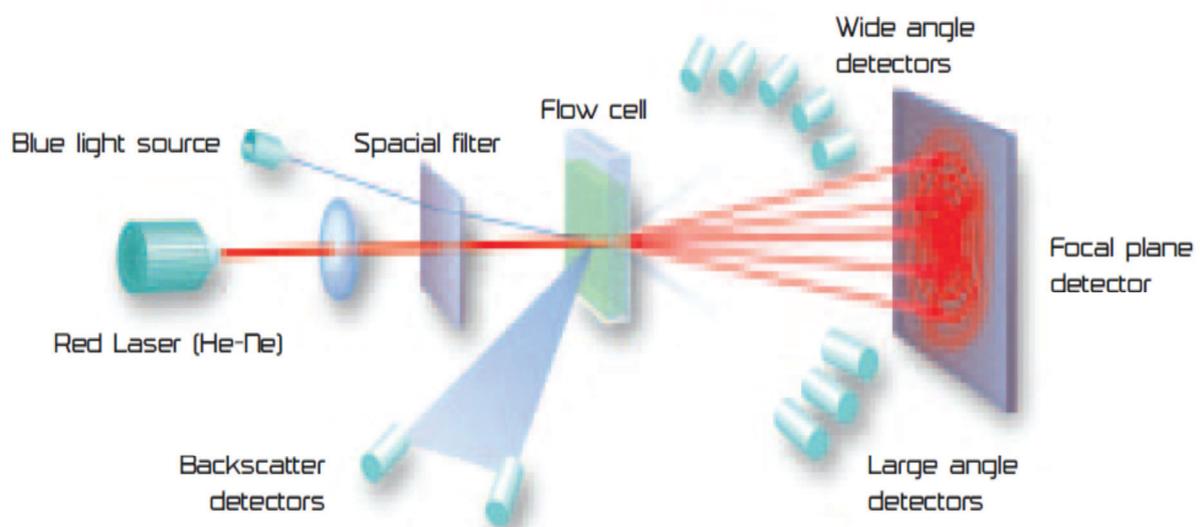


Figure II.8: Granulomètre laser [Malvern].

Pendant la mesure par granulométrie laser deux faisceaux laser de longueur d'onde différente sont utilisés. Les particules diffusantes dévient chacun des deux faisceaux laser : une lumière bleue qui sera détectée par des détecteurs de rétrodiffusion de la lumière et une lumière rouge pour une meilleure sensibilité de la mesure. Les grosses particules diffractent la lumière à un angle inversement proportionnel à leur taille et les petites particules diffusent la lumière avec des intensités angulaires variables. La lumière diffractée ou diffusée est alors mesurée par une série de détecteurs photosensibles. La mesure sur une large gamme de taille de particules comprise entre  $0,02 \mu\text{m}$  et  $2000 \mu\text{m}$  est ainsi possible.

### 2.1.2.3 BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Des mesures de surface spécifique ont été réalisées sur différents lots de poudres de TiC afin d'évaluer leur surface spécifique et de remonter à la taille moyenne des particules tenant compte de l'état d'agglomération de la poudre.

Ces mesures de surface spécifique ont été effectuées sur un analyseur BET (Brunauer-Emmett-Teller) ASAP-2010 de Micromeritics®.

#### Appareillage

Cet appareil schématisé sur la figure II.9 ci-dessous est équipé de 3 capteurs de pression (non visibles sur la figure II.9, de 1000, 10 et 1 mm Hg). Il permet l'étude de la surface spécifique, de la microporosité et mésoporosité des solides catalytiques ( $0.4 < \Phi < 200$  nm). Les gaz utilisables pour les mesures de physisorption sont l'azote, l'argon ou le krypton. Dans le cas de notre étude, on va s'intéresser à la mesure de la surface spécifique par la méthode BET en utilisant de l'azote après un dégazage de la poudre à 300°C pendant 24h.

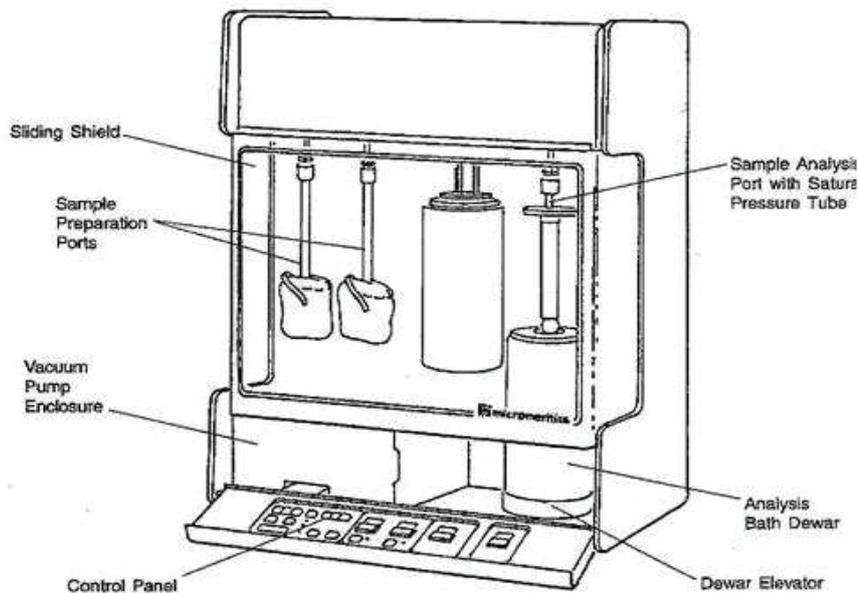


Figure II.9: Analyseur ASAP 2010 [Micromeritics].

#### Mesure de la surface spécifique

Le principe du BET repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé à la surface d'une poudre ou d'un matériau poreux. On en déduit ainsi la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) qui découle de l'adsorption de multicouches d'azote en fonction de la pression relative appliquée.

L'équation BET employée est la suivante :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{C - 1}{v_m C} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m C}$$

Avec  $p$  la pression d'équilibre de l'azote,  $p_0$  la pression de saturation en azote. Le rapport ( $p/p_0$ ) représente la pression relative en azote. Dans cette équation,  $v$  représente le volume de gaz adsorbé et  $v_m$  la capacité monocouche qui traduit la quantité d'azote nécessaire pour recouvrir une monocouche complète de molécules.  $C$  représente la constante de BET qui va dépendre de la chaleur d'adsorption de l'azote vis-à-vis du matériau étudié. Le calcul de la constante  $C$  et de  $v_m$  est possible en utilisant la relation linéaire existant entre  $p/v(p_0-p)$  et  $(p/p_0)$  dans le domaine de pression relative compris entre 0.05 et 0.3.

Il est par la suite possible de remonter à la surface spécifique  $S_{BET}$  en  $m^2/g$  par la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{v_m N_A a_{N_2}}{m}$$

Avec  $v_m$  qui représente la capacité monocouche,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $a_{N_2}$  la surface de la molécule adsorbée ( $a_{N_2} = 16.2 \text{ \AA}^2$ ) et  $m$  la masse de la poudre analysée.

#### Estimation de la taille des particules

Les valeurs de surface spécifique ainsi mesurées nous permettent d'évaluer le diamètre moyen des particules de TiC pour les nanopoudres et les micropoudres. Ce calcul de la taille des particules tiens compte de l'état d'agglomération de la poudre. Sachant qu'une particule peut contenir plusieurs grains et chaque grain peut contenir plusieurs domaines cristallins.

Pour cela, il faut faire l'hypothèse de grains sphériques et appliquer la formule suivante :

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{TiC} S_{BET}}$$

Avec  $d_{BET}$  qui représente le diamètre moyen des particules,  $\rho_{TiC}$  la masse volumique théorique du TiC ( $4.93 \text{ g/cm}^3$ ) et  $S_{BET}$  la surface spécifique mesurée par BET.

#### 2.1.2.4 Densité d'Archimède

L'évaluation de la densité des échantillons élaborés par frittage sera faite par la méthode d'Archimède. Pour cela, à l'aide d'une rectifieuse automatique, on enlève tout d'abord le Papyex® (papier graphite) qui entoure l'échantillon, ce papier sert à protéger les matrices au cours du frittage. L'échantillon est ensuite placé dans un bécher contenant de l'acétone et introduit dans un bain d'ultrasons. On réalise la même opération avec de l'éthanol (99 % de pureté) afin d'enlever tous les résidus en surface de l'échantillon. La dernière étape préalable à la mesure consiste à se débarrasser des traces de solvant en entreposant les échantillons pendant 24 heures dans une étuve à 110°C. Les échantillons sont déposés dans un dessiccateur quelques heures avant la mesure afin de les remettre à température ambiante en évitant l'humidité.

La mesure Archimède va consister en une série de pesées à l'aide d'une balance de précision (10<sup>-4</sup>g) AE100 de Mettler®. La première pesée de l'échantillon s'effectue sous air ( $m_{air}$ ) et la deuxième pesée dans de l'eau permutée ( $m_{eau}$ ) de masse volumique connue en fonction de la température ( $\rho_{eau}$ ). La masse volumique expérimentale ( $\rho_{exp}$ ) est alors obtenue par la formule suivante :

$$\rho_{exp} = \frac{m_{air}\rho_{eau}}{m_{air} - m_{eau}}$$

La densité relative ( $d_{rel}$ ) est finalement déduite par le rapport entre la masse volumique expérimentale ( $\rho_{exp}$ ) et la masse volumique théorique ( $\rho_{theo}$ ):

$$d_{rel} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{theo}} \times 100$$

Les mesures de densité effectuées ont une précision de +/- 0,5%.

### 2.1.2.5 Analyses Thermo-Différentielle et Gravimétrique

Au cours de cette étude, des analyses ATD (Analyse Thermo Différentielle) et ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) ont été réalisées afin d'étudier les réactions spécifiques liées à l'oxydation sous air de poudres commerciales de TiC.

Ces analyses ATD et ATG en simultanée se sont déroulées sur un analyseur ATD-ATG 92-18 de SETARAM®.

L'appareil ATD-ATG est une enceinte dans laquelle on peut contrôler l'atmosphère de réaction ainsi que la température du four. Une canne contenant deux creusets, l'un vide servant de référence et l'autre contenant la poudre à analyser, est présente dans l'enceinte de mesure. Les différents composants de cet appareil sont représentés dans la figure II.10.

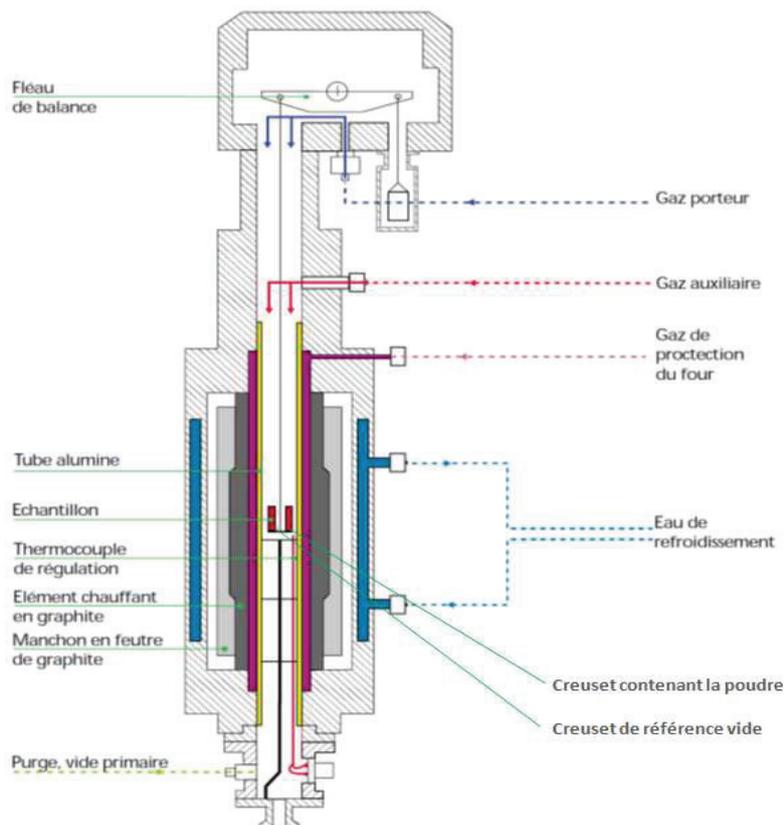


Figure II.10: Appareil ATD-ATG 92-18 [SETARAM].

L'ATD permet de mesurer par des thermocouples la différence de température entre le creuset en alumine contenant la poudre à analyser et le creuset de référence. On mesure alors l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Les variations de chaleur observées vont être attribuées à différentes réactions de types exothermiques ou endothermiques.

L'ATG permet de mesurer par une microbalance la différence de masse entre le creuset contenant la poudre à analyser et le creuset de référence. L'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée est enregistrée.

### 2.1.2.6 Analyses chimiques élémentaires

Des analyses chimiques élémentaires ont été réalisées sur des poudres de TiC afin d'évaluer leur composition. Ces analyses chimiques (destructives), effectuées au sein du LFP (Laboratoire Francis Perrin) du CEA Saclay, ont permis de doser le carbone par l'appareil EMIA 320 ainsi que l'oxygène et l'azote au moyen de l'appareil EMGA 820 de Horiba®.

#### Dosage du carbone

Le dosage du carbone se fait par combustion totale de l'échantillon dans un creuset en alumine sous oxygène dans un four à induction programmable à haute fréquence. Des détecteurs IR permettent de doser en simultané le carbone contenu dans CO et CO<sub>2</sub> comme indiqué dans la figure II.11.

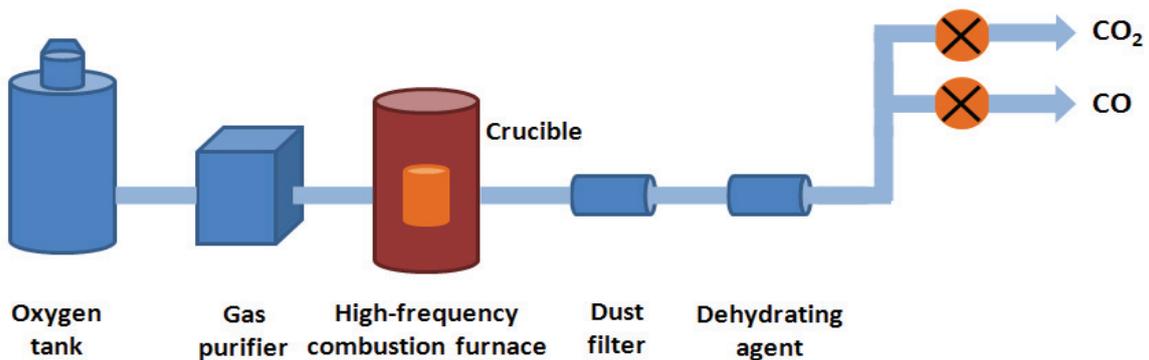


Figure II.11: Dosage du carbone par l'appareil EMIA 320 [Horiba].

#### Dosage de l'oxygène et de l'azote

Le dosage de l'oxygène se fait par fusion de l'échantillon placé dans un creuset en graphite chauffé sous atmosphère inerte dans un four par un courant électrique traversant le creuset à des températures supérieures à 3000°C. Des détecteurs IR permettent de doser en simultané l'oxygène contenu dans CO et CO<sub>2</sub> alors que l'azote est dosé par l'intermédiaire d'un détecteur à conductivité thermique comme indiqué sur le schéma II.12.

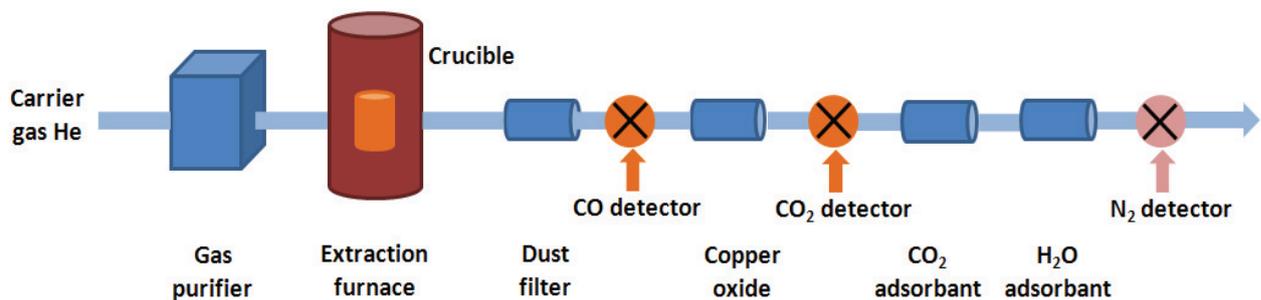


Figure II.12: Dosage de l'oxygène et de l'azote par l'appareil EMGA 820 [Horiba].

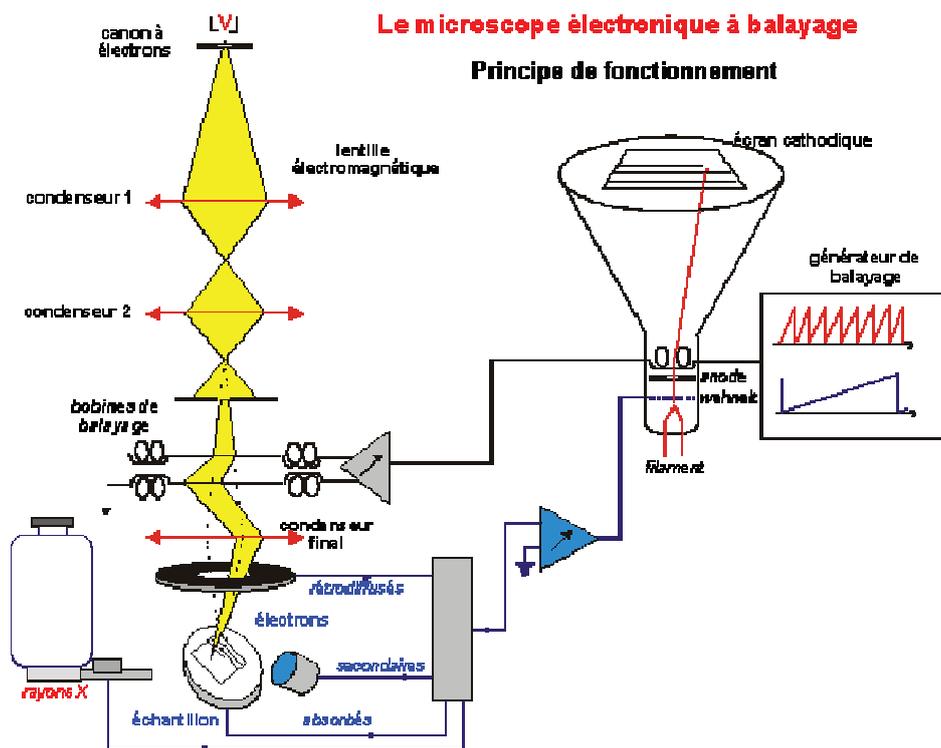
L'erreur sur ces mesures chimiques élémentaires est de  $\pm 1\%$  pour le carbone, l'azote et l'oxygène. La composition de l'échantillon par cette méthode est notée  $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ . Le taux de titane est fixé à 1 dans l'équation (normalisation).

## 2.1.3 Caractérisation microstructurale

### 2.1.3.1 Microscopie Electronique à Balayage

Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou en anglais « Scanning Electron Microscopy » SEM) ont été réalisées afin d'observer notamment la topographie de surface de poudres et de céramiques de TiC. Ces observations ont été effectuées au sein du Centre Technologique des Microstructures (CT $\mu$ ) sur un microscope FEI QUANTA 250 FEG ainsi que par l'intermédiaire d'un microscope Supra VP55 de Zeiss® du laboratoire MATEIS.

Les différents éléments constitutifs d'un MEB sont représentés dans la figure II.13.



**Figure II.13: Eléments constitutifs d'un Microscopie Electronique à Balayage [GNMEBA].**

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant l'observation de la topographie des surfaces [Ruste]. Pour cela, un faisceau d'électrons primaires est produit par un canon à électrons. Une série de lentilles électromagnétiques permet de focaliser le faisceau d'électrons en un spot ponctuel. Ce faisceau d'électrons primaires balaye la surface observée par l'intermédiaire de bobines de déflexion (ou bobines de balayage) et permet d'obtenir grâce aux électrons émergents des images par l'intermédiaire d'un écran cathodique avec un pouvoir séparateur inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Les électrons primaires qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen des éléments constitutifs de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires reportés dans la figure II.14.

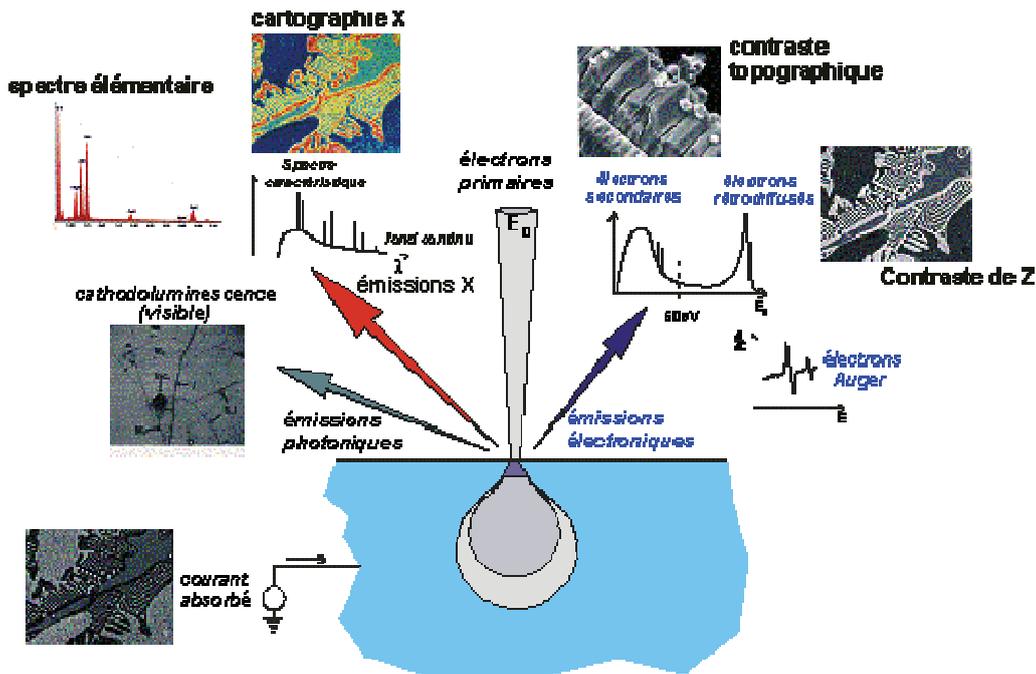


Figure II.14: Schéma des interactions électrons-matière [GNMEBA].

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident dans le cortège électronique d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique des électrons secondaires est inférieure à 60 eV (cf. II.14). Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis en surface du matériau (jusqu'à 10 nm de profondeur) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur d'électrons secondaires. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Le principe du MEB va reposer sur la détection de ces électrons secondaires pour observer la topographie des surfaces.

D'autres électrons vont être émis. Il s'agit des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. L'énergie cinétique des électrons rétrodiffusés est supérieure à 60 eV (cf. figure II.14).

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés, peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique ( $Z$ ) des atomes constitutifs de la cible. On va alors parler de 'contraste de  $Z$ ' (cf. figure II.14).

A noter que ce mode d'observation, noté SEM-BSE, appliqué aux échantillons polycristallins comme les frittés de TiC étudiés ici va conduire à des images présentant des nuances de gris, chaque grain étant associé à une nuance spécifique. En effet, l'orientation cristalline de chaque grain va conduire à un certain taux de rétro-diffusion selon la densité atomique dans la direction considérée. Sans aller jusqu'à l'identification de l'orientation cristalline associée à chaque grain, de l'EBSD est nécessaire pour cela, on peut néanmoins grâce à ce mode avoir une idée qualitative de l'éventuelle texturation du matériau, ou bien de son éventuelle amorphisation (perte d'ordre atomique) après irradiation. Nous verrons par la suite que ce mode, corrélé avec les modes EDS et SE, permet de souligner le comportement particulier de certaines orientations cristallines vis-à-vis de l'irradiation.

Enfin, des photons X vont être émis lorsqu'un atome ionisé, sous l'impact du faisceau d'électrons primaires, va revenir à son état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis par un détecteur de photons X et classés suivant leurs énergies (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) ou leurs longueurs d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon.

### 2.1.3.2 Microscopie Electronique à Transmission

Des observations par Microscopie Electronique en Transmission (MET ou en anglais « Transmission Electron Microscopy » TEM) ont été effectuées sur des lames minces prélevées par FIB (Focused Ion Beam) sur des échantillons de TiC frittés et irradiés. Le but de ces analyses est d'étudier l'évolution microstructurale des frittés de TiC en fonction des dégâts d'irradiation avec une résolution de l'ordre du dixième de nanomètre.

Ces lames minces ont été réalisées soit à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille (IEMN) soit au Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM).

Le CLYM dispose d'un FIB NVision de Zeiss® qui comporte un canon à électrons sur le même principe que le MEB pour observer la zone à prélever. Il comporte également un canon à ions gallium afin d'abraser la matière et de découper ainsi une lame d'environ 10 µm de long sur 1 µm de profondeur destinée à l'observation MET.

Ces observations MET ont été effectuées au sein du CTµ (TEM JEOL® 2100F) ainsi qu'au sein du CLYM (TEM JEOL® 2010F).

La microscopie électronique en transmission permet l'observation d'un objet mince avec une image pouvant atteindre une résolution meilleure qu'un dixième de nanomètre [Karlik].

Les différents éléments constitutifs d'un MET sont représentés dans la figure II.15 ci-dessous.

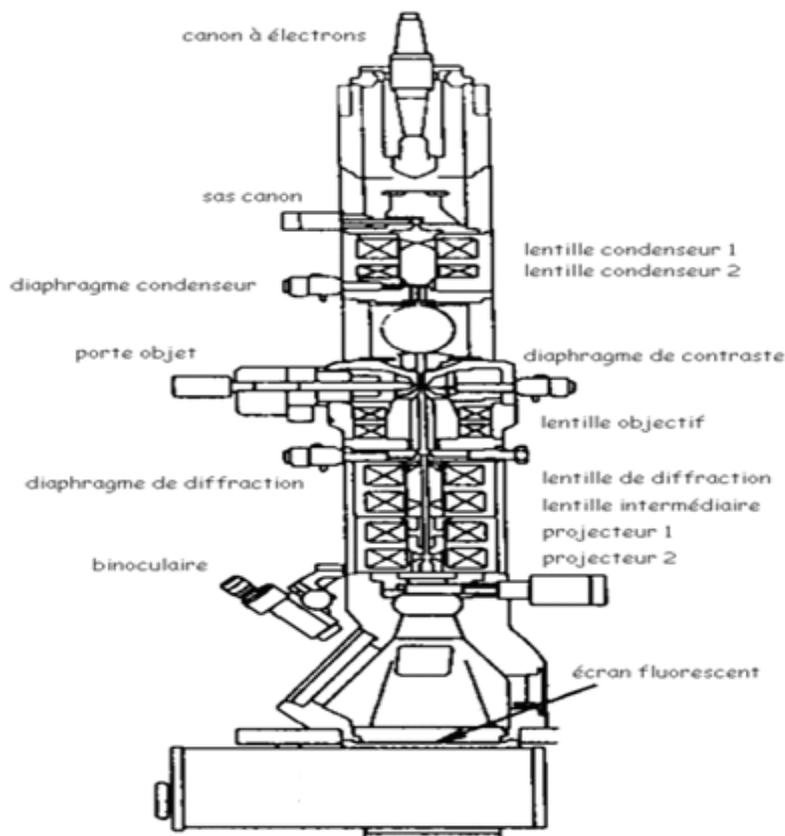


Figure II.15: Eléments constitutifs d'un MET [Colliex].

Un faisceau d'électrons est accéléré par une forte tension (de l'ordre de 100 kV à 400 kV) par l'intermédiaire d'un canon à électrons. Le canon à électrons est situé au sommet de la colonne optique et est maintenu sous vide par le sas canon, l'intérieur de la colonne étant sous un vide d'environ  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  Pa. Le canon à électrons est un accélérateur linéaire qui permet aux

électrons d'acquérir l'énergie nécessaire d'une part pour traverser la matière et interagir avec cette dernière et d'autre part, pour le traitement ondulatoire du faisceau.

Les lentilles condenseur situées sous le canon à électrons sont équipées d'un diaphragme condenseur qui va permettre de ne garder que la partie centrale du faisceau incident. Ces lentilles reçoivent les électrons du faisceau primaire et vont éclairer l'objet sur une surface et avec des angles d'incidence réglables en fonction du type d'observations à réaliser.

L'échantillon mince (de taille comprise entre 10 et 100 nm) est déposé dans le porte objet situé en dessous des lentilles et du diaphragme condenseur. Le diaphragme de contraste quant à lui, va permettre de ne sélectionner qu'une fraction seulement des électrons transmis par l'échantillon. La lentille objectif située en dessous de l'échantillon va assurer le premier grandissement et déterminer la résolution de l'image.

Le diaphragme de diffraction et les lentilles de diffraction vont permettre de sélectionner une partie de l'objet pour former son cliché de diffraction.

Finalement, les lentilles projectives vont projeter sur l'écran fluorescent, situé tous en bas de la colonne, un cliché de diffraction de l'objet ou l'image de l'objet selon le mode d'observation choisi.

Le mode diffraction du MET, obtenu en se plaçant dans le plan focal du faisceau, permet d'obtenir une figure de diffraction de l'échantillon et d'apporter ainsi des informations relatives à la cristallographie du matériau.

Le mode image du MET est obtenu en se plaçant dans le plan image. Le mode champ clair ou Bright Field (BF) est obtenu en ne sélectionnant que les électrons du faisceau transmis. Le mode champ sombre ou Dark Field (DF) est obtenu en ne sélectionnant que les électrons du faisceau diffracté.

Le mode Haute Résolution du MET (HRTEM) permet d'observer l'échantillon à l'échelle atomique par interférence entre un faisceau transmis et un faisceau diffracté et obtenir de ce fait une figure d'interférence par la transformée de Fourier qui peut nous renseigner sur la cristallographie et les défauts du matériau.

Une autre fonctionnalité du MET va particulièrement nous intéresser au cours de cette thèse. Il s'agit du STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) en mode de détection HAADF (High Angle Annular Dark Field). En STEM, les électrons sont focalisés en un spot de taille avoisinant les 0.8 nm [Thomas]. L'image STEM-HAADF est construite en mode balayage par collection des électrons diffusés aux grands angles comme indiqué sur la figure II.16 ci-dessous, par le détecteur annulaire HAADF.

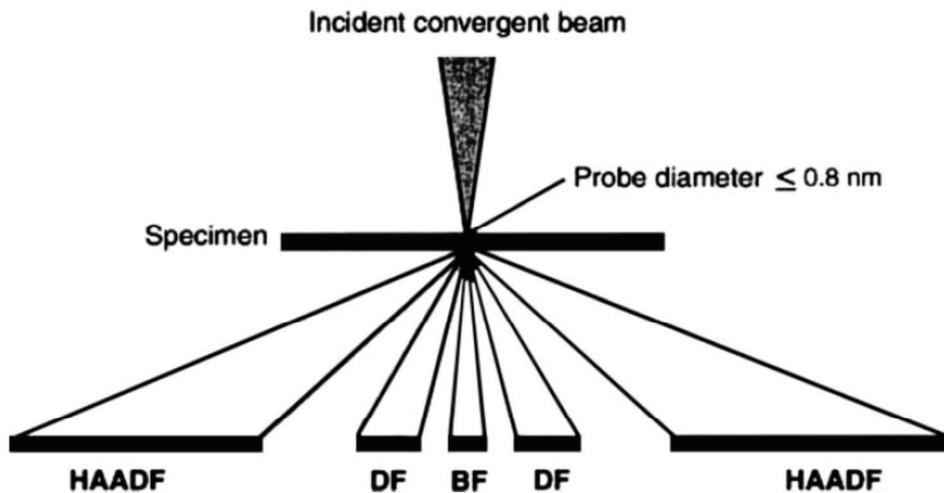


Figure II.16: Modes BF, ADF et HAADF du STEM [Thomas].

L'intensité des électrons récoltés est proportionnelle au numéro atomique des éléments constitutifs de l'échantillon analysé. Ainsi le mode STEM-HAADF permet une imagerie chimique avec un contraste dit de Z. On couple ce mode d'analyse avec une détection de type EDS, ce qui permet d'obtenir des cartographies élémentaires sur des zones bien précises.

### 2.1.3.3 Electron BackScattered Diffraction

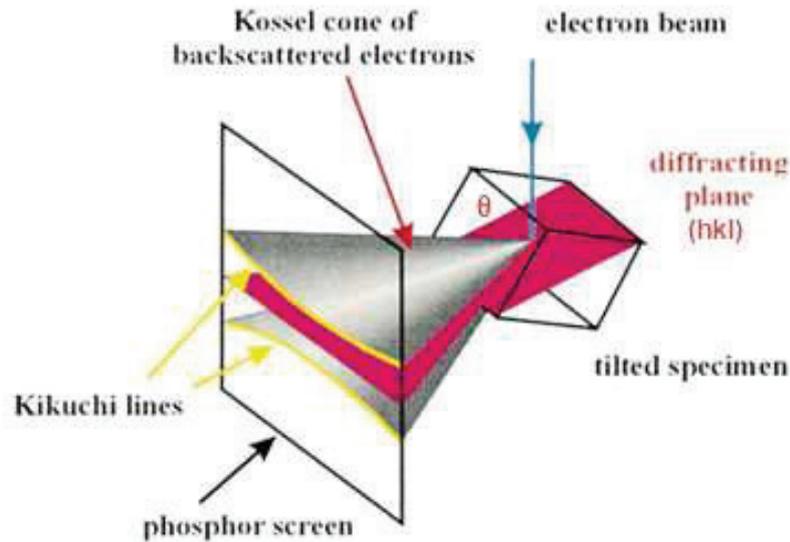
La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés dite EBSD (Electron BackScattered Diffraction) est une méthode d'analyse cristallographique qui permet l'analyse de la microstructure des échantillons au sein d'un SEM-FEG Supra55VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH) équipé d'une caméra EBSD Sensitive pilotée avec le logiciel Aztec<sup>®</sup>. Le traitement des données a été réalisé avec la suite de logiciels Channel5<sup>®</sup>. L'ensemble de ces outils est proposé par la société Oxford Instruments NanoAnalysis.

Les données cristallographiques du TiC, à savoir un paramètre de maille de 4.32Å et un groupe d'espace 225/Fm3m, ont été implémentées dans le logiciel Twist/Channel5<sup>®</sup>.

Les diagrammes de diffraction ont été obtenus avec un pas de 1  $\mu$ m et une tension d'accélération de 10 kV, une fréquence d'acquisition de 67 Hz pour un taux d'indexation obtenu de 85%.

L'EBSD met en évidence les différences d'orientation cristallographiques des grains et permet ainsi l'indexation des systèmes cristallins. Le principe de cette technique repose sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés en surface de l'échantillon (typiquement moins de 100 nm). L'état de surface de l'échantillon analysé par EBSD a donc une importance primordiale. L'échantillon est déposé dans la chambre du MEB avec une inclinaison de 70° (Incidence quasi rasante) car à cet angle la dispersion en énergie des électrons rétrodiffusés est faible ce qui permet d'améliorer le contraste des clichés de diffraction enregistrés par la caméra EBSD.

Une faible partie des électrons rétrodiffusés aboutissent à une réflexion dans les conditions de Bragg sur certaines familles de plans réticulaires. Ces électrons sont réfractés suivant un cône de diffraction à un angle  $\theta$  selon le plan (hkl) (Cf. figure II.17).



**Figure II.17: Cône de diffraction des électrons [König].**

Ils sont détectés grâce à un capteur CCD placé derrière un écran phosphorescent excité par les électrons rétrodiffusés du cône. L'intersection entre cet écran et le cône forme une ligne dite de Kikuchi (Cf. figure II.17). Chaque ligne de Kikuchi correspond à un cône et donc à la diffraction des électrons par un plan du réseau. Le nombre, la symétrie, l'intensité et la largeur de ces lignes sont caractéristiques du réseau cristallographique et de son orientation. On peut alors remonter à l'orientation cristalline des grains du matériau par une indexation automatisée des lignes de Kikuchi

Le traitement automatisé des figures de diffraction repose sur une comparaison des angles mesurés entre les lignes avec ceux d'une table de correspondances et sur l'utilisation des 3 angles d'Euler qui permettent d'amener en coïncidence le repère cristallographique et le repère de l'échantillon. Ces outils permettent de déduire l'orientation des cristaux par rapport à un référentiel donné.

Pour décrire une orientation cristallographique, il convient de relier le référentiel échantillon (X, Y, Z) au référentiel de la maille cristallographique ([100], [010], [001]). On définit alors une relation matricielle qui lie ces deux repères par l'intermédiaire d'une matrice de rotation. Les angles d'Euler décrivent les trois rotations ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ ) qui permettent le passage du référentiel échantillon au référentiel du cristal. A chaque grain est associée une couleur correspondant à un triplé d'angle d'Euler.

Le logiciel Mambo/Channel5<sup>®</sup> permet par une série d'algorithmes de passer de la représentation d'Euler à la représentation en pôle inverse (projection stéréographique).

### 2.1.4 Caractérisation par faisceaux d'ions

La Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford ou Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) est une méthode d'analyse par faisceaux d'ions utilisée dans cette étude pour déterminer la composition élémentaire ainsi que le profil de distribution en profondeur des éléments constitutifs des matériaux céramiques frittés. Ces expériences se sont déroulées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.

#### Principe de la RBS :

La RBS permet de déterminer la composition d'un matériau de manière non destructive en le sondant à une profondeur de l'ordre du micromètre.

Le principe de la RBS repose sur la diffusion élastique de l'ion incident, qui généralement est une particule  $\alpha$  (c'est-à-dire un noyau de  $He_4^{2+}$ ), sur l'atome cible par l'interaction coulombienne électrostatique existant entre ces deux éléments. La diffusion élastique est caractérisée par la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système. Les paramètres récoltés au cours de la RBS sont le nombre et l'énergie des particules  $\alpha$  rétrodiffusées par le matériau cible à un angle  $\theta$  donné ( $172^\circ$  dans cette étude). L'énergie de rétrodiffusion des  $\alpha$  permet de remonter à l'élément analysé et le nombre de ces  $\alpha$  à la concentration de l'élément pour la profondeur sondée.

L'énergie de la particule rétrodiffusée est idéalement obtenue par la formule suivante :

$$E_2 = k E_1$$

$$\text{avec } k = \left( \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2$$

Dans cette formule  $E_2$  représente l'énergie de la particule rétrodiffusée,  $k$  le facteur cinématique,  $E_1$  l'énergie de la particule incidente,  $\theta$  l'angle de rétrodiffusion, enfin  $m_1$  et  $m_2$  représentent les masses respectives du projectile et de l'atome cible.

L'énergie des particules rétrodiffusées va fortement dépendre du facteur cinématique  $k$ .

En réalité, du fait de l'interaction de la particule  $\alpha$  avec les électrons du matériau cible l'énergie de la particule  $\alpha$  rétrodiffusée  $E_2'$  est inférieure à  $E_2$  après avoir parcouru une profondeur  $(x_2 - x_2')$ . L'énergie de la particule  $\alpha$  rétrodiffusée est obtenue par la formule suivante :

$$E_2' = E_2 - (x_2 - x_2')S$$

$$\text{avec } S = \frac{1}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_1} + \frac{k}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_2}$$

Dans cette formule,  $x_2$  et  $x_2'$  représente les profondeurs de pénétration des particules  $\alpha$  associées aux énergies rétrodiffusées respectives  $E_2$  et  $E_2'$ ,  $S$  le facteur de perte d'énergie,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  les angles d'incidence et de rétrodiffusion et  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_1}$  et  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_2}$  les pouvoirs d'arrêt électronique associés au trajet aller-retour de la particule  $\alpha$ .

On en déduit donc la formule suivante :

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{S}$$

Avec  $\Delta x$  la résolution en profondeur,  $\Delta E$  la résolution en énergie et  $S$  le facteur de perte d'énergie.

Le nombre de particules  $\alpha$  rétrodiffusées dépend quant à lui de la concentration de l'élément dans le matériau cible ainsi que de la section efficace de diffusion de la particule dans le matériau qui s'exprime par la formule de Rutherford ci-dessous :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{z_1 z_2 e^2}{4E_1} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{(\sqrt{1 - (\frac{m_1}{m_2} \sin\theta)^2} + \cos(\theta))^2}{\sqrt{1 - (\frac{m_1}{m_2} \sin\theta)^2}}$$

Dans la formule de Rutherford,  $d\Omega$  représente l'angle solide de détection,  $z_1$  et  $z_2$  les numéros atomiques respectifs du projectile et de la cible,  $e$  la charge de l'électron,  $E_1$  l'énergie de la particule incidente,  $\theta$  est l'angle de rétrodiffusion, enfin  $m_1$  et  $m_2$  représentent les masses respectives du projectile et de l'atome cible.

On peut retenir de ces formules que plus la masse de l'atome cible est élevée (pour une masse  $m_1$  donnée et un angle  $\theta$  fixe) plus le signal RBS qui lui est associé est intense et à haute énergie. Ainsi, dans le cas d'un échantillon de TiC implanté en xénon, on aura le spectre RBS typique présenté en figure II.18.

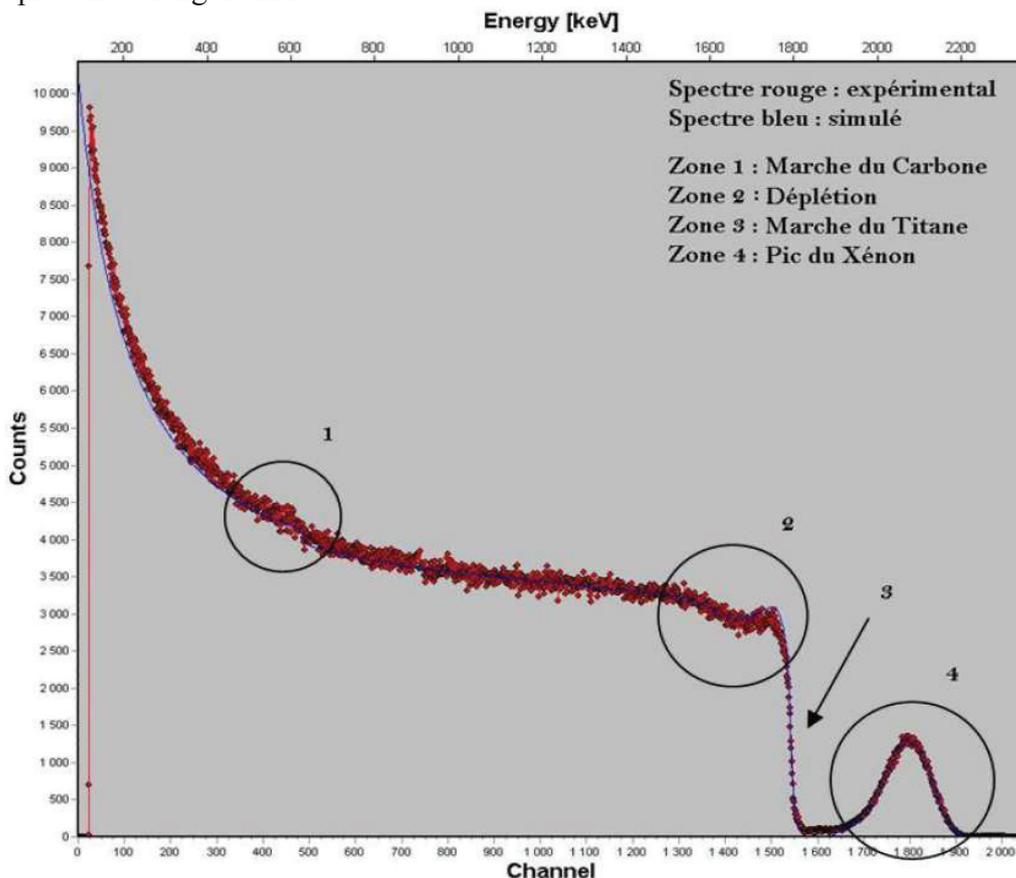
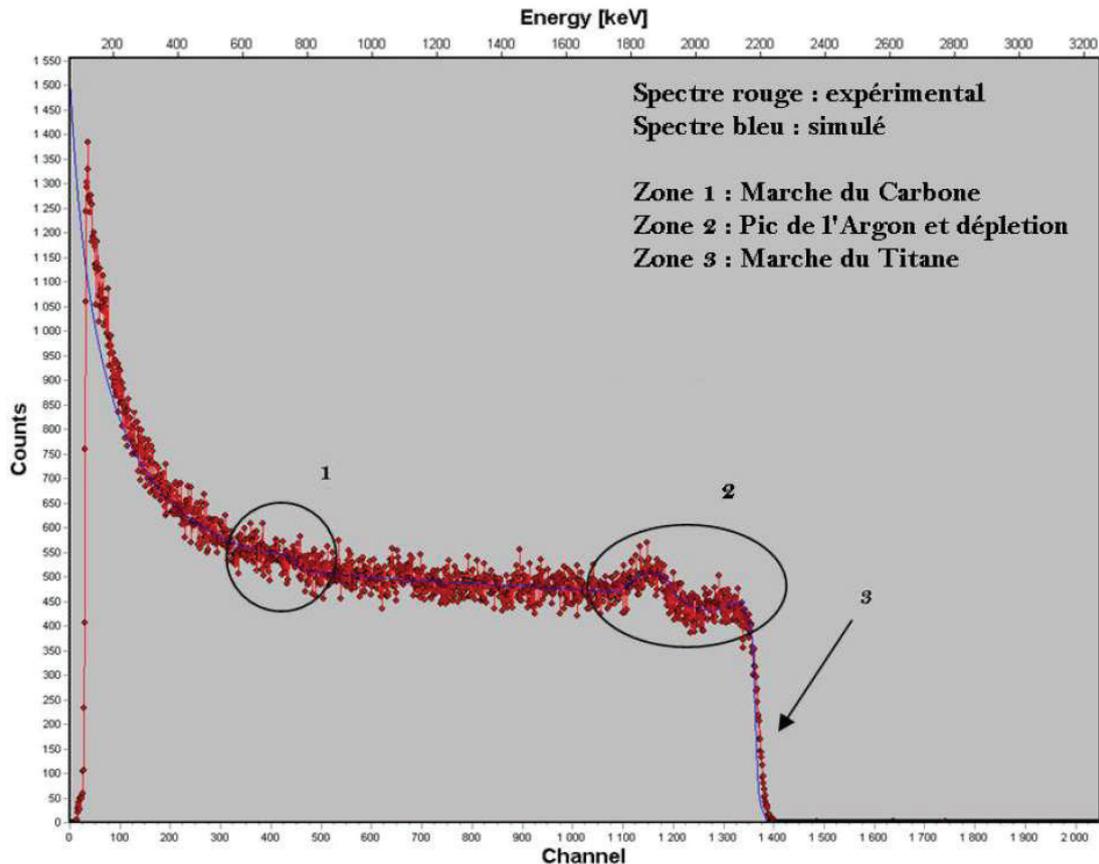


Figure II.18: Spectre RBS typique obtenu avec des  $\alpha$  incidents de 2,5 MeV pour un échantillon de TiC irradié en Xe.

On remarque sur ce spectre une bosse bien marquée associée au xénon après la marche de titane ainsi qu'une déplétion en titane en début de marche.

Dans le cas d'une implantation en argon dont la masse est plus faible on aura le spectre présenté en figure II.19.



**Figure II.19: Spectre RBS typique obtenu avec des  $\alpha$  incidents de 2,5 MeV pour un échantillon de TiC irradié en Ar.**

On remarque sur ce spectre la légère bosse associée à l'argon sur la marche de titane ainsi que la déplétion en titane en début de marche.

Le cas de figure le plus favorable est le cas du xénon dans TiC ( $\sigma_{Xe}$  plus élevée et signal isolé à haute énergie). La quantification de l'argon par RBS sera plus délicate voire impossible à faible dose par la suite en raison du fort rapport signal sur bruit causé par la marche de titane.

La résolution de la technique RBS avec des particules incidentes  $\alpha$  de quelques MeV est de l'ordre de 15 à 20 nm en extrême surface dans notre cas (Resolnera1.0®).

Les spectres RBS ont été simulés grâce au logiciel SIMNRA® [SIMNRA] qui permet de déduire des spectres bruts le profil en concentration des espèces présentes dans l'échantillon. Un exemple de simulation est donné par la courbe bleue des figures II.18 et II.19 précédentes. Dans la suite du manuscrit, seront donnés directement les profils en concentration des espèces implantées ou de l'oxygène (voir NBS plus bas) suite à cette simulation : concentration en % atomique en fonction de la profondeur en nm.

**Principe de la NBS :**

Le principe de la spectrométrie de rétrodiffusion nucléaire ou Nuclear Backscattering Spectrometry (NBS) est fondé sur le même principe que la RBS présentée précédemment. Cependant, la section efficace différentielle n'est plus de type Rutherford car les interactions ne sont plus coulombienne mais nucléaires. Selon la particule et l'énergie de résonance mise en œuvre, la section efficace de la réaction peut devenir très importante sur un élément donné. Dans notre cas, nous avons utilisé une résonance sur l'oxygène ( $\alpha$  7,5 MeV) et sur le carbone ( $\alpha$  5,7 MeV).

L'allure de la section efficace dans le cas de la résonance du carbone à 5,7 MeV est donnée dans la figure II.20. On observe dans le cas du carbone, la présence d'un plateau entre 5590 keV et 5740 keV où la section efficace est égale à 520 mbarn et est environ 100 fois supérieure à la section efficace de type Rutherford [Chevarier].

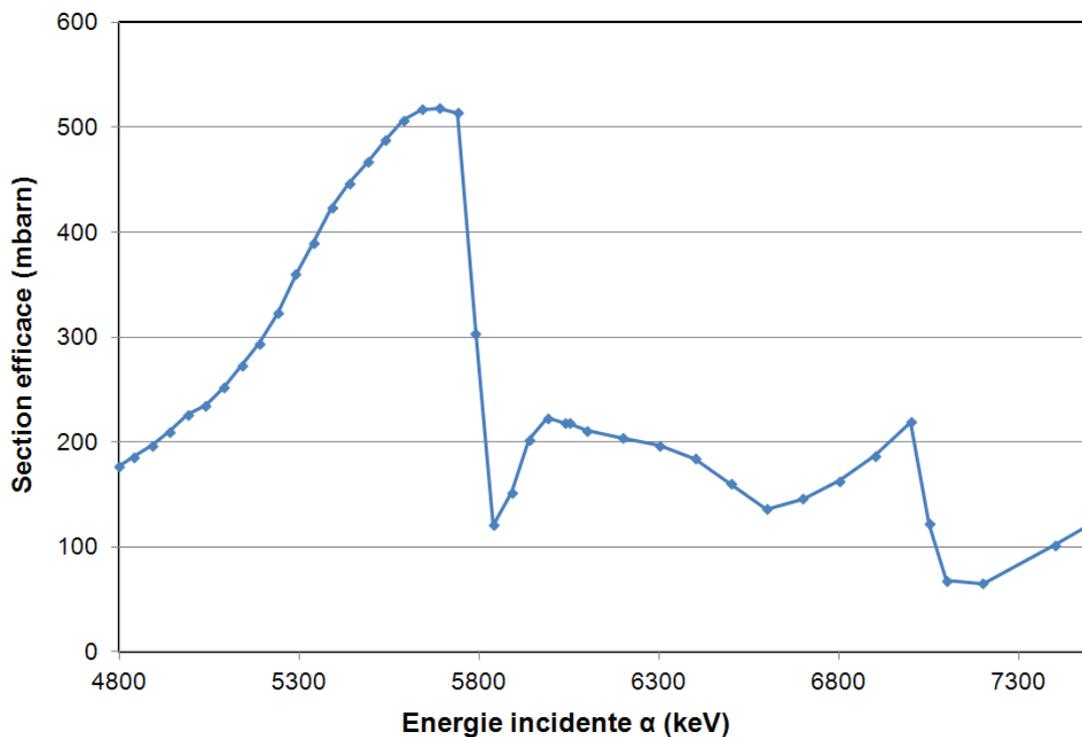
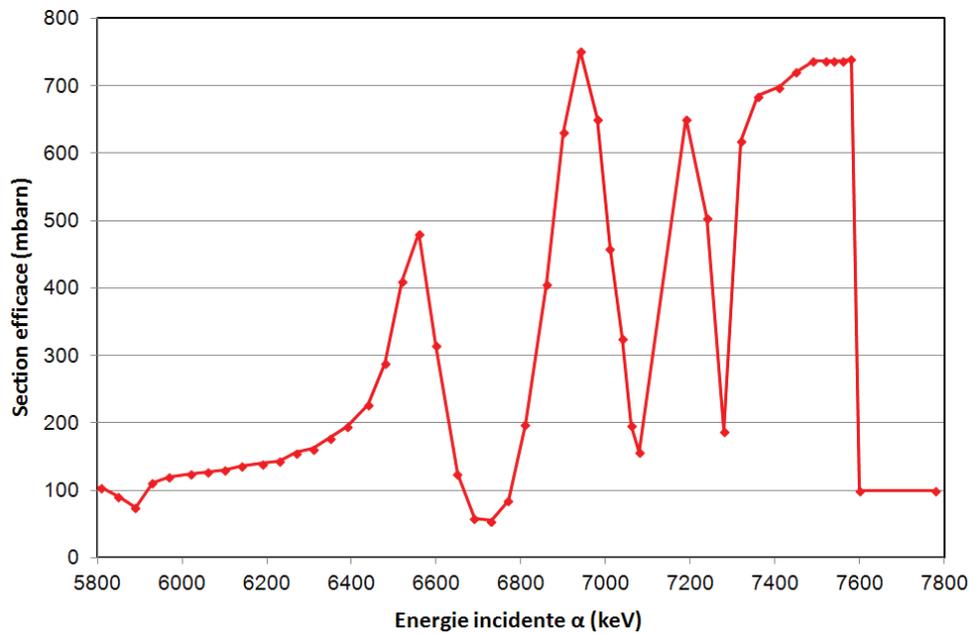


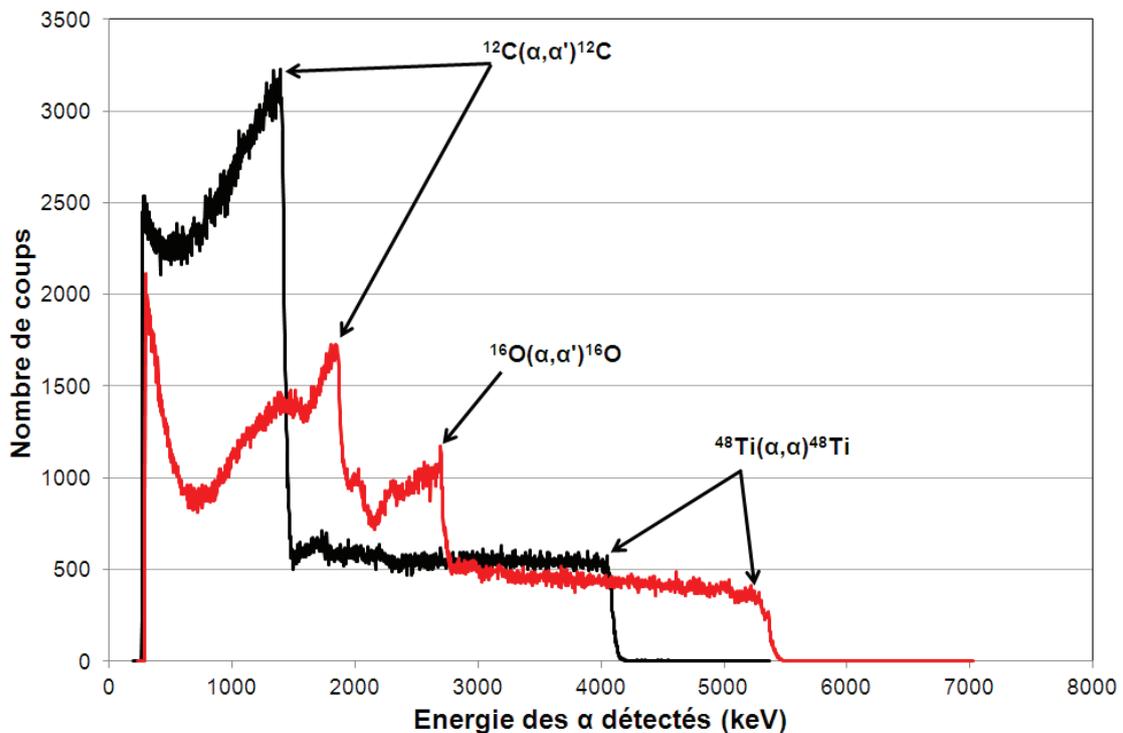
Figure II.20: Fonctions d'excitation de la réaction nucléaire résonante  $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha')^{12}\text{C}$  [Chevarier].

L'allure de la section efficace dans le cas de la résonance de l'oxygène à 7,5 MeV est donnée dans la figure II.21. On observe dans le cas de l'oxygène, la présence d'un plateau entre 7490 keV et 7580 keV où la section efficace est égale à 740 mbarn et est environ 140 fois plus sensible que la section efficace de type Rutherford [Chevarier].



**Figure II.21: Fonctions d'excitation de la réaction nucléaire résonante  $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$  [Chevarier].**

En figure II.22 sont présentés les spectres NBS typiques obtenus sur des frittés de TiC dans le cas de particules  $\alpha$  de 5,7 et de 7,5 MeV.



**Figure II.22: Spectres expérimentaux obtenus par NBS avec des  $\alpha$  incidents de 5,7 MeV et 7,5 MeV sur du TiC.**

Sur le spectre à 5.7 MeV, le signal du carbone apparaît à une énergie voisine de 1420 keV et va nous permettre de doser cet élément. Le dosage de l'oxygène va être déduit du spectre à 7.5 MeV à partir du signal apparaissant à une énergie d'environ 2700 keV.

Dans la suite de notre étude, le dosage de l'oxygène se fera sur une profondeur de 700 nm correspondant au premier pic de résonance observé entre 2200 keV et 2700 keV pour lequel la section efficace de résonance de l'oxygène est très élevée et stable.

Le traitement des spectres expérimentaux représentés en nombre de coups en fonction de l'énergie des  $\alpha$  va s'effectuer par le logiciel SIMNRA® [SIMNRA] en utilisant les sections efficaces décrites plus haut (cf. figures 20 et 21).

Le profil simulé par SIMNRA® [SIMNRA] permet de reconstituer le spectre expérimental en le décomposant en couches d'épaisseur 15-20 nm (correspond à la résolution en profondeur pour la technique RBS pour des particules  $\alpha$  de quelques MeV sur du TiC obtenue à partir du logiciel Resolnra1.0®) pour lesquelles la concentration de carbone et d'oxygène est ajustée.

Par la suite les profils en concentration résultant de cette simulation seront donnés directement en % atomique fonction de la profondeur en nm.

### **Principe de la micro-RBS :**

La technique RBS n'est pas tout à fait adaptée au dosage de l'Ar à cause de sa faible masse (signal de l'argon situé sur la marche du titane) et du faible angle de détection des  $\alpha$  avec des taux de comptage faibles.

En revanche, la micro-RBS est d'avantage adaptée au dosage de l'Ar grâce à un détecteur annulaire ayant un angle de détection solide plus important et donc de meilleurs taux de comptage. La micro-RBS a donc été réalisée par l'intermédiaire de particules  $\alpha$  de 3.05 MeV délivrées par un accélérateur Singletron de 3,5MV au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) sur la plateforme AIFIRA (Applications Interdisciplinaires de Faisceaux d'Ions en Région Aquitaine). Pour ces expériences, la taille du faisceau utilisée est de  $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}$  avec une intensité de 500 pA.

Des cartographies élémentaires vont être réalisées sur des zones ciblées de nos échantillons. Le traitement des données et la reconstruction des cartographies sera permis par le logiciel Supavisio®.

## 2.2 Techniques de frittage sous charge

Pour passer de l'état de poudre de carbure de titane à celui de matériau céramique, celles-ci doivent subir un traitement thermique de consolidation qui est le frittage. Ce frittage succède généralement à une étape de dispersion qui sera présentée dans le chapitre III. Deux techniques de frittage seront étudiées au cours de cette thèse à savoir le Spark Plasma Sintering (SPS), le Hot Press (HP). De plus, une technique de consolidation post-frittage le Hot Isostatic Pressing (HIP) sera à l'étude. Ces différentes techniques de frittage vont différer soit par le mode de chauffage de l'échantillon soit par le type de pression appliqué.

### 2.2.1 Spark Plasma Sintering

L'équipement SPS utilisé au cours de cette thèse est un SPS HP D25/1 de la société FCT®. Le frittage SPS est une technique de frittage qui s'est surtout développée au cours des années 2000 et dont les mécanismes sont toujours à l'étude [Holland] [Olevsky]. Cette technique consiste en l'application d'un courant électrique pulsé à travers une matrice en graphite simultanément à l'application d'une pression uniaxiale par des pistons (cf. Figure II.23). Le courant électrique traverse les pistons, la matrice et également l'échantillon dans le cas d'un matériau conducteur et chauffe ce dernier par effet joule. La matrice en graphite utilisée pour cette étude possède un diamètre de 20 mm et peut supporter une pression limitée à environ 80 MPa. L'atmosphère peut être contrôlée en Ar, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> avec une pression maximale de 1100 mbar ou sous un vide de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. La température maximale pouvant être atteinte est de 2500°C, avec une rampe de montée en température maximale de 600°C/min. Le déplacement du piston est enregistré au cours du frittage ce qui permet d'estimer le retrait. Les cycles de frittage sont donc contrôlés par différents paramètres tels que la température, la rampe de montée en température, la pression et l'utilisation possible d'un palier de densification. L'avantage du SPS comme nous le verrons dans le chapitre 4, est que cette technique permet potentiellement d'obtenir des matériaux denses à des températures bien inférieures au cas du frittage classique. Le grossissement des grains peut être limité si on le souhaite et conduire à une préservation du caractère nanométrique des poudres initiales.

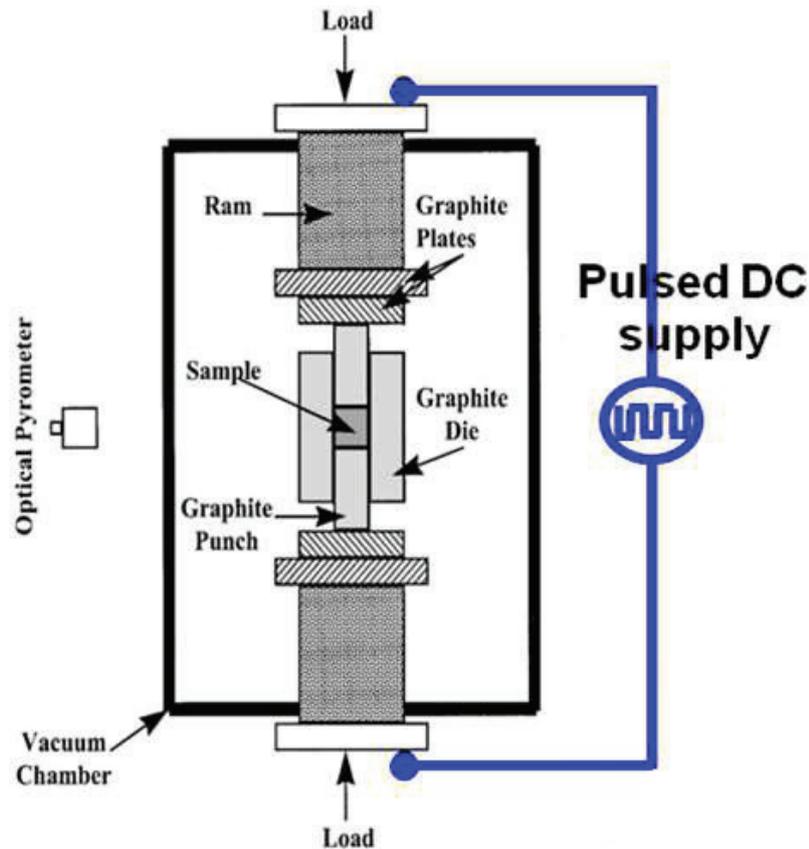


Figure II.23: Technique de frittage SPS.

## 2.2.2 Hot Pressing

L'équipement HP utilisé au cours de cette thèse est un HP Goliath de la société Stein Heurtey Physitherm®. Le frittage HP est une technique plus conventionnelle que celle du SPS que nous utiliserons à titre de comparaison. Dans le HP, la matrice en graphite contenant la poudre à fritter est chauffée par l'intermédiaire des résistances internes du four.

L'échantillon est chauffé par un transfert radiatif et/ou convection et conduction de la chaleur de la surface externe de la matrice vers la poudre.

Simultanément au chauffage de l'échantillon, celui-ci subit une pression uniaxiale entre les pistons du HP. L'atmosphère peut être contrôlée en Ar et N<sub>2</sub> à pression atmosphérique ou sous un vide de  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar. La matrice en graphite possède le même diamètre de 20 mm et peut supporter une charge limitée à 100 MPa de la même manière que par SPS et une température maximale de 2100°C. Le suivi du déplacement du piston est enregistré et permet de quantifier le retrait en fonction de la température et de la durée.

Le procédé de frittage par la technique HP est plus lent avec une rampe de montée en température maximale de 80°C/min.

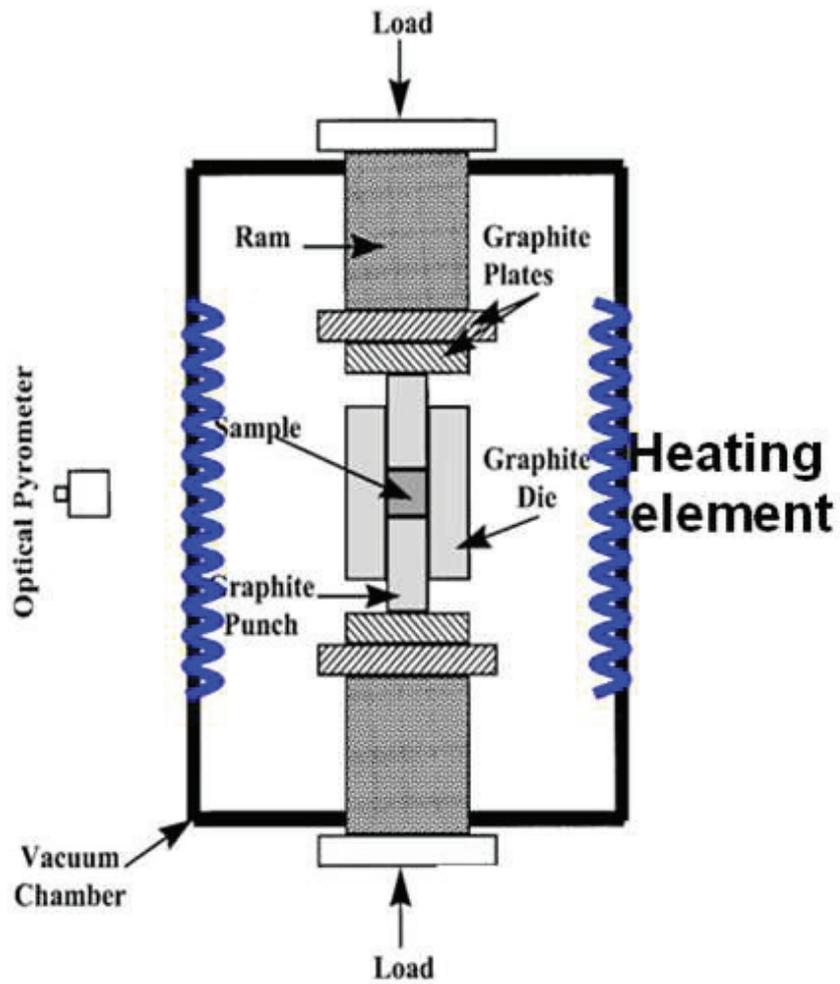


Figure II.24: Technique de frittage HP.

### 2.2.3 Hot Isostatic Pressing

L'équipement HIP utilisé au cours de cette thèse est un ASEA pressure systems inc Model N°QIH3. Le HIP est, dans cette étude, utilisé en post-frittage et est présenté sur la figure II.25. Le matériau céramique sera introduit dans l'enceinte HIP. Ce matériau est déjà fritté et possède une densité supérieure à 94% pour laquelle on considère que la porosité est fermée. Dans ces conditions, la pression de gaz s'applique sur l'extérieur de l'échantillon et n'y entre pas. Dans l'enceinte HIP, un four graphite permet le chauffage à une température contrôlée par des thermocouples. Le chauffage du matériau est effectué par transfert radiatif et/ou par convection et conduction de la chaleur du four vers l'échantillon. Simultanément à l'effet de la température, une pression isostatique en gaz inerte est appliquée. L'utilisateur peut faire varier la pression jusqu'à un maximum de 2000 bars (200 MPa) selon l'application envisagée. Ce dispositif utilisé en post-frittage a pour objectif de réduire la porosité fermée et d'ainsi améliorer sensiblement la densification du matériau céramique.

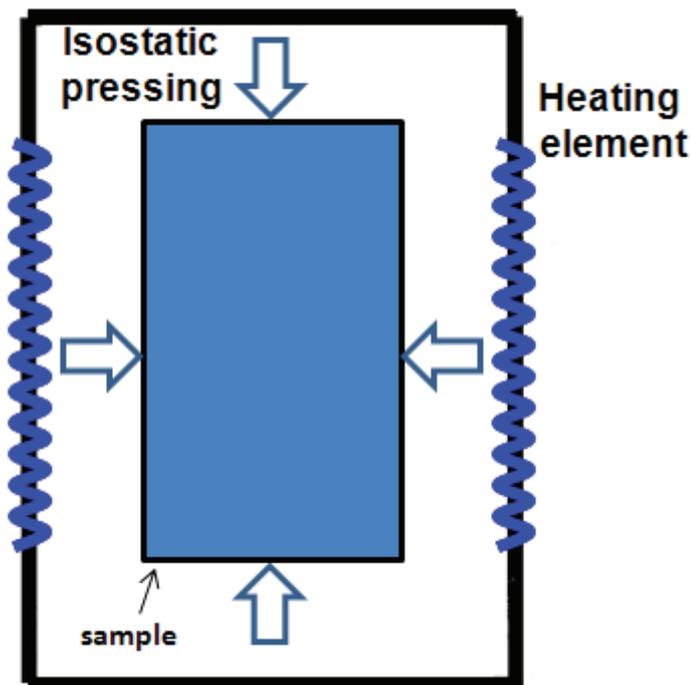


Figure II.25: Technique de post-frittage HIP.

## 2.3 Préparation de l'état de surface des échantillons

La préparation de l'état de surface des échantillons après frittage est indispensable que ce soit pour l'observation par microscopie des échantillons ou pour l'évaluation de leur composition par des méthodes nucléaires d'analyse. Cette préparation s'effectue en deux étapes distinctes. La première étape est celle du polissage mécano-chimique et vibratoire. La deuxième étape consiste en un recuit de guérison des défauts induits par le polissage.

La première étape s'est déroulée sur une polisseuse automatique Mecapol P220U de Presi® (IPNL) ainsi qu'une polisseuse vibratoire VibroMet 2 Buehler® (MATEIS). Le protocole de polissage adapté aux échantillons de TiC est présenté dans le tableau II.1.

Tapis	Suspension	Durée (min)	vitesse de rotation tête-plateau (tr/min)	Force (daN)	Sens de rotation tête/plateau	Type de polissage
Ram Presi®	Diamantée polycristalline 9 µm	3	150-90	2daN	identique	mécanique
Ram Presi®	Diamantée polycristalline 3 µm	3	150-90	2daN	identique	mécanique
Supra® Presi®	Silice colloïdale 0.03 µm	2	120-80	2daN	opposé	chimique
MicroFloc Buheler®	Silice colloïdale 0.03 µm	600	-----	-----	-----	vibratoire

Tableau II.1: Protocole de polissage des échantillons de TiC.

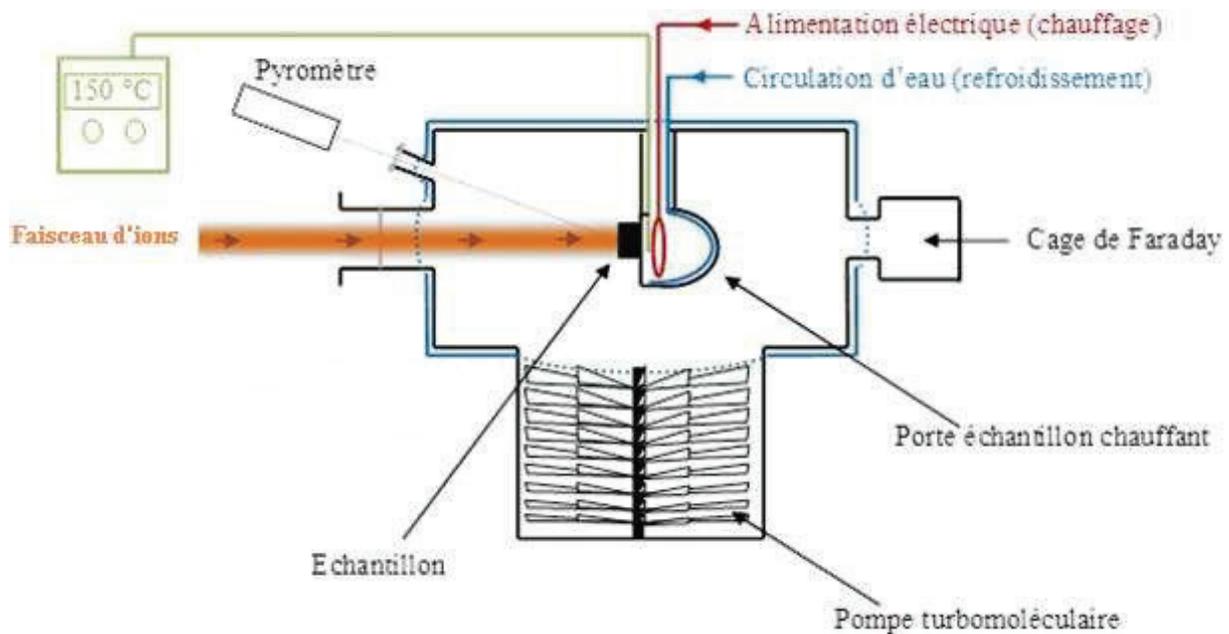
Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont placés dans un bain à ultrasons en présence d'éthanol afin d'éliminer les résidus de la suspension précédente. Le terme de polissage chimique se réfère à l'utilisation d'une solution basique (pH~9.8) de silice colloïdale ayant une taille de grain avoisinant les 0.03 µm. Concernant le polissage vibratoire, les échantillons sont fixés sur un support métallique de 1kg et déposés dans la polisseuse vibratoire à une fréquence de 5000 cycles/s qui entraîne un mouvement de rotation du cylindre autour du plateau et sur lui-même. Les échantillons sont nettoyés dans un bain d'acétone puis d'éthanol afin d'enlever les résidus de colle et de suspensions.

La deuxième étape qui est celle du recuit de guérison, est effectuée par l'intermédiaire d'un four tubulaire ETF 30-50/15-S de PEKLY® (IPNL). Les échantillons polis sont placés dans un tube en quartz qui lui-même est introduit dans le four tubulaire. Les échantillons sont alors chauffés à 1000°C pendant 10 heures afin de réduire au maximum les contraintes induites par le polissage en surface et de révéler la microstructure, notamment les joints des grains [Bès.a)] [Hultman]. Au cours de ce recuit, le vide dans le tube est strictement inférieur à  $5.10^{-6}$  mbar afin d'éviter l'oxydation du matériau.

## 2.4 Procédé d'irradiation des matériaux

Notre démarche consiste à découpler irradiation et haute température afin d'étudier leurs effets respectifs sur la microstructure des frittés de TiC. Des dégâts balistiques et électroniques seront générés dans du TiC fritté via un faisceau externe d'ions argon. Ces irradiations externes se dérouleront soit à température ambiante, soit à haute température. Dans le cas des irradiations réalisées à température ambiante, des traitements thermiques post-irradiation seront mis en œuvre.

L'irradiation aux ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie égale 500 keV est menée dans une chambre d'irradiation développée au sein du service accélérateur de l'IPNL (Cf. figure II.26). Il s'agit d'une chambre que l'on peut installer en bout de ligne sur l'accélérateur Van de Graaff® de l'IPNL.



**Figure II.26: Chambre d'irradiation développée à l'IPNL.**

La chambre est constituée d'un porte échantillon qui va permettre de maintenir l'échantillon par l'intermédiaire de fixations en molybdène. Derrière le porte échantillon se trouve une résistance en graphite parcourue par un courant électrique permettant de chauffer la face de l'échantillon en contact avec le support par effet joule jusqu'à 1600°C. La face externe de l'échantillon qui fait face au faisceau sera à une température moindre qui dépend de la conductivité thermique de l'échantillon. Dans notre cas, les irradiations réalisées avec ce système se sont déroulées soit à l'ambiante soit à une température de 1000°C. La température au niveau de l'échantillon est mesurée par l'association d'un thermocouple localisé derrière le support en AlN du porte-échantillon et aussi via un pyromètre bichromatique IMPAC® doté d'un mode « Metal » permettant de s'affranchir de la valeur de l'émissivité de l'échantillon (mode monochromatique) et du rapport d'émissivité  $K = \epsilon_1/\epsilon_2$  (mode bichromatique). La corrélation entre les mesures données par le pyromètre et le thermocouple permet de fixer la température à  $1000^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$  pendant l'irradiation.

Cette voie d'irradiation comporte également un système de pompage assuré par une pompe turbomoléculaire permettant de maintenir un vide inférieur à  $5 \cdot 10^{-6}$  mbars.

Une cage de Faraday va permettre de mesurer l'intensité du courant de manière précise et à intervalles de temps réguliers au cours de l'irradiation. Le dispositif d'irradiation présente

également une grille « repousseuse » d'électrons (non indiquée sur la figure II.22) polarisée à -300V située en avant du porte échantillon afin de ne pas tenir compte des électrons secondaires, éjectés par l'échantillon lors de l'interaction avec le faisceau d'ions, au cours de la mesure du courant par la cage de Faraday. Lors des irradiations aux ions  $\text{Ar}^+$ , le courant a été fixé à  $1,0 \mu\text{A}$  et les irradiations ont durées 7h ou 14h (irradiation en deux fois sur deux jours), ce qui correspond à une fluence  $\Phi^{\text{Ar}_1} = 1,6 \times 10^{17} \text{Ar}/\text{cm}^2$  et  $\Phi^{\text{Ar}_2} = 3,2 \times 10^{17} \text{Ar}/\text{cm}^2$  respectivement.

La quantité d'énergie théorique cédée à 500 keV par choc avec les électrons/noyaux obtenue par SRIM2008<sup>®</sup> est représentée dans la figure II.27.

On constate que dans les 400 premiers nanomètres la quantité d'énergie perdue par choc avec les noyaux est conséquente ( $\approx 1/4$ ) mais moindre par rapport aux chocs électroniques ( $\approx 3/4$ ) qui sont majoritaires.

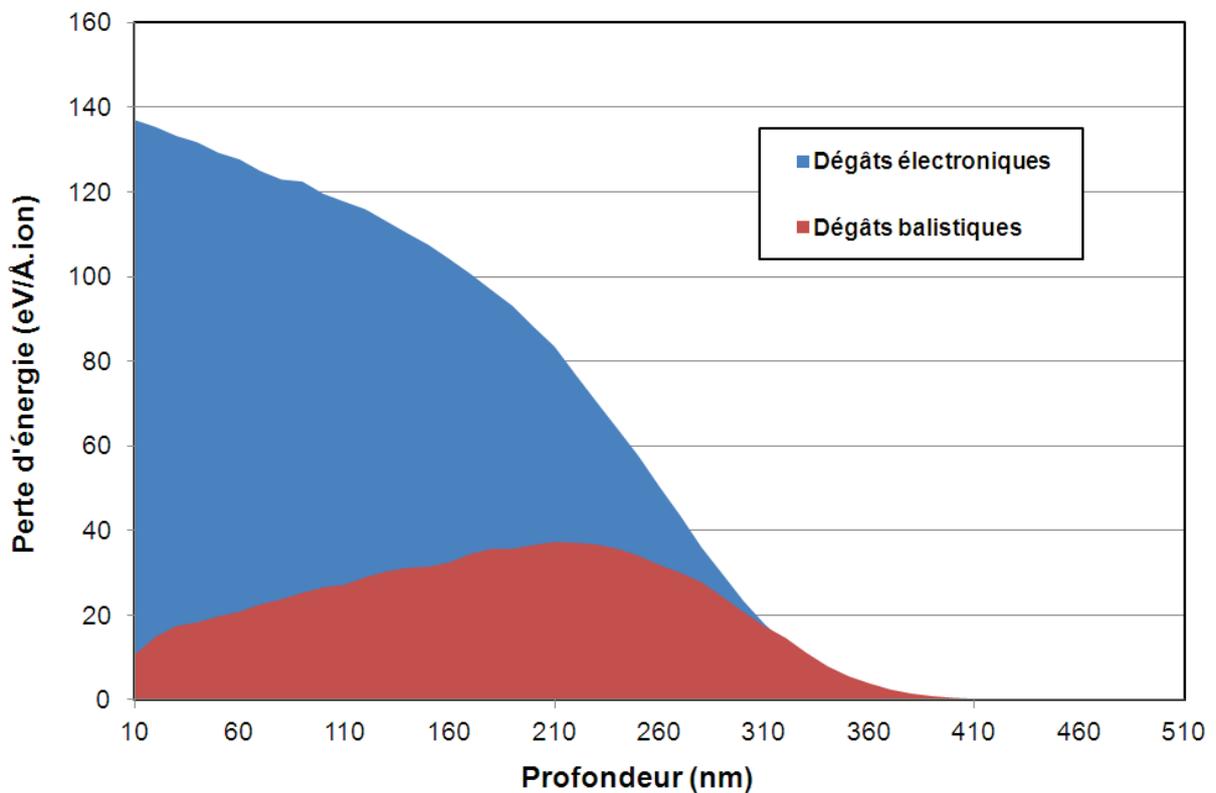


Figure II.27: Evolution de la perte d'énergie induite par des collisions électroniques et balistiques en fonction de la profondeur de pénétration des ions  $\text{Ar}^+$ .

## Références Chapitre II

- [Bès.a)] R. Bès. Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2010.
- [Bruker] Guide de l'utilisateur: <http://www.bruker.com/>
- [Chevarier] A. Chevarier , N. Chevarier, P. Deydier, H. Jaffrezic, N. Moncoffre, M. Stern, J. Tousset. Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering. *Journal of trace and microprobe techniques* 6 (1988) 1-16.
- [Colliex] C. Colliex, *La Microscopie Electronique*, Presse Universitaire de France, 1996.
- [EDP] Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de Microanalyses. *L'analyse EBSD*. 2004, Paris: EDP Sciences. 213 pages.
- [Esnouf] C. Esnouf. *Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2011, 596 p. (METIS Lyon Tech) ISBN : 978-2-88074-884-5.
- [GNMEBA] Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de Micro-analyses <http://mr.gnmeba.free.fr/index.htm>, J. Ruste.
- [Holland] T. B. Holland, T. B. Tran, D. V. Quach, U. Anselmi-Tamburini, J. R. Groza, A. K. Mukherjee. Athermal and thermal mechanisms of sintering at high heating rates in the presence and absence of an externally applied field. *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 3675-3683.
- [Horiba] Guide de l'utilisateur: <http://www.horiba.com/>
- [Hultman] L. Hultman. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum* 57 (2000) 1-30.
- [ICDD] International Center of Diffraction Data: <http://www.icdd.com/>
- [Inoue] K. Inoue. Electric Discharge Heat Treatment of Metals in Electrolytes. US Patent No. 3,188,245 (1965).
- [Karlik] M. Karlik, B. Jouffrey, *Techniques de l'ingénieur, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction* (2008).
- [König] U. König, B. Davepon. Microstructure of polycrystalline Ti and its microelectrochemical properties by means of electron-backscattering diffraction (EBSD). *Journal of Electrochimica Acta* 47 (2001) 149-160
- [Malvern] <http://www.malvern.com/>
- [Micromeritics] Guide de l'utilisateur: <http://www.micromeritics.com/>
- [Munir] Z. A. Munir, U. A. Tamburini, M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763-777.
- [Olevsky] E. Olevsky, I. Bogachev, A. Maximenko. Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth : A viewpoint. *Scripta Materialia* 69 (2013) 112-116.
- [Renaud] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surface Science Reports* 64 (2009) 255-380.
- [Ruste] J. Ruste, *Techniques de l'ingénieur*, p865 (2013).
- [SETARAM] Fiche technique : <http://www.setaram.fr/>
- [SIMNRA] SIMNRA® User's guide, 1997-2008. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Boltzmannstr, Garching, Germany.
- [Socabim] <http://socabim.software.informer.com/>
- [Thomas] J. M. Thomas, P. L. Gai, "Electron Microscopy and the Materials Chemistry of Solid Catalysts", *Adv. Catal.* 48 (2004) 171-227.

## Chapitre III : Caractérisation et oxydation de poudres nano et micro de TiC

*Ce chapitre a pour objectif d'étudier et de comparer le comportement de poudres nanométriques et micrométriques de carbure de titane sous différents aspects.*

*La première partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de ces poudres en termes de morphologie et de taille de cristallites/agglomérats/agrégats, de surface spécifique, de composition et de structure cristallographique.*

*La deuxième partie permettra de comparer le comportement à l'oxydation sous air des nanopoudres et des micropoudres de TiC en termes de mécanisme et de cinétique d'oxydation.*

*Enfin la troisième partie sera réservée à l'étude de l'oxydation des nanopoudres de TiC dans l'eau préalablement à l'étude de leur dispersion et à l'établissement d'un protocole expérimental de dispersion.*

### Sommaire du chapitre III

<b>3.1</b>	<b>Caractérisation des poudres .....</b>	<b>80</b>
3.1.1	Caractéristiques commerciales des poudres de TiC	80
3.1.2	Morphologie, tailles de cristallites et surface spécifique	81
3.1.3	Composition des poudres par analyses chimiques élémentaires	85
3.1.4	Caractérisation structurale	86
<b>3.2</b>	<b>Oxydation sous air des poudres de TiC .....</b>	<b>88</b>
3.2.1	Etude de la cinétique d'oxydation des poudres de TiC	88
3.2.2	Etude du mécanisme d'oxydation des poudres de TiC	91
3.2.3	Discussion de la partie oxydation sous air	94
<b>3.3</b>	<b>Oxydation dans l'eau et dispersion des nanopoudres de TiC.....</b>	<b>96</b>
3.3.1	Influence de l'eau sur l'oxydation des nanopoudres	96
3.3.2	Dispersion des nanopoudres de TiC	105
	Références Chapitre III .....	112

### 3.1 Caractérisation des poudres

#### 3.1.1 Caractéristiques commerciales des poudres de TiC

Pour cette étude différents lots de poudres commerciales de TiC ont été étudiées. On peut distinguer deux catégories de poudres.

Tout d'abord les poudres nanométriques de TiC :

- **Nano-1:** Avec 99 % de pureté, une taille de particules inférieure à 40 nm et une surface spécifique supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g (Iolitec Inc., Germany) [1kg].
- **Nano-2:** Un premier lot avec 99 % de pureté, une taille moyenne de particules de 40 nm et une surface spécifique de 40 m<sup>2</sup>/g (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA) [25g].
- **Nano-3:** Un deuxième lot avec les mêmes caractéristiques que le lot de poudre Nano-2 que ce soit pour la pureté, la taille moyenne de particules et la surface spécifique (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA). Ces deux lots ont été commandés à des moments différents et vont présenter des différences que l'on évoquera plus tard [1kg].
- **Nano-4:** Avec une pureté de 99 %, une taille de particules comprise entre 80 nm et 130 nm et une surface spécifique de 35 m<sup>2</sup>/g (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA) [25g].

Ensuite les poudres micrométriques de TiC :

- **Micro-1:** Avec une pureté de 97 % et une taille de particules comprise entre 1 et 1.5 μm (H.C.Starck®, USA) [1kg].
- **Micro-2:** Avec une pureté de 97 % et une taille de particules comprise entre 2 et 3 μm (H.C.Starck®, USA). Plus de détails sur la composition de ces micropoudres sont donnés dans le tableau III.1 [1kg].

	<b>C<sub>total</sub></b> <b>(wt%)</b>	<b>O (wt%)</b>	<b>Ca</b> <b>ppm</b>	<b>Fe</b> <b>ppm</b>	<b>Na</b> <b>ppm</b>	<b>S</b> <b>ppm</b>	<b>Si</b> <b>ppm</b>	<b>N</b> <b>ppm</b>
<b>Micro-1</b>	<b>19,2</b>	<b>1,3 %</b>	<b>100</b>	<b>2500</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>3000</b>
<b>Micro-2</b>	<b>19,2</b>	<b>0,8 %</b>	<b>100</b>	<b>2500</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>3000</b>

**Tableau III.1: Composition des micropoudres Micro-1 et Micro-2 (le complément massique jusqu'à 100 % correspond au titane).**

### 3.1.2 Morphologie, tailles de cristallites et surface spécifique

On va dans cette partie s'intéresser à la comparaison entre différents lots de poudres commerciales de TiC de tailles nanométriques et micrométriques.

Les figures III.1 a), b), c) et d) présentent la morphologie et la taille des cristallites respectivement pour les nanopoudres Nano-1, 2, 3 et 4 et ont été obtenues par MET.

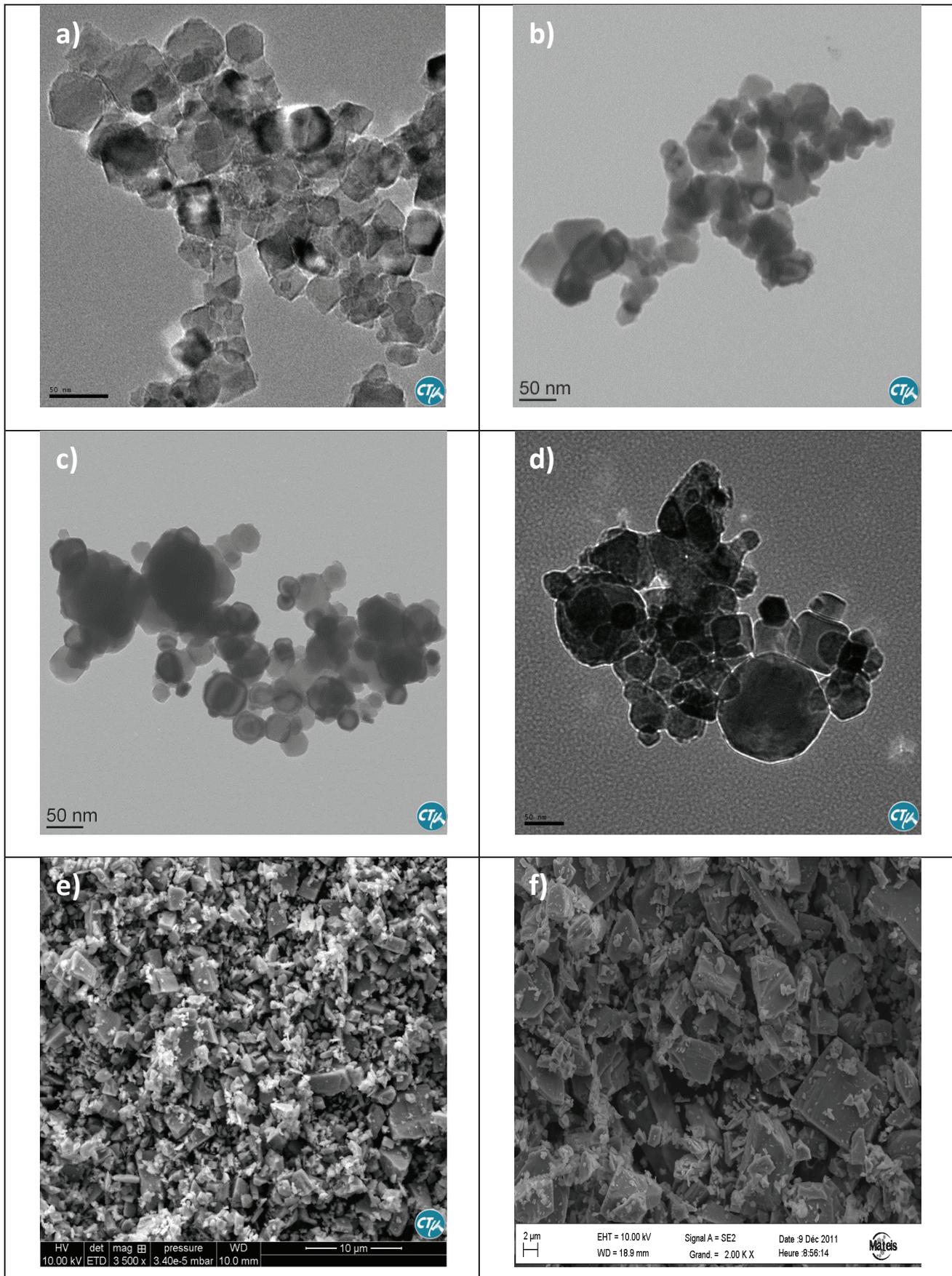
Les figures III.1 e), f) présentent la morphologie ainsi que la taille des grains respectivement pour les micropoudres de TiC Micro-1 et 2 et ont été obtenues par MEB.

D'après les figures III.1 a), b) et c) les nanopoudres Nano-1 à 3 présentent des cristallites dont la taille varie entre 20 nm et 50 nm. Elles semblent présenter un état d'agglomération important avec une taille d'agglomérats atteignant plusieurs centaines de nanomètres. Les lots de poudre Nano-1 et Nano-3 semblent présenter un état d'agglomération plus important que Nano-2.

Concernant le lot de poudre Nano-4 illustré en figure III.1 d), les cristallites ont une taille variable sur une gamme importante de 25 à 130 nm (contrairement aux données fournisseur indiquant une gamme plus étroite de 80 à 130 nm). Ce lot de poudre semble présenter un état d'agglomération encore plus important que les lots précédents avec une taille d'agglomérats de plusieurs centaines de nanomètres.

Ces seules observations ne permettent pas de se prononcer sur la force de liaison entre les cristallites. Si ces forces sont importantes (liaisons de type pontages chimiques ou solides), on formera des agrégats très difficiles à casser. Si ces forces sont plus faibles (liaisons de type van der Waals), on formera des agglomérats qui pourront être détruits lors de la dispersion.

Dans le cas des micropoudres, prenons l'exemple de la poudre Micro-2 observée dans la figure III.1 f), les grains de TiC ont une taille qui varie entre moins de 1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . Les plus petites particules semblent être des fragments résultants probablement du broyage de plus grosses particules. Ces particules ont une morphologie en plaquettes et ne semblent pas agglomérées. La micropoudre Micro-1 présente une morphologie de grains similaire en plaquette même si la taille de particules est plus petite en MEB comme annoncé par le fournisseur.



**Figure III.1: a) b) c) d) Images MET des nanopoudres commerciales Nano-1, 2,3 et 4 respectivement et e) f) Images MEB des micropoudres commerciales Micro-1 et 2.**

Dans le cas des nanopoudres, la surface spécifique a été donnée par le fournisseur sans préciser la technique utilisée ; cf. Tableau III.2 (colonne n°1).

Pour tous les lots de poudre, cette surface spécifique a été vérifiée par des mesures BET sous azote après un séchage à l'étuve à 110°C pendant 24h et un dégazage à 300°C pendant la même durée. Les valeurs de ces surfaces spécifiques sont indiquées dans le Tableau III.2 (colonne n°2). Les surfaces spécifiques obtenues pour les nanopoudres sont plus faibles que les valeurs indiquées par le fournisseur. Cette différence doit être liée à l'état d'agglomération des poudres, dont est sensible la méthode BET, qui rend certaines surfaces de cristallites non accessibles à l'azote, diminuant ainsi la valeur des surfaces spécifiques apparentes.

La taille des cristallites des nanopoudres a été déterminée par deux méthodes différentes : soit par DRX, soit déduite de la mesure BET. Tout d'abord par DRX (colonne n°4) en mode Bragg-Brentano pour chaque lot de poudre. Les scans DRX ont été effectués à température ambiante sur les différents lots de poudre avec une gamme d'angle variant entre 20 et 120°, un pas de 0.02° et un temps de mesure de 2s pour chaque pas. Ces scans DRX ont été implémentés dans le logiciel TOPAS® qui utilise l'équation de Scherrer ( $T = K\lambda/\beta\cos\theta$  avec T la taille de cristallites en Å, K= 0.9 la constante de Scherrer,  $\lambda=1.5418$  Å la longueur d'onde des X incidents,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur et  $\theta$  l'angle de Bragg) pour déterminer la taille moyenne des cristallites pour chaque lot de poudre nanométrique. La méthode de Scherrer ne peut s'appliquer à des cristallites excédant plusieurs centaines de nanomètres (>500 nm) donc ne sera pas appliquée pour les poudres micrométriques.

La méthode de Williamson-Hall a également été effectuée sur ces nanopoudres avec des résultats comparables à  $\pm 2$ nm. Ce résultat indique la présence de peu de défauts dans les nanopoudres utilisées.

La taille des particules, pour les poudres nano et micro, a ensuite été déterminée par déduction des mesures de surface spécifique obtenues par BET (colonne n°5). Le diamètre des cristallites dans l'hypothèse de grains sphérique est obtenu par la formule suivante :

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{TiC} S_{BET}}$$

Avec  $d_{BET}$  qui représente le diamètre moyen des particules,  $\rho_{TiC}$  la masse volumique théorique du TiC (4.93g/cm<sup>3</sup>) et  $S_{BET}$  la surface spécifique mesurée par BET.

Dans le tableau III.2 on remarque que de plus grandes tailles de cristallites ont été mesurées pour les nanopoudres, par DRX ou BET, comparé aux données du fournisseur (colonne n°3) excepté pour Nano-4. Il y'a un bon accord entre les tailles de cristallites obtenues par DRX et BET ce qui a tendance à confirmer la présence de cristallites de plus grandes tailles que prévu par le fournisseur (à l'exception du lot de poudre Nano-4).

Le cas du lot de poudre Nano-4 est particulier. En effet, la taille de cristallites obtenue par DRX ne coïncide pas avec celle obtenue par BET. Les différences de taille de cristallites obtenues par DRX et BET sont représentatives de l'état d'agglomération de la poudre **[Winnubst]**. Ce qui signifie que le lot de poudre Nano-4 est bien plus aggloméré que les autres lots de poudre nano. On peut remarquer que la gamme de taille de cristallites donnée par le fournisseur pour ce lot (80 nm-130 nm) correspond à l'écart obtenu par nos deux méthodes de mesure DRX et BET.

Concernant les micropoudres, les tailles de cristallites obtenues par BET (colonne n°5) sont supérieures à celle indiquées par le fournisseur (colonne n°3). Ceci s'explique par la morphologie en plaquette des poudres qui donne une surestimation de leur taille déduite des

mesures BET. Cependant, nos mesures confirment un ratio d'environ 2 entre les tailles de cristallites des lots Micro-1 et Micro-2.

Poudre	Surface spécifique fournisseur (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Taille de cristallites fournisseur	Taille de cristallites DRX (TOPAS®)	Taille de cristallites BET
Nano-1	>50	22,5 ± 0.1	40 nm<	59,6 nm ± 2 nm	54 nm ± 0.2 nm
Nano-2	40	22,9 ± 0.2	40 nm	54,7 nm ± 2 nm	53 nm ± 0.5 nm
Nano-3	40	22,6 ± 0.1	40 nm	63,3 nm ± 2 nm	54 nm ± 0.2 nm
Nano-4	35	8,2 ± 0.5	80-130 nm	75,4 nm ± 2 nm	148 nm ± 1.2 nm
Micro-1	--	0,5 ± 0.1	1-1,5 µm	--	2,3 µm ± 0.2 µm
Micro-2	--	0,3 ± 0.1	2-3 µm	--	4,0 µm ± 0.2 µm

**Tableau III.2: Surfaces spécifiques et tailles de cristallites obtenues pour chaque lot de poudre.**

### 3.1.3 Composition des poudres par analyses chimiques élémentaires

La composition des différents lots de poudre nano et micro de TiC a été obtenue par analyses chimiques élémentaires. Les résultats de ces analyses sont reportés dans le Tableau III.3 en considérant une composition atomique en titane égal à 1.

Les résultats des analyses chimiques élémentaires pour C, O et N sont donnés sous forme de fractions atomiques déduites de l'hypothèse d'une composition atomique en titane égale à 1. La poudre Nano-1 correspond ainsi, par exemple, à une composition de  $Ti_1C_{0.86}O_{0.18}N_{0.16}$ .

*\*Cette poudre fera l'objet du frittage présenté au chapitre suivant*

Poudre	Composition atomique en Ti	Composition atomique en C	Composition atomique en O	Composition atomique en N	Paramètre de maille (Å)
Nano-1	1.00	0.86	0.18	0.16	4,311 ± 0.001
<b>*Nano-2</b>	<b>1.00</b>	<b>0.90</b>	<b>0.23</b>	<b>0.10</b>	<b>4,309 ± 0.001</b>
Nano-3	1.00	0.89	0.12	0.16	4,306 ± 0.001
Nano-4	1.00	0.80	0.16	0.19	4,300 ± 0.001
Micro-1	1.00	0.98	0.07	0.01<	4,323 ± 0.001
Micro-2	1.00	1.00	0.04	0,01<	4,323 ± 0.001

**Tableau III.3: Compositions atomiques en C, O et N pour chaque lot de poudre en considérant une composition atomique en Ti de 1. Paramètres de mailles déduits des diffractogrammes DRX.**

Les nanopoudres sont sous-stœchiométriques en carbone et contiennent de l'oxygène et de l'azote en quantité importante. La composition atomique en oxygène varie entre 0.12 et 0.23 en fonction du lot de poudre considéré alors que l'azote lui varie entre 0.10 et 0.19. Le rapport atomique en carbone le plus élevé pour les nanopoudres (environ 0.9) est obtenu pour les lots Nano-2 et Nano-3.

Les micropoudres sont quasi-stœchiométriques et contiennent très peu d'oxygène ( $\leq 0.07$ ) et presque pas d'azote.

La présence d'oxygène et d'azote dans les nanopoudres souligne une contamination du TiC au cours de sa synthèse par un manque de précautions étant donné que ces deux éléments sont présents dans l'air. De plus il s'agit de principales impuretés des carbures interstitiels en raison de l'isomorphisme partagé entre les structures TiC, TiN et TiO [Pierson].

La plus grande surface spécifique des nanopoudres, comparée à celle des micropoudres, explique la possibilité d'une plus grande adsorption de ces deux éléments.

### 3.1.4 Caractérisation structurale

Des diffractogrammes DRX ont été réalisés sur les poudres commerciales de TiC initialement reçues afin d'identifier les phases en présence.

Dans le cas des nanopoudres, la phase en présence majoritairement identifiée est logiquement le TiC (n°JCPDF = 00-003-1213). La figure III.2 montre le diffractogramme pour la poudre Nano-2, des diffractogrammes similaires ont été obtenus pour les autres nanopoudres.

On observe également la présence de pics de faibles intensités correspondant à la présence de TiO<sub>2</sub> dans sa phase anatase (n°JCPDF = 01-078-2486) sur les plans (100), (101) et (200) et dans sa phase rutile (n°JCPDF = 00-021-1276) sur les plans (110) et (211).

Le diffractogramme Micro-2 de la figure III.2 est représentatif des deux poudres micro. La seule phase observée est celle de TiC, la phase TiO<sub>2</sub> n'est pas présente dans la poudre ou bien les pics correspondants à cette phase ne sont pas suffisamment intenses en proportion par rapport à TiC pour être observés.

Seuls les diffractogrammes des poudres Nano-2 et Micro-2 ont été tracés pour une meilleure lisibilité de la figure III.2.

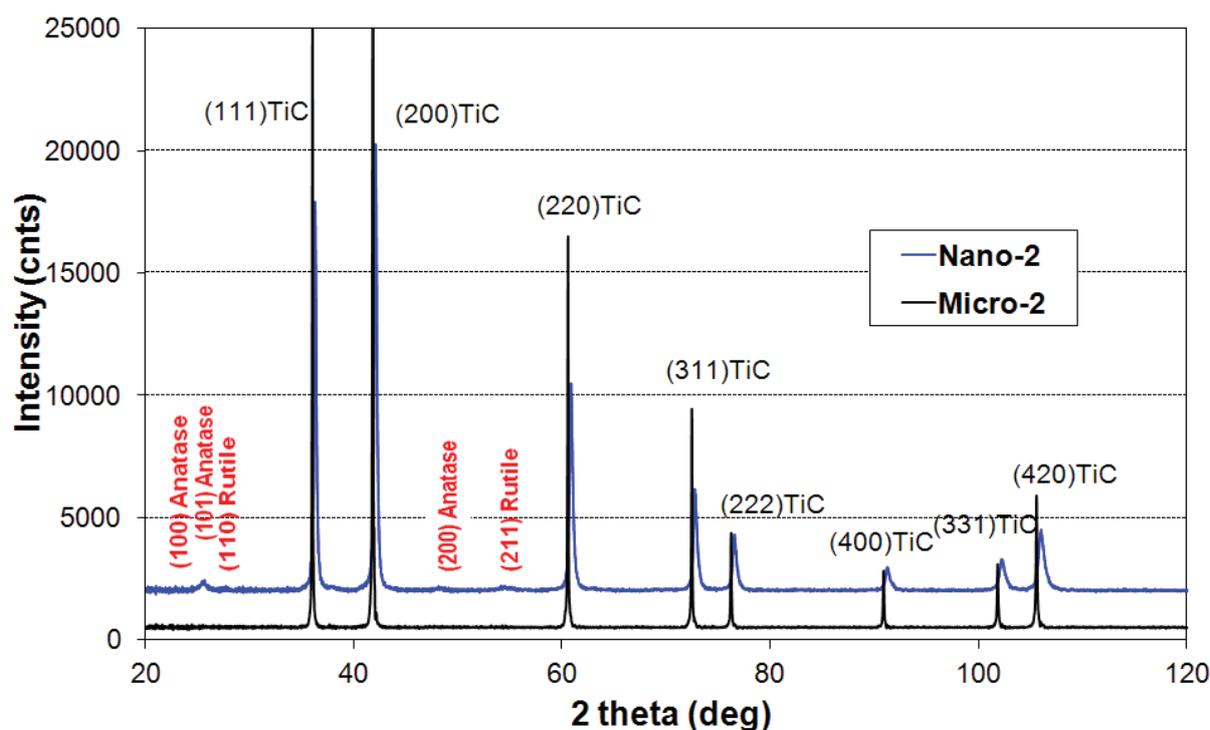


Figure III.2: Diffractogrammes DRX de la nanopoudre Nano-2 et de la micropoudre Micro-2 dans la gamme d'angle (2θ) variant entre 20° et 120°.

Pour chaque lot de poudre, le paramètre de maille moyen a été calculé en utilisant la position des pics TiC. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III.3 (colonne n°4). La formule utilisée pour le calcul du paramètre de maille en fonction des indices de Miller (hkl) est la suivante :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\text{avec } d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{hkl})}$$

Dans cette formule  $a_{hkl}$  représente le paramètre de maille,  $d_{hkl}$  la distance entre les plans réticulaires,  $\lambda$  la longueur d'onde des RX incidents et  $2\theta_{hkl}$  la position fine du pic.

Le paramètre de maille de  $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  a été tracé en fonction de la teneur atomique en carbone dans la Figure III.3. Ce graphique contient les données relatives à notre étude ( $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ), de même que des données expérimentales tirées de la littérature (Fiches JCPDF pour  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  tirées de la base de données ICDD®; données d' Afir *et al.* [Afir] et de Jiang *et al.* [Jiang] pour  $\text{TiC}_x\text{O}_z$ ; données de Zou *et al.* [Zou] pour  $\text{TiC}_x$ ).

D'après la Figure III.3 le paramètre de maille s'accroît avec la teneur en carbone quelles que soient les données considérées. Les valeurs de paramètres de mailles obtenues dans le cadre de notre étude sont dans la moyenne des données tirées de la littérature pour  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  et  $\text{TiC}_x\text{O}_z$ ; et peuvent indiquer ainsi la présence à la fois d'azote et d'oxygène en tant qu'impuretés dans les nanopoudres considérées dans cette étude. Comme indiqué dans la figure III.3, la présence de ces deux éléments résulte en un abaissement du paramètre de maille comparé à du TiC pure ou à du  $\text{TiC}_x$  sous-stœchiométrique.

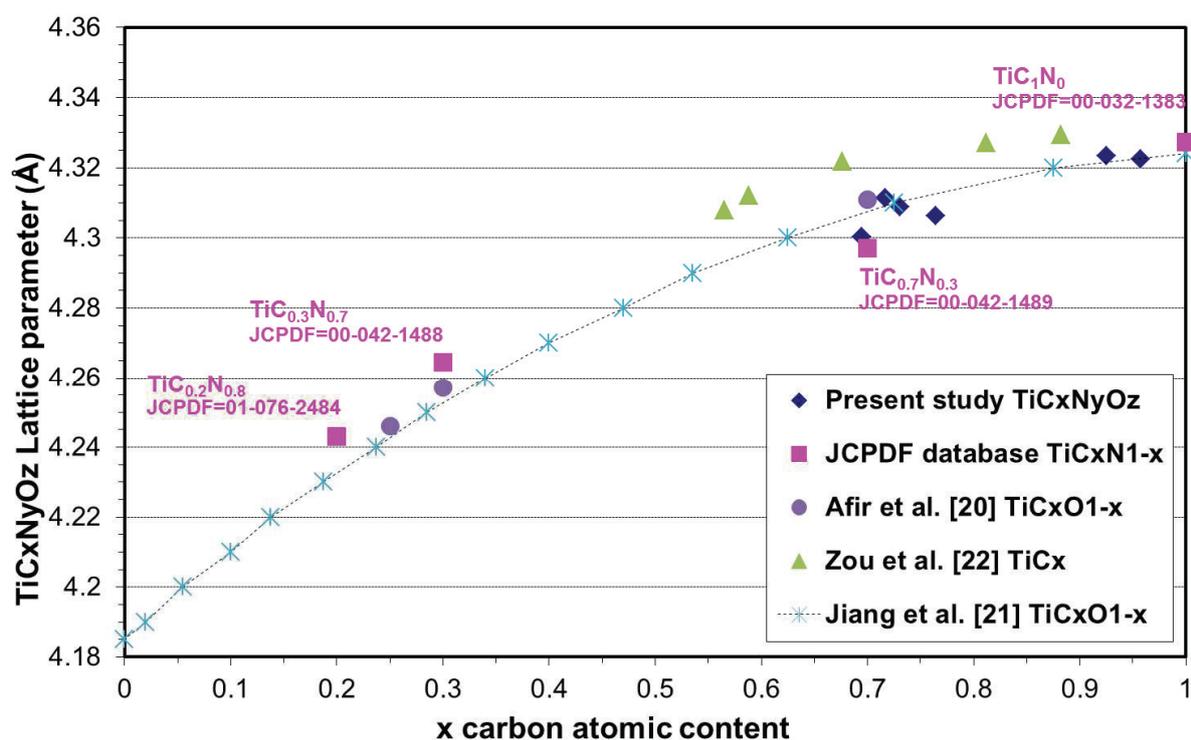


Figure III.3: Evolution du paramètre de maille de  $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$  en fonction de la teneur atomique en C.

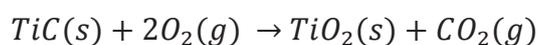
## 3.2 Oxydation sous air des poudres de TiC

### 3.2.1 Etude de la cinétique d'oxydation des poudres de TiC

L'étude de l'oxydation sous air des poudres de carbure de titane débute dans un premier temps par des expériences ATG-ATD afin de mesurer simultanément les variations de masse et les flux de chaleur au cours d'une montée en température. La masse de TiC introduite pour chaque expérience est de 41.6 +/- 0.1 mg afin de remplir complètement le creuset en alumine. La rampe de montée en température utilisée pour suivre l'oxydation thermique du TiC est de 5°C/min de l'ambiante à 1700°C sous un flux d'air de 3L/h. En effet, l'utilisation d'une rampe en température comprise entre 5 et 10°C/min permet d'observer le phénomène d'oxydation dans son intégralité [Sempere].

Le gain de masse expérimental obtenu par ATG permet de définir le 'taux d'oxydation' comme le rapport entre cette valeur expérimentale et le gain de masse théorique total.

Le gain de masse théorique total pour du TiC parfaitement stœchiométrique est déterminé en considérant la réaction suivante :



L'évolution du taux d'oxydation en fonction de la température ATG est représentée pour chaque lot de poudre de TiC dans la figure III.4.

Dans le cas des nanopoudres de TiC, le taux d'oxydation maximal atteint au cours de l'oxydation est en dessous de 100 % ce qui est lié à leur non-stœchiométrie initiale. En effet, ces nanopoudres contiennent de l'azote et de l'oxygène en proportions non négligeables comme indiqué dans le tableau III.3.

Concernant les micropoudres de TiC, le taux d'oxydation maximal atteint au cours de l'oxydation est légèrement supérieur à 100%. Cet excès de gain de masse comparé à la théorie à déjà été présenté par d'autres auteurs [Shimada.a] mais ne trouve pas d'explication dans la littérature. Une raison envisageable pour expliquer ce phénomène serait la présence d'impuretés non identifiées dans la poudre et/ou de lacunes de carbone.

Les nanopoudres et les micropoudres ont une oxydation qui débute autour de 300°C pour se stabiliser autour de 800°C et 900°C respectivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Shimada.a] [Shimada.b] [Rudneva]. Les deux catégories de poudre semblent présenter le même type de comportement à l'oxydation. Cependant, les pentes initiales des courbes d'oxydation de la Figure III.4 sont clairement plus élevées pour les nanopoudres que pour les micropoudres.

La surface spécifique plus élevée pour les nanopoudres que pour les micropoudres induit une réactivité plus importante des nanograins et donc un processus d'oxydation plus rapide.

La même analyse peut également être faite entre les deux micropoudres. En effet, la vitesse d'oxydation plus rapide pour la poudre Micro-1 que pour la poudre Micro-2 est liée à sa surface spécifique plus élevée que celle de Micro-2.

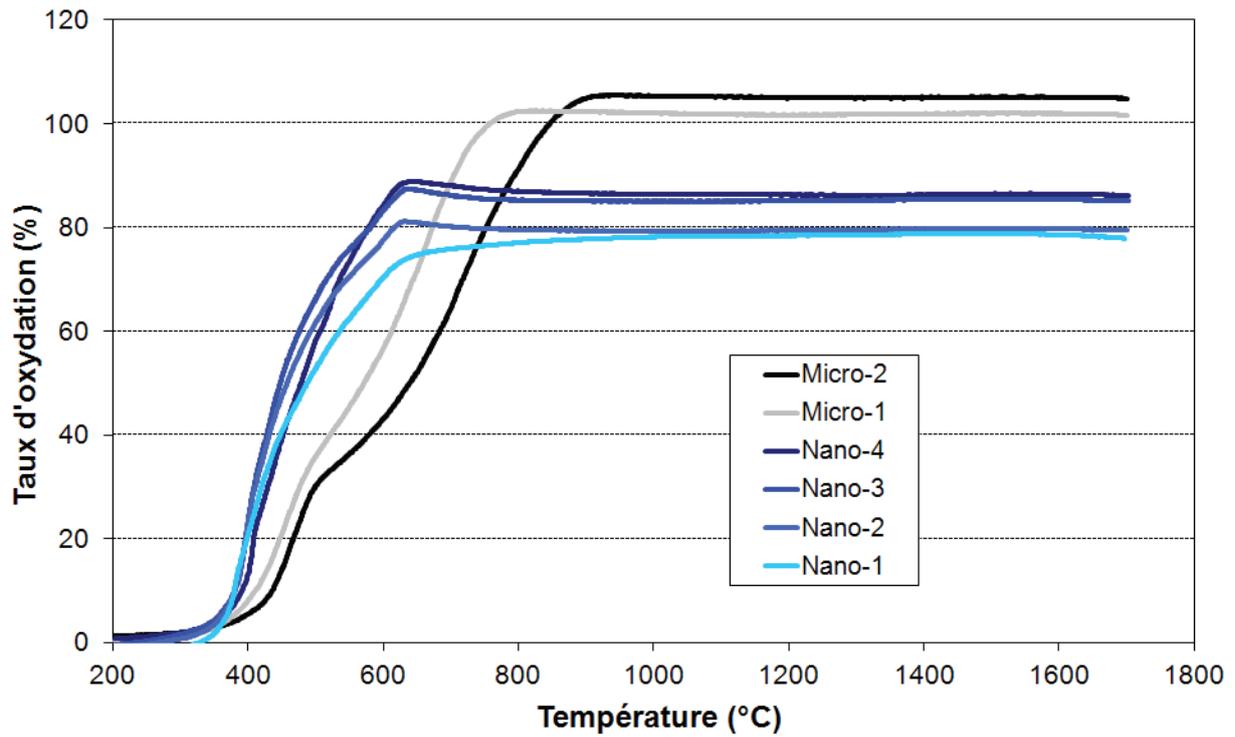
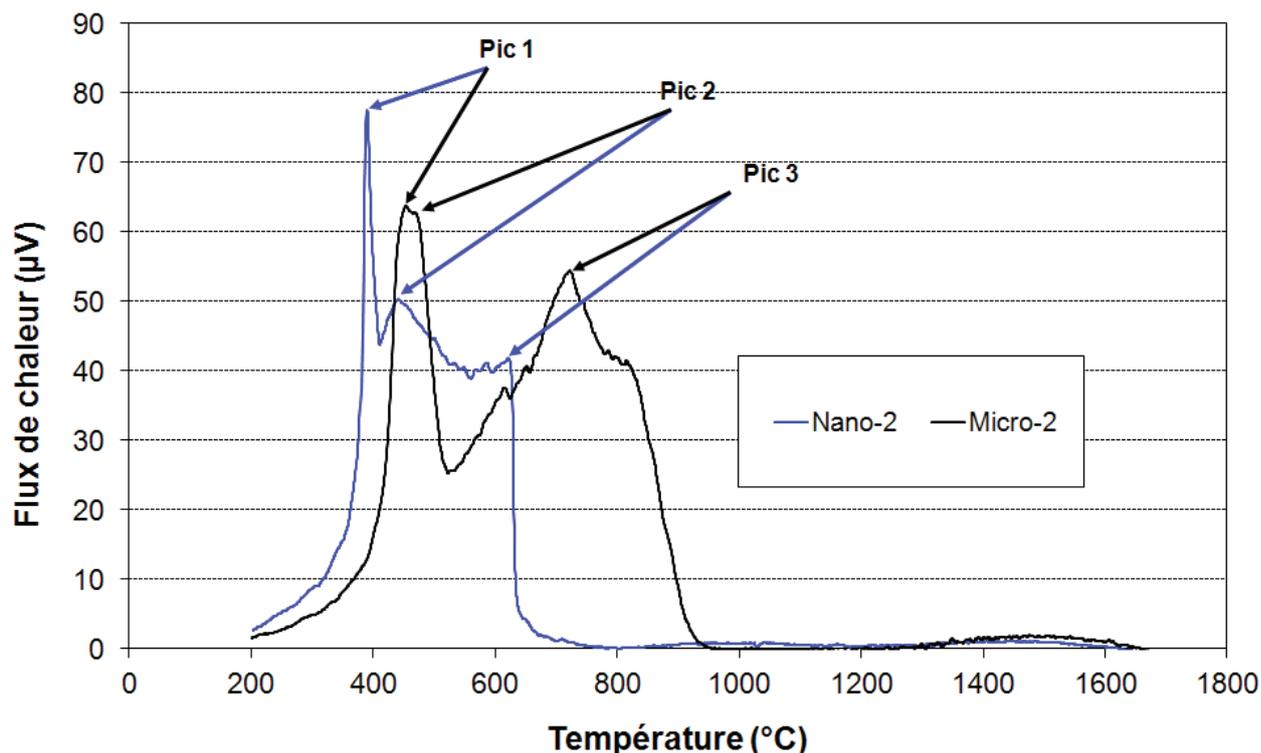


Figure III.4: Evolution du taux d'oxydation en fonction de la température ATG.

L'évolution du flux chaleur en fonction de la température a été mesurée par ATD pour chaque lot de poudre. Dans un souci de lisibilité de la figure, seules la nanopoudre (Nano-2) et la micropoudre (Micro-2) ont été représenté dans la figure III.5. En effet les quatre nanopoudres se comportent de la même manière de même que les deux micropoudres.

D'après la figure III.5, trois pics exothermiques apparaissent à la fois pour la nanopoudre et pour la micropoudre. Ces trois pics apparaissent à des températures plus faibles pour les nanopoudres (pic 1 = 390 °C ; pic 2 = 430 °C ; et pic 3 = 620 °C) comparé aux micropoudres (pic 1 = 460 °C ; pic 2 = 475 °C ; et pic 3= 720 °C). Ces résultats sont concordants avec les courbes ATG présentées précédemment dans le sens où elles indiquent un processus d'oxydation plus rapide pour les nanograins.



**Figure III.5: Evolution du flux de chaleur en fonction de la température ATD.**

On ne peut pour le moment pas confirmer si ces trois pics exothermiques correspondent à la formation de plusieurs phases oxydes ou s'ils sont seulement dus à une oxydation directe en une seule étape de TiC à TiO<sub>2</sub> comme suggéré par Sempere *et al.* [Sempere].

Ainsi, afin de comprendre le mécanisme d'oxydation (une ou plusieurs étapes) et avoir une identification des phases en présence dans la poudre au cours de l'oxydation thermique du TiC, des expériences de DRX en température ont été réalisées et sont présentées ci-après.

### 3.2.2 Etude du mécanisme d'oxydation des poudres de TiC

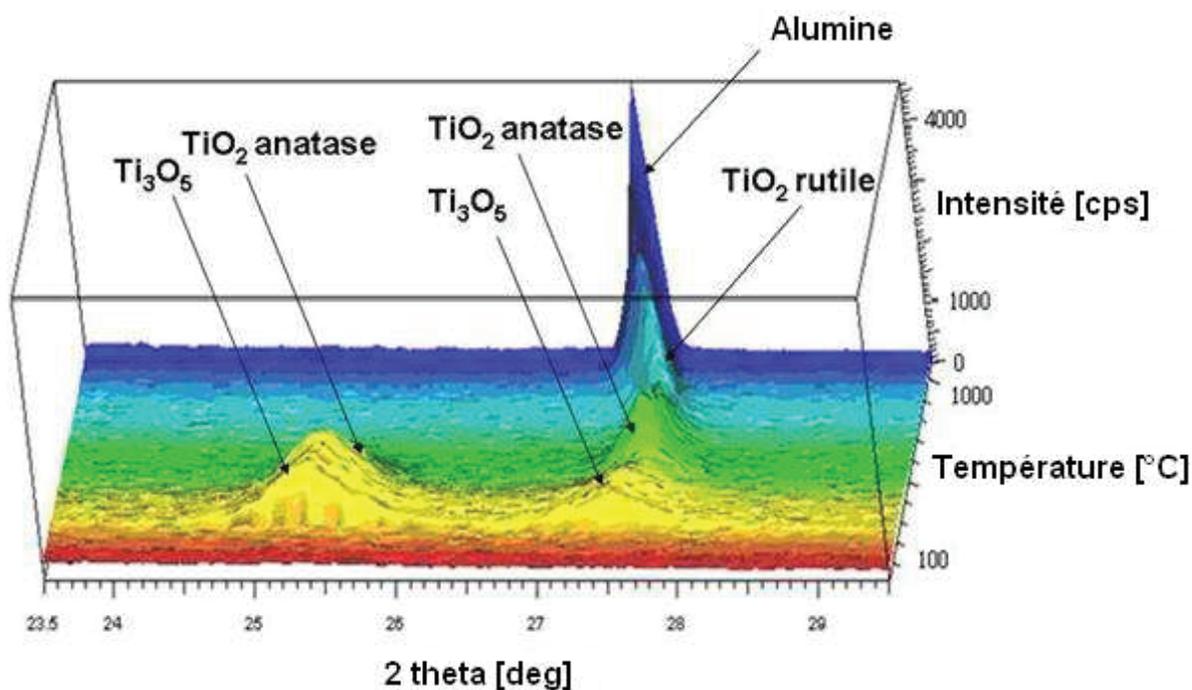
La même rampe de montée en température (5°C/min) a été utilisée pour les expériences ATD-ATG et les expériences de DRX en température sur les lots Nano-2 et Micro-2 afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Les poudres de TiC (~0,5 g) ont été déposées sur un support en alumine. Un diffractogramme à température ambiante puis d'autres de 150°C à 1200°C tous les 10°C ont été réalisés. Les intensités des RX diffractés sont été obtenues sur une première gamme d'angle 2 $\theta$  comprise entre 23,5° et 29,5° dont les diffractogrammes sont représentés dans la figure III.6a) pour la poudre Nano-2 et III.6c) pour la poudre Micro-2. Une deuxième gamme d'angle comprise entre 32,5° et 38,5° a été sélectionnée dont les diffractogrammes sont représentés dans la figure III.6b) pour la poudre Nano-2 et III.6d) pour la poudre Micro-2. Pour les deux gammes d'angle le pas utilisé est de 0.05° avec un temps de mesure de 0,5s pour chaque pas. Ces deux gammes d'angles ont été choisies car elles contiennent les pics des phases oxydes susceptibles de se former pendant le processus d'oxydation de TiC à TiO<sub>2</sub>.

Ainsi, le mécanisme d'oxydation sous air de la nanopoudre Nano-2 de TiC peut être décrit de la manière suivante :

- Le premier pic ATD à 390°C correspond à la disparition de la phase TiC (n° JCPDF = 00-003-1213) comme indiqué sur le diffractogramme III.6b). En effet, la phase TiC est présente de l'ambiante jusqu'à environ 380°C sur ce diffractogramme.
- L'étape suivante est celle de la formation du sub-oxyde Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (n° JCPDF = 01-072-2101) qui apparait de 330°C à environ 600°C dans les deux diffractogrammes III.6a) et III.6b). L'intensité maximale du pic de Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> est obtenue à la température du deuxième pic ATD c'est-à-dire 430°C.
- La dernière étape correspond à l'apparition du TiO<sub>2</sub> sous sa phase anatase (n° JCPDF = 01-078-2486) à environ 600°C (l'équivalent du troisième pic ATD à 620°C) et sa transformation progressive en TiO<sub>2</sub> sous sa phase rutile (n° JCPDF = 00-021-1276). L'oxydation complète du TiC est obtenue à environ 800°C.

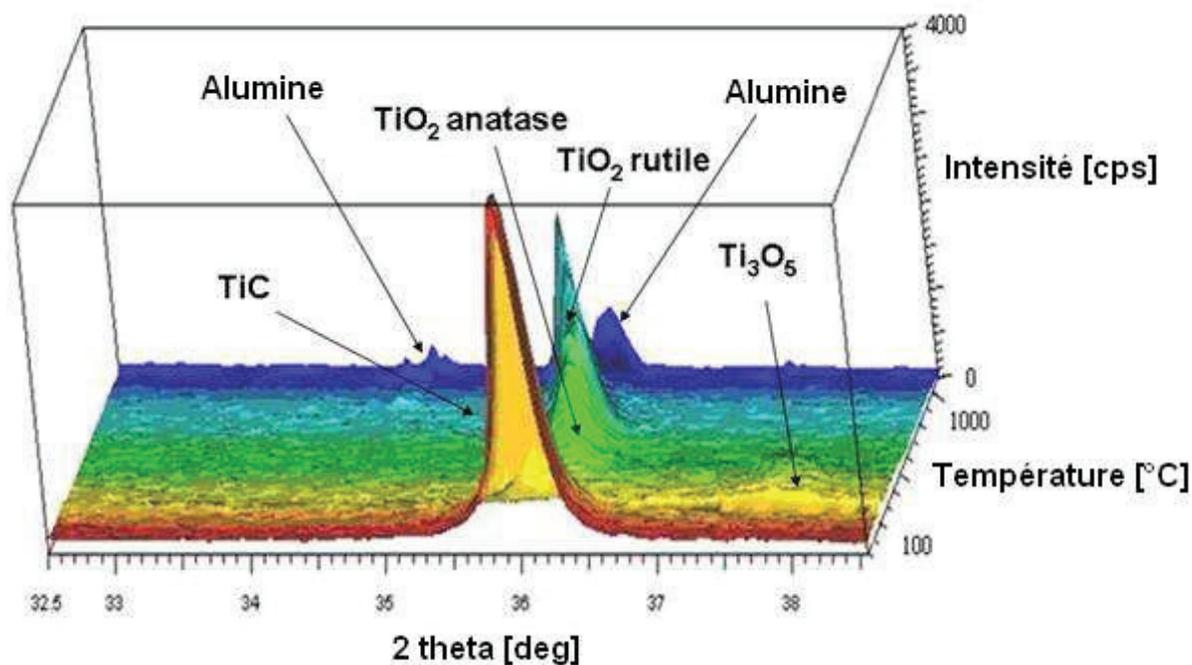
Pour la micropoudre Micro-2, les diffractogrammes dans les deux gammes d'angles présentés en figures III.6 c) et III.6 d) montrent la même succession de phases que pour la poudre Nano-2. Cela signifie que le mécanisme d'oxydation est similaire dans les deux cas.

Cependant, dans le cas de Micro-2 le mécanisme d'oxydation est plus lent. En effet, la phase TiC disparaît vers 460°C pour Micro-2 contre 380°C pour Nano-2. De plus, l'intensité maximale de la phase Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> est obtenue à environ 475°C pour Micro-2 comparé à 430°C pour Nano-2. Finalement, la phase anatase de Micro-2 est formée dès 720° (620°C pour Nano-2) jusqu'à l'oxydation complète obtenue à environ 900°C (800°C pour Nano-2).



\* L'alumine provient du support contenant la poudre.

**Figure III.6a):** Diffractogrammes en température pour Nano-2 dans la gamme d'angle 23,5°-29,5°.



\* L'alumine provient du support contenant la poudre.

**Figure III.6b):** Diffractogrammes en température pour Nano-2 dans la gamme d'angle 32,5°-38,5°.

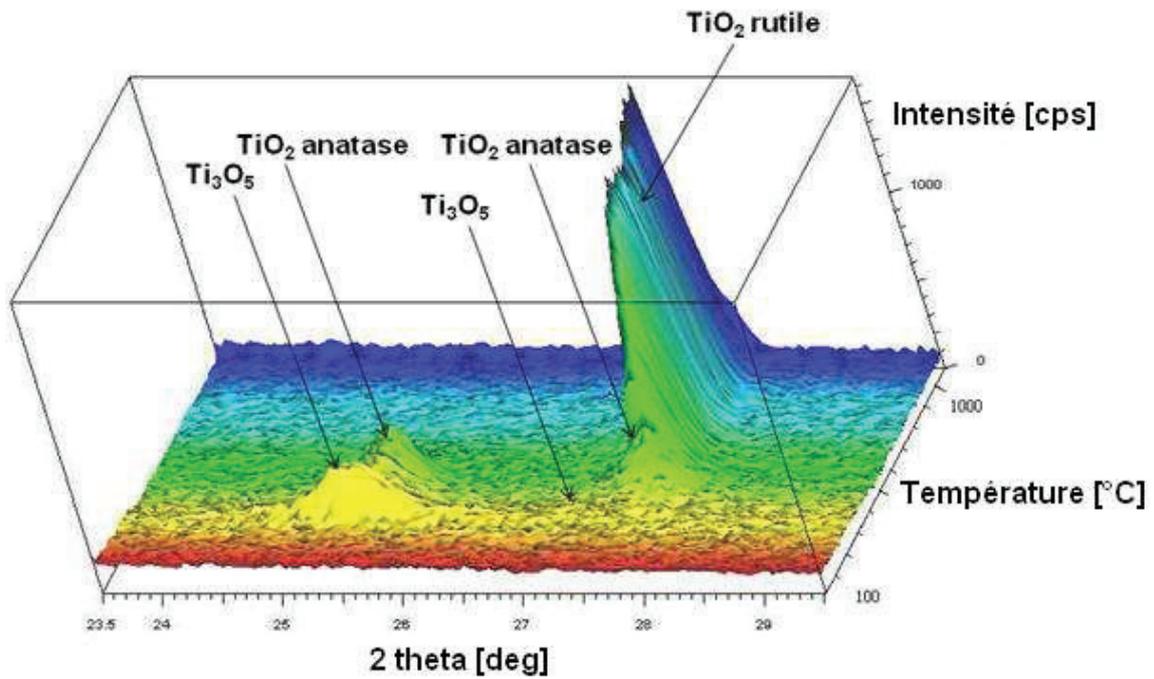


Figure III.6c): Diffractogrammes en température pour Micro-2 dans la gamme d'angle 23,5°-29,5°.

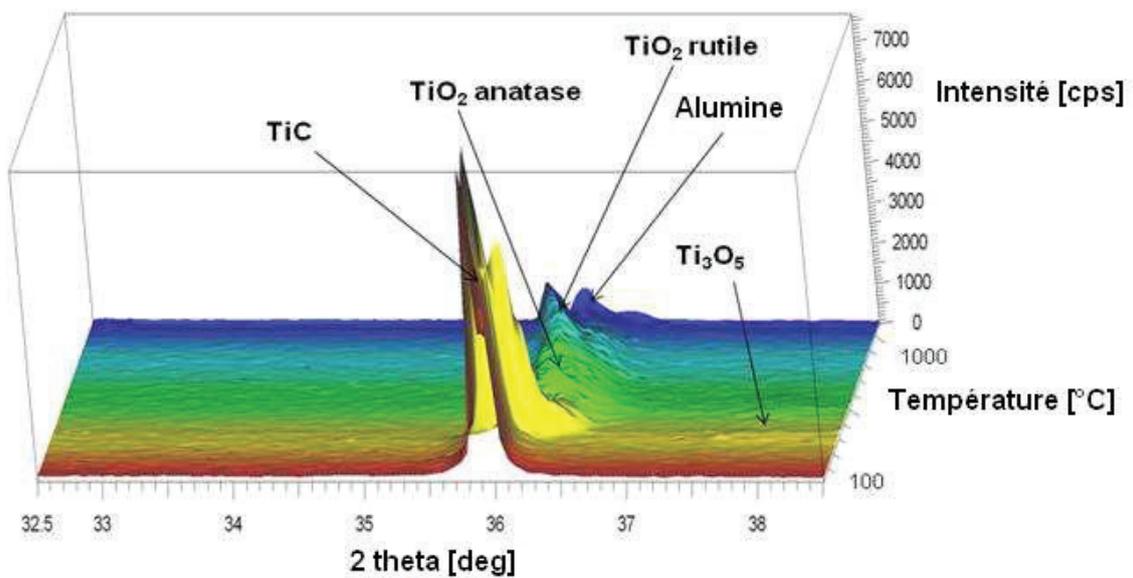


Figure III.6d): Diffractogramme en température pour Micro-2 dans la gamme d'angle 32,5°-38,5°.

### 3.2.3 Discussion de la partie oxydation sous air

Un point important souligné par Sempere *et al.* [Sempere] consiste à relier le nombre d'étapes d'oxydation par DSC (Differential Scanning Calorimetry) à la quantité de nanopoudre introduite dans le creuset. Une petite masse de nanopoudre (~1 mg) aboutit à une seule étape apparente d'oxydation pour le signal DSC. Pour des masses de poudre plus importantes, plusieurs pics sont observés à haute température.

Une explication possible de ce phénomène a été donnée par Ribeiro *et al.* [Ribeiro] qui considèrent que la première étape d'oxydation est due à la réaction rapide entre une partie du TiC et l'oxygène donnant un peu de TiO<sub>2</sub>. Cet oxygène initialement piégé dans les nanopoudres est alors totalement consommé. Les autres pics, moins exothermiques, seraient liés à la même réaction d'oxydation mais contrôlée cette fois-ci par la diffusion d'oxygène et de dioxyde de carbone à travers la nanopoudre.

D'après leurs résultats DSC, Sempere *et al.* [Sempere] ont considéré un mécanisme d'oxydation en une étape rapide dans le cas d'une faible quantité de nanopoudre à travers :  $\text{TiC(s)} + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . Or, nous avons observé par DRX en température (Figure III.6) que chaque pic ATD pouvait être associé à la formation d'oxydes spécifiques jusqu'à TiO<sub>2</sub>.

Nous pensons effectivement que la dépendance de la cinétique d'oxydation vis-à-vis de la quantité de nanopoudre est en partie liée à l'oxygène piégé dans la poudre initiale. Cependant, le calcul de la quantité molaire d'oxygène à 25°C ( $7,0 \cdot 10^{-7}$  mol d'O<sub>2</sub>) piégée dans la nanopoudre de masse 41,6 mg ( $6,9 \cdot 10^{-4}$  mol de TiC représentant 10 µL) introduite dans un creuset de 100 µL, nous indique une proportion d'oxygène présent de seulement un millième de la quantité stœchiométrique et est donc négligeable. Ce qui signifie que les différentes étapes d'oxydation sont contrôlées à 99,9 % par la diffusion de l'oxygène à travers la poudre. On a donc la pression partielle d'oxygène dans la poudre qui décroît au cours de l'oxydation. Dans le cas de faibles quantités de poudre (~1 mg), la pression partielle d'oxygène (égale à celle de l'air) peut être considérée comme constante jusqu'à oxydation complète. En effet, la quasi-totalité de la poudre peut être considérée directement au contact de l'air et pour la partie qui ne l'est pas, les chemins de diffusion de l'oxygène à travers la poudre sont très courts. Ainsi, un raccourcissement de l'intervalle de temps entre chaque étape d'oxydation successive peut être attendu et résulter de la forte pression partielle en oxygène. Cependant, dans le cas de quantités de poudre plus importantes, la pression partielle en oxygène décroît notablement et aboutit à un allongement de l'intervalle de temps entre les étapes d'oxydation successives. Ainsi, l'énergie d'activation calculée par Shimada *et al.* [Shimada.c] pour les différentes étapes d'oxydation devrait être reliée à la diminution de la pression partielle en oxygène et non seulement aux réactions d'oxydations elles-mêmes. Sempere *et al.* [Sempere] ont démontré qu'une seule étape d'oxydation devait avoir lieu quand la pression partielle d'oxygène était suffisante et que cela pouvait donner lieu au calcul d'une énergie d'activation. Cependant, comme nous l'avons montré par DRX, plusieurs étapes d'oxydation correspondent à plusieurs réactions d'oxydation différentes ce qui rend le calcul d'une énergie d'activation pour la transformation directe du TiC en TiO<sub>2</sub> improbable.

D'après nos résultats, plusieurs étapes d'oxydation sont identifiées. La première correspond à la disparition de la phase TiC contrebalancée par la formation progressive d'oxycarbures  $TiC_xO_{1-x}$  jusqu'à TiO. Cette transformation est associée au décalage progressif du pic de diffraction de la phase TiC vers de plus grands angles due à l'incorporation d'oxygène qui induit une réduction du paramètre de maille (cf. figure III.3).

En effet, on observe dans le cas de Nano-2 un léger décalage du pic de TiC vers les plus grands angles  $2\theta$  (plus petit  $a_{hkl}$ ) de la température ambiante ( $2\theta=36.023^\circ$  et  $a_{111}=4.315\text{\AA}$ ) à  $380^\circ\text{C}$  ( $2\theta=36.172^\circ$  et  $a_{111}=4.298\text{\AA}$ ). Le même type de décalage est observé pour Micro-2 de la température ambiante ( $2\theta=35.973^\circ$  et  $a_{111}=4.321\text{\AA}$ ) à  $460^\circ\text{C}$  ( $2\theta=36.177^\circ$  et  $a_{111}=4.297\text{\AA}$ ).

De plus, il a été démontré que la formation d'un composé ou d'une solution solide entre TiO et TiC est possible [Jiao] [Belluci] et que la croissance épitaxiale d'une couche de TiO ordonnée sur une surface de TiC est favorisée [Shiratori] [Bès.b)] et fortement dépendante de l'orientation cristallographique [Bès.b)].

La seconde étape est celle de la formation de  $Ti_3O_5$ . Il n'y a pas de trace de la phase  $Ti_2O_3$  au cours de la DRX en température. Ce composé pourrait logiquement être attendu comme un sub-oxyde transitoire entre TiO et  $Ti_3O_5$ . Son absence des diffractogrammes de la figure III.6 est probablement liée à des aspects cinétiques,  $Ti_2O_3$  étant dans ces conditions trop transitoire pour être observé. En effet, dans des conditions expérimentales différentes utilisées dans une étude de Gavarini *et al.* [Gavarini] sur des échantillons frittés à partir de micropoudres de TiC la phase  $Ti_2O_3$  a été identifiée. Au cours de cette étude, les échantillons étaient chauffés à température constante sous un vide contrôlé avec une faible pression partielle d'oxygène. La phase  $Ti_2O_3$  a été clairement identifiée par GIXD en utilisant un angle d'incidence quasi parallèle à la surface [Gavarini]. Cependant, dans l'étude actuelle, les pics de DRX correspondants à cette phase (normalement autour de  $23.8^\circ$ ;  $33^\circ$  et  $34.8^\circ$ ) ne sont pas observés. Ce qui pourrait être lié aux plus fortes conditions oxydantes imposées.

La dernière étape correspond à l'apparition de  $TiO_2$  sous sa phase anatase et sa transformation progressive en phase rutile. L'oxydation complète de TiC est atteinte lorsque la seule phase restante est  $TiO_2$  rutile.

D'après ces résultats, on peut supposer que la cinétique d'oxydation observée pour les micropoudres est plus lente que celle des nanopoudres. Cette différence pourrait être liée au parcours de diffusion de l'oxygène de la surface de chaque grain vers son centre. La surface spécifique des nanopoudres, 50 fois plus importante que celle des micropoudres, contribue à leur plus rapide oxydation. Cependant, le mécanisme d'oxydation des nanopoudres et des micropoudres est identique.

Les gammes de stabilité en température de chaque phase au cours de l'oxydation sont représentées dans le tableau III.4 pour les nanopoudres et les micropoudres.

Poudre	TiC	$TiC_xO_{1-x}$	$Ti_3O_5$	$TiO_2$ anatase	$TiO_2$ rutile
Nano	$T < 300^\circ\text{C}$	$T < 390^\circ\text{C}$	[ $330^\circ\text{C}$ ; $620^\circ\text{C}$ ]	[ $620^\circ\text{C}$ ; $800^\circ\text{C}$ ]	$T^\circ > 800^\circ\text{C}$
Micro	$T < 300^\circ\text{C}$	$T < 460^\circ\text{C}$	[ $400^\circ\text{C}$ ; $720^\circ\text{C}$ ]	[ $720^\circ\text{C}$ , $900^\circ\text{C}$ ]	$T^\circ > 900^\circ\text{C}$

**Tableau III.4: Gammes de stabilité en température des différentes phases au cours de l'oxydation.**

### 3.3 Oxydation dans l'eau et dispersion des nanopoudres de TiC

L'intérêt de la dispersion de nanopoudres de TiC avant le frittage est d'éliminer le plus possible les agglomérats de la poudre de départ afin d'obtenir un cru homogène qui va induire un meilleur frittage de la poudre [Krell] [Lallemant]. Cependant, du fait de leur forte énergie libre de surface les nanopoudres ont facilement tendance à former des agrégats/agglomérats ce qui rend la dispersion très difficile [Chen].

L'une des premières choses à considérer pour cette dispersion est celle du choix du solvant organique ou inorganique. Cependant, étant donné le faible caractère polaire de la plupart des solvants organiques il est difficile d'obtenir la stabilisation d'une suspension par répulsion électrostatique avec ce type de solvants [Chen].

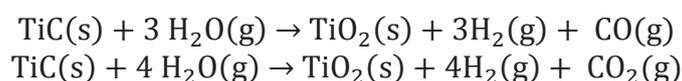
Nous allons donc nous intéresser à la stabilisation de suspensions de TiC en milieu aqueux avec de l'eau permutée. Il est alors préalablement utile de s'intéresser à l'influence de ce solvant sur la réactivité de surface des poudres et leur éventuelle oxydation.

#### 3.3.1 Influence de l'eau sur l'oxydation des nanopoudres

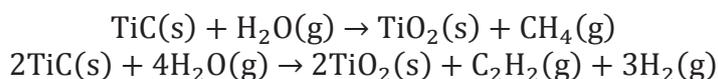
Une étude menée par Didziulis *et al.* [Didziulis.a] a démontré par « High Résolution Electron Energy Loss Spectroscopy » HREELS à des températures cryogéniques (148 K) les différences de réactivité du TiC dans le plan (001) en fonction de différents solvants inorganiques et organiques. Concernant la réactivité de TiC vis-à-vis de H<sub>2</sub>O il en résulte que les espèces les plus adsorbées en surface sont Ti-OH et C-H.

De la même manière Hwu *et al.* [Hwu] évoquent la présence des groupes Ti-OH et C-H, puis en chauffant l'échantillon la désorption des espèces H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> est observée.

La formation d'oxydes métalliques est thermodynamiquement favorisée pour la plupart des composés métalliques. Dans le cas du TiC interagissant avec l'eau, la formation d'oxydes est clairement favorisée d'après Didziulis *et al.* [Didziulis.b] car l'enthalpie libre de Gibbs à 298K est négative pour les réactions suivantes :



D'autres réactions sont également envisageables en plus de celles-ci [Avugustinik] bien que moins favorables thermodynamiquement :



### Oxydation dans l'eau dans des temps courts

Dans le cadre d'une dispersion, une suspension doit être stable dans le temps. Elle doit contenir un taux de matière sèche suffisamment important pour qu'après coulage et séchage, le cru obtenu soit dense et homogène et permette ainsi un meilleur frittage.

L'influence de l'eau sur la réactivité de surface du TiC est intéressante à étudier sur 24 heures (temps nécessaire que l'on peut supposer pour la préparation de la dispersion) de même que l'effet du paramètre température (80°C) sur l'éventuelle cinétique d'oxydation du TiC au contact de l'eau. En effet, une sonde à ultrasons peut être employée pour disperser une suspension (ce sera le cas dans notre étude) et l'énergie délivrée par cette sonde peut donner lieu à un échauffement important de la barbotine.

Nous allons donc nous intéresser à l'influence de l'eau sur la réactivité de surface des nanopoudres de TiC et sur leur éventuelle oxydation.

Pour cela une masse de 1g de TiC Nano-2 est placée pendant 24H dans un premier bécher contenant 40 ml d'eau permutée à température ambiante (25°C) et une même autre masse de TiC est introduite dans un deuxième bécher contenant de l'eau permutée à 80°C pendant 24 heures. Par la suite la poudre de TiC contenue dans les deux béchers est séchée dans une étuve à 110°C pendant 24h supplémentaires.

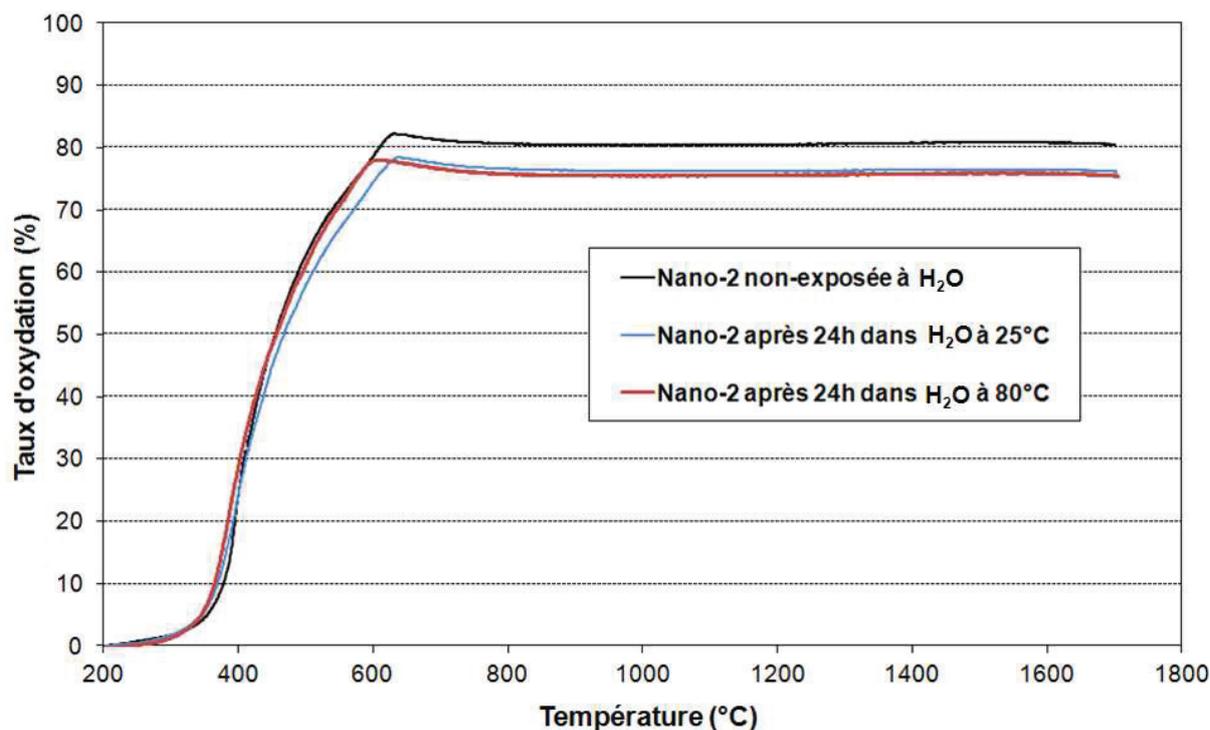
Afin d'observer si le séchage dans une étuve à 110°C pendant 24h peut modifier l'état d'oxydation de la nanopoudre, deux expériences ATD-ATG ont été menées à partir d'un creuset en alumine contenant 41.6mg +/- 0.1 mg de poudre. Une première expérience avec la poudre Nano-2 de TiC brute et une deuxième expérience avec la même poudre exposée pendant 24h à l'étuvage à 110°C. Les courbes ATD-ATG obtenues se superposent. Cela signifie que l'étuvage à 110°C pendant 24h n'a pas d'influence notable sur l'oxydation de la poudre Nano-2, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la température de début d'oxydation des nanopoudres de TiC qui avoisine les 275°C [Rudneva] ou 300°C (cf. Tableau III.4).

Une partie des 1g de poudre récupéré après 24H dans l'eau à 25°C ou 80°C + séchage est destinée à des expériences ATG-ATD, l'autre partie va permettre de réaliser des diffractogrammes par DRX à l'ambiante.

On se propose maintenant de comparer par ATG-ATD simultanée, l'oxydation sous air de la poudre initiale (non exposée à l'eau) avec l'oxydation de la même poudre exposée pendant 24H à de l'eau à 25°C ou à 80°C puis séchée à 110°C pendant 24H.

Pour chacune de ces expériences la masse de poudre introduite dans le creuset en alumine est de 41.6mg +/- 0.1 mg et une étape d'étuvage à 110°C pendant 24H est réalisée préalablement à l'ATD-ATG. La poudre sera ensuite chauffée de l'ambiante à 1700°C sous flux d'air.

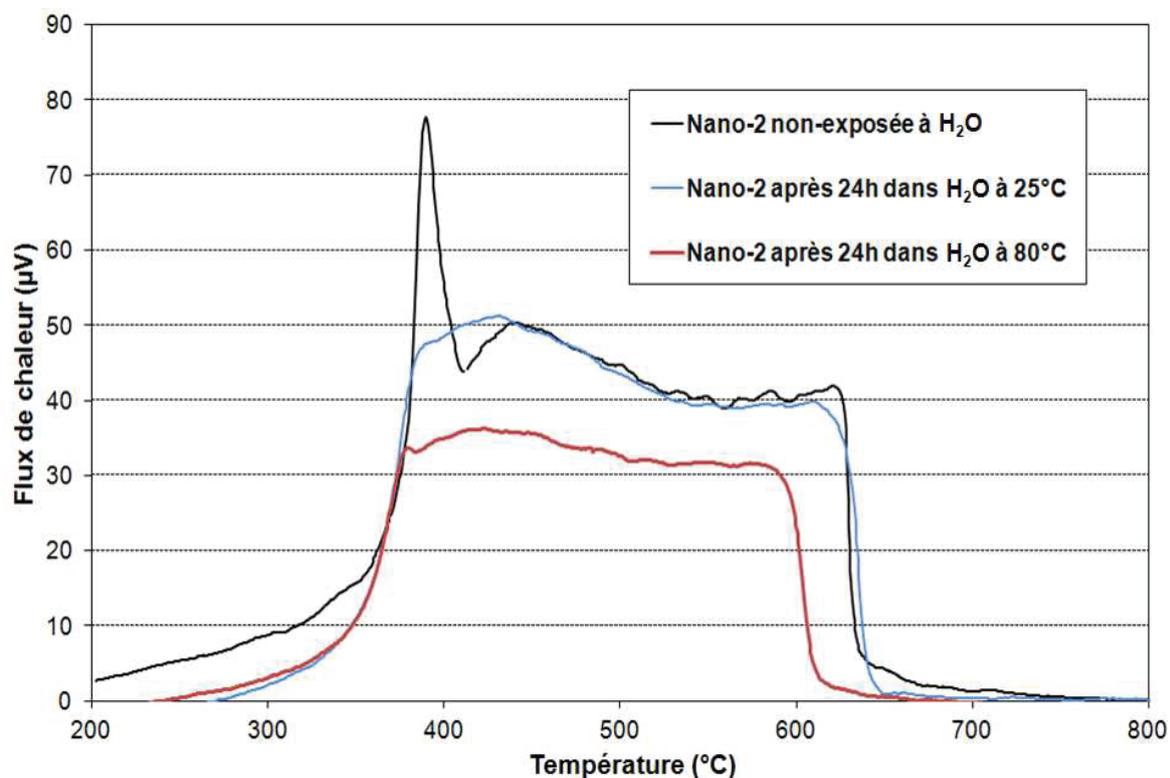
L'évolution du taux d'oxydation en fonction de la température ATG est représentée dans la figure III.7 pour le lot de poudre initial Nano-2 et après 24h d'exposition de Nano-2 dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C.



**Figure III.7: Evolution du taux d'oxydation en fonction de la température ATG après 24h dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C.**

Le taux d'oxydation final avoisine les 80% dans le cas de Nano-2 non exposée à H<sub>2</sub>O. Après 24h d'exposition dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C, le taux d'oxydation final diminue et avoisine respectivement 76% et 75%. Cet écart entre la poudre non-exposée et la poudre exposée pendant 24H traduit un état d'oxydation différent. En effet, plus le taux d'oxydation est faible plus la poudre est initialement oxydée. On peut donc en déduire un accroissement de l'oxydation de surface de Nano-2 après 24H d'exposition dans H<sub>2</sub>O à 25°C ou 80°C. L'accélération de la cinétique d'oxydation par le facteur température n'apparaît pas.

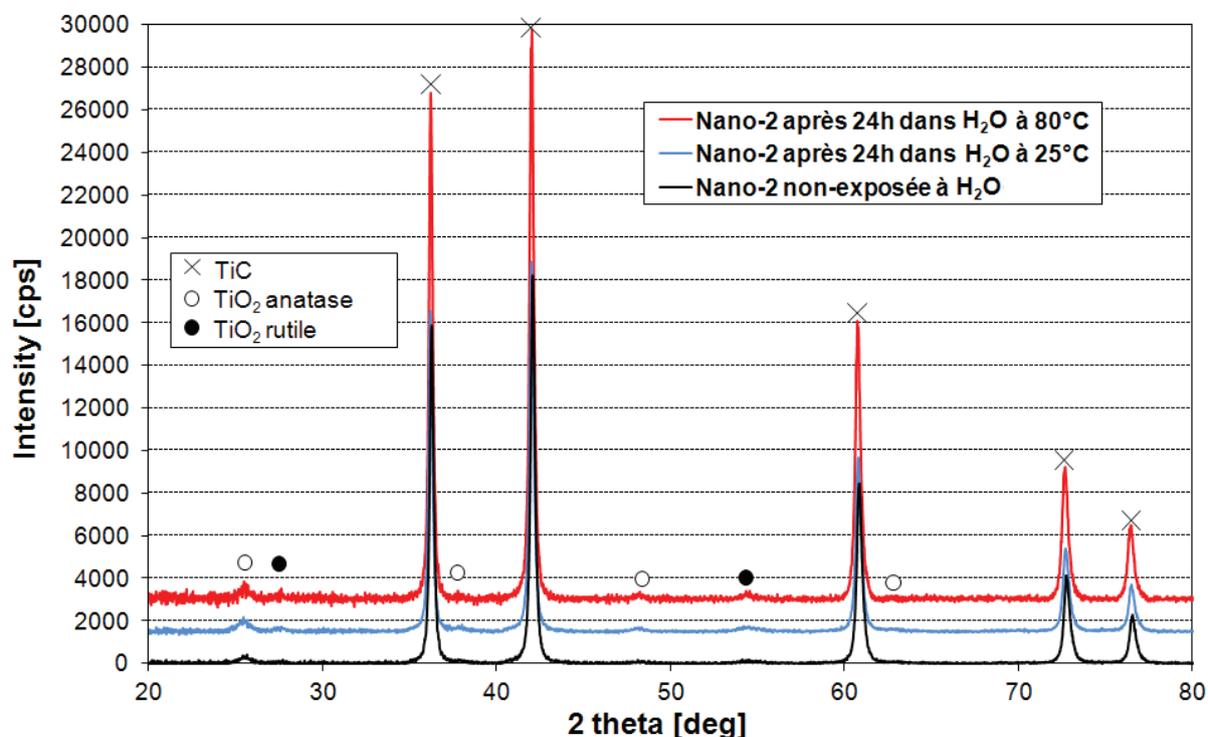
L'évolution du flux de chaleur en fonction de la température ATD est représentée dans la figure III.8 pour le lot de poudre initial Nano-2 et après 24H d'exposition de Nano-2 dans H<sub>2</sub>O à 25°C et à 80°C.



**Figure III.8: Evolution du flux de chaleur en fonction de la température ATD après 24h dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C.**

Le début de l'oxydation des poudres exposées à l'eau est légèrement décalé vers des températures plus élevées par rapport à la poudre non exposée à l'eau. Ce décalage tend à signifier que la première étape d'oxydation des poudres exposées à l'eau s'est déjà produite. Dans le cas de la poudre Nano-2 initiale, sont présents les 3 pics caractéristiques de l'oxydation sous air décrite précédemment. Après exposition de Nano-2 dans H<sub>2</sub>O pendant 24h à 25°C et 80°C, les pics d'oxydation spécifiques ont tendance à disparaître pour n'en former qu'un seul élargi. La réaction est de moins en moins exothermique de part la présence d'oxydes (et potentiellement d'hydrates) en surface. De plus on observe que la courbe du flux de chaleur après 24h à 80°C se termine précocement en température comparé aux deux autres courbes, ce qui peut traduire un effet de taille de grain. Cet effet a déjà été observé dans la figure III.5 où la fin de l'oxydation de la poudre nano apparaît plus tôt en température que pour la poudre micro. Dans le cas présent, l'exposition à l'eau chaude pourrait soit dégrader la surface des grains et en diminuer la taille et/ou former une couche d'oxyde en surface importante qui diminuerait d'autant plus la taille du cœur du grain de TiC. Nous discuterons de ces hypothèses ci-après.

Pour identifier et comparer les phases en présence nous allons faire de la DRX à température ambiante sur la poudre non-exposée et la poudre exposée 24h dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C. Pour chaque diffractogramme la gamme d'angle varie entre 20 à 120° avec un pas de 0.02° et un temps de mesure de 2s pour chaque pas. Les résultats de la DRX sont exposés dans la figure III.9 présentée ci-dessous.



**Figure III.9: Diffractogrammes DRX de la nanopoudre Nano-2 non-exposée et exposée 24h dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C dans la gamme d'angle ( $2\theta$ ) variant entre 20° et 120°.**

La proportion des phases anatase et rutile de TiO<sub>2</sub> comparé à la phase TiC s'accroît après une exposition de Nano-2 dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C. La phase TiC demeure cependant nettement majoritaire et la proportion de TiO<sub>2</sub> induite par l'exposition à l'eau est faible dans des temps aussi courts.

On peut donc en déduire que les particules de TiC vont présenter dans l'eau une couche de TiO<sub>2</sub> de faible épaisseur en surface. On va donc au cours de la dispersion prendre en compte cette information pour le choix du dispersant.

Les scans DRX de la figure III.9 ont été implémentés dans le logiciel TOPAS® qui utilise l'équation de Scherrer pour déterminer la taille moyenne des cristallites. Les tailles de cristallites obtenues par TOPAS® pour la nanopoudre Nano-2 non exposée à l'eau et après 24 heures dans l'eau à 25°C et 80°C sont reportées dans le tableau III.5 ci-dessous. Les surfaces spécifiques correspondantes ont été déduites à partir des tailles de cristallites par la formule suivante :

$$S_{Topas} = \frac{6}{\rho_{TiC} d_{Topas}}$$

Avec  $S_{Topas}$  qui représente la surface spécifique déduite de TOPAS®,  $\rho_{TiC}$  la masse volumique théorique du TiC (4.93g/cm<sup>3</sup>) et  $d_{Topas}$  le diamètre moyen des cristallites donné par TOPAS®.

Nano-2	Non exposée à H <sub>2</sub> O	24H dans H <sub>2</sub> O à 25°C	24H dans H <sub>2</sub> O à 80°C
$d_{Topas}$	<b>54,7 ± 2 nm</b>	<b>54,0 ± 2 nm</b>	<b>51,8 ± 2 nm</b>
$S_{Topas}$	<b>22,2 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>	<b>22,5 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>	<b>23,5 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>

**Tableau III.5: Tailles de cristallites et surfaces spécifiques correspondantes obtenues par TOPAS® pour Nano-2 non exposée à H<sub>2</sub>O et après 24H dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C.**

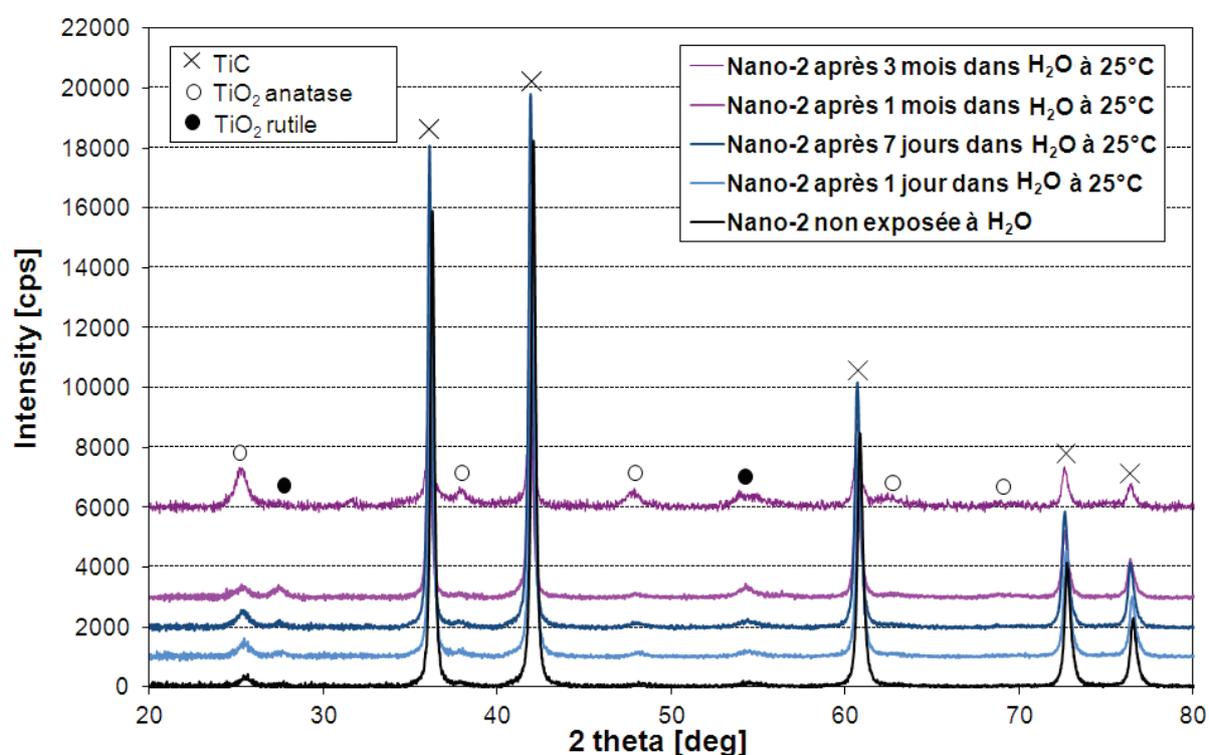
On observe, d'après le Tableau III.5, une diminution négligeable de la taille moyenne des cristallites de TiC après 24H dans H<sub>2</sub>O à 25°C. En revanche, après 24H dans H<sub>2</sub>O à 80°C, une diminution non négligeable de la taille des cristallites est observée pour Nano-2. Pour ce qui est de la surface spécifique elle croît lorsque la taille de cristallites décroît.

L'exposition à l'eau chaude pourrait accélérer la dégradation de la surface des grains et/ou accélérer la cinétique de formation de la couche d'oxyde aboutissant dans les deux cas à cette diminution de la taille du cœur du grain de TiC et à l'accroissement de la surface spécifique.

Oxydation dans l'eau dans des temps longs

La vente de barbotines commerciales dispersées en milieu aqueux est bien connue dans l'industrie céramique, principalement pour des poudres de type oxyde tel que l'alumine. On peut s'interroger sur la possibilité d'effectuer des barbotines de type carbure que l'on puisse stocker dans des temps longs (plusieurs mois) en évitant la dégradation et/ou l'oxydation de la poudre céramique.

Des expériences de DRX à température ambiante ont été réalisées sur la poudre Nano-2 non-exposée à H<sub>2</sub>O et la poudre exposée 1 jour, 7 jours, 1 mois et 3 mois dans H<sub>2</sub>O à 25°C. Pour chaque diffractogramme la gamme d'angle varie entre 20 à 120° avec un pas de 0.02° et un temps de mesure de 2s pour chaque pas. Les résultats de la DRX sont exposés dans la figure III.10 présentée ci-dessous.



**Figure III.10: Diffractogrammes DRX de la nanopoudre Nano-2 non-exposée et exposée 1 jour, 7 jours, 1 mois et 3 mois dans H<sub>2</sub>O à 25°C dans la gamme d'angle (2θ) variant entre 20° et 120°.**

La proportion des phases anatase et rutile de TiO<sub>2</sub> comparé à la phase TiC s'accroît très légèrement après une exposition de Nano-2 dans H<sub>2</sub>O à 25°C pendant 1 jour et 7 jours. Après 1 mois la phase TiO<sub>2</sub> s'accroît de manière plus notable. Finalement après 3 mois dans H<sub>2</sub>O la phase anatase du TiO<sub>2</sub> croit de manière très importante (encore plus que la phase rutile) comparé à la phase TiC. La phase TiC demeure cependant majoritaire après 3 mois d'exposition à H<sub>2</sub>O à 25°C malgré une croissance de la phase oxyde.

On peut donc en déduire que le processus d'oxydation du TiC en milieu aqueux est un processus lent malgré un accroissement probable de la couche d'oxyde en surface.

Les scans DRX de la figure III.10 ont été implémentés dans le logiciel TOPAS®. Les tailles de cristallites obtenues par TOPAS® pour la nanopoudre Nano-2 non exposée à l'eau et après 1 jour, 7 jours, 1 mois et 3 mois dans l'eau à 25°C sont reportées dans le tableau III.6 ci-dessous. Les surfaces spécifiques correspondantes ont été déduites à partir des tailles de cristallites.

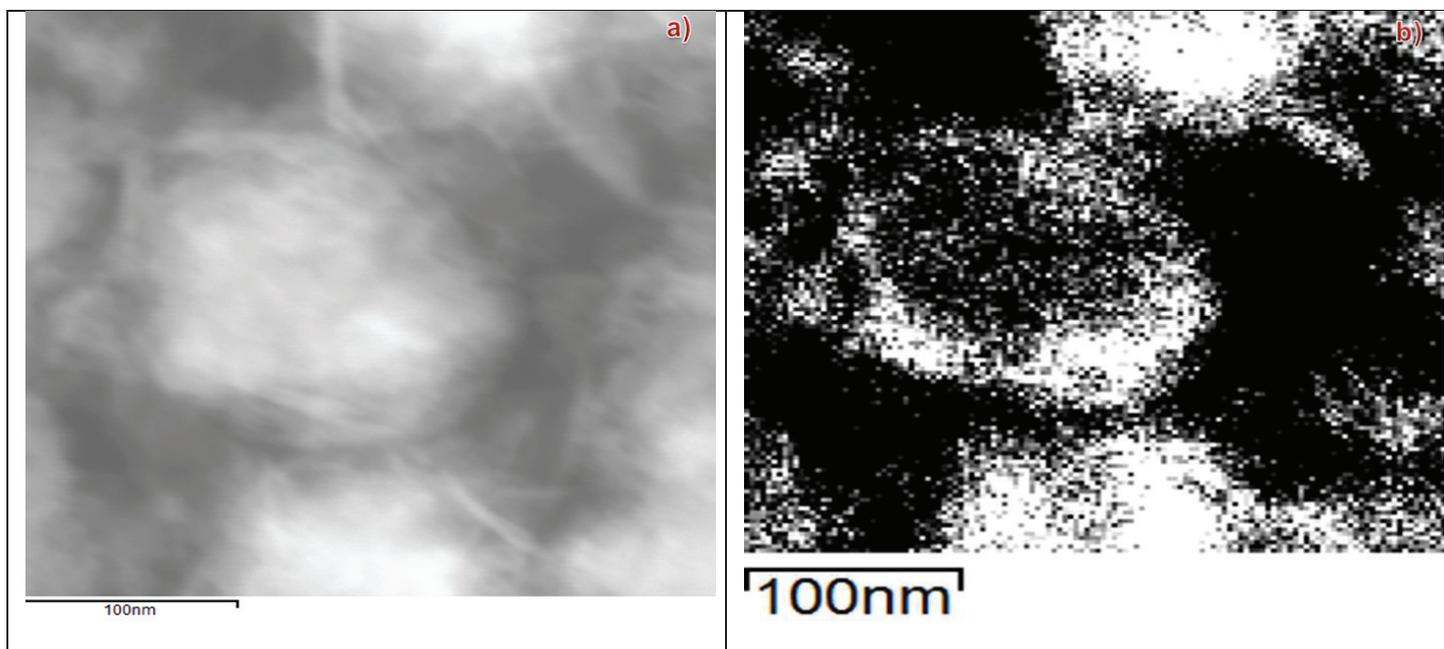
Nano-2	Non exposée à H <sub>2</sub> O	1 jour dans H <sub>2</sub> O à 25°C	7 jours dans H <sub>2</sub> O à 25°C	1 mois dans H <sub>2</sub> O à 25°C	3 mois dans H <sub>2</sub> O à 25°C
d <sub>Topas</sub>	<b>54,7 ± 2 nm</b>	<b>54,0 ± 2 nm</b>	<b>52,5 ± 2 nm</b>	<b>51,0 ± 2 nm</b>	<b>44,0 ± 2 nm</b>
S <sub>Topas</sub>	<b>22,2 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>	<b>22,5 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>	<b>23,2 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>	<b>23,8 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>	<b>27,6 ± 0,8 m<sup>2</sup>/g</b>

**Tableau III.6: Tailles de cristallites et surfaces spécifiques correspondantes obtenues par TOPAS® pour Nano-2 non exposée et exposée 1 jour, 7 jours, 1 mois et 3 mois dans H<sub>2</sub>O.**

On observe, d'après le Tableau III.6, une diminution négligeable de la taille moyenne des cristallites de TiC de 1 jour à 1 mois dans H<sub>2</sub>O à 25°C comparé à la poudre non exposée. En revanche, après 3 mois dans H<sub>2</sub>O à 25°C, une diminution non négligeable de la taille des cristallites est observée pour Nano-2. Pour ce qui est de la surface spécifique elle croît lorsque la taille de cristallites décroît.

On peut donc en déduire que le processus d'oxydation du TiC en milieu aqueux est un processus lent. En effet, à partir de 3 mois d'exposition de la poudre Nano-2 dans de l'eau, la taille des cristallites commence à décroître de manière non-négligeable (diminution de 10 nm de la taille de cristallites comparé à la poudre initiale) avec un accroissement probable de la couche d'oxyde en surface et/ou une dégradation de la surface.

Des observations MET (Cf. figure III.11 a)) ont été effectuées sur la poudre Nano-2 exposée 3 mois dans H<sub>2</sub>O à 25°C. La surface des grains a été clairement dégradée car on observe une couche diffuse et rugueuse contrairement aux grains de la poudre initiale (Cf. figure III.1 b)). La cartographie en oxygène, obtenue par EDS (Cf. figure III.11 b)) sur un grain, révèle la présence d'une couche d'oxyde attribuée à du TiO<sub>2</sub> par DRX. Cette couche d'oxyde semble présente de manière inhomogène autour de la particule de TiC.



**Figure III.11: a) Nanograin de TiC observé par MET après 3 mois dans H<sub>2</sub>O à 25°C et b) Cartographie EDS en oxygène de ce même nanograin.**

Cette dernière expérience confirme la présence d'une couche d'oxyde en surface des nanoparticules de TiC après 3 mois d'exposition dans l'eau et dans des proportions importantes. La conservation de barbotines de carbure de titane en milieu aqueux dans des temps longs paraît compromise.

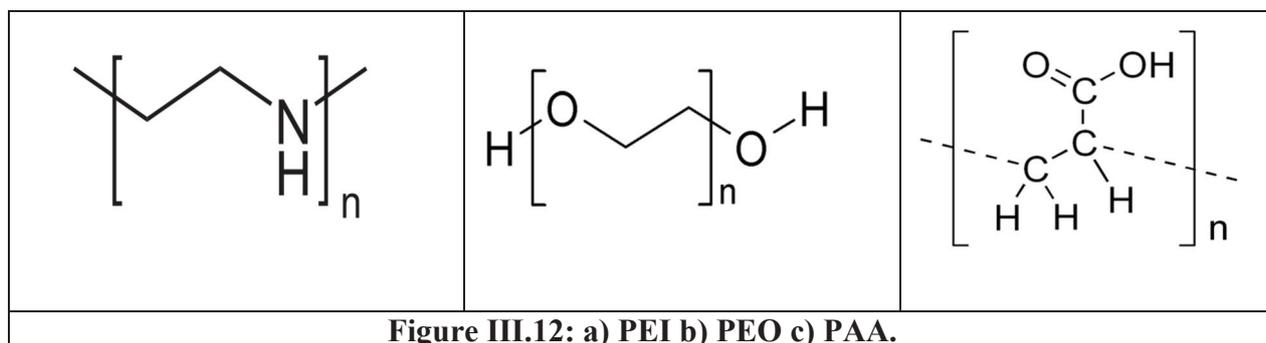
### 3.3.2 Dispersion des nanopoudres de TiC

#### Choix du solvant, du dispersant et de son taux

De nombreuses études concernant la dispersion de poudres micrométriques de carbure de titane ont été réalisées en milieu aqueux. Certaines études utilisent un dispersant cationique qu'est le PEI (Poly Ethylène Imine) présenté dans la figure III.12 a) [Zhang.a)] [Zhang.b)]. D'autres études évoquent un dispersant anionique le PEO (Poly Ethylene Oxide) présenté dans la figure III.12 b) [Eremenko] [Barany]. Les dispersants assurent une répulsion stérique entre les particules et l'adsorption des dispersants se fait de manière électrostatique sur la surface du TiC et les charges de cette surface vont dépendre du pH de la solution aqueuse.

Eremenko *et al.* [Eremenko] ont cependant montré que l'adsorption de PEO ne va pas dépendre du pH sur une gamme comprise entre 4 et 11.6. L'accroche du PEO se ferait donc aussi par l'interaction des parties hydrophobes du polymère et du TiC.

D'après nos résultats précédents, on part de l'hypothèse que les nanoparticules de TiC vont présenter en surface une très faible couche d'oxyde (quelques nm) et donc se comporter comme du TiO<sub>2</sub> vis-à-vis de la dispersion. Un article de Sato *et al.* [Sato] expose la dispersion de nanopoudres de TiO<sub>2</sub> en milieux aqueux avec un dispersant anionique le PAA (Poly Acrylic Acid) représenté dans la figure III.12 c) qui est fréquemment utilisé pour les oxydes [Greenwood]. Le PAA assure une répulsion stérique des particules, il se dissocie complètement à un pH de 8.5 [Inkyo] et l'ion carboxylate s'adsorbera sur les sites positifs (peu nombreux mais présents) des particules de TiO<sub>2</sub>.



Le choix du dispersant va donc se porter sur le PAA. Ainsi, la dispersion va s'effectuer en milieu aqueux avec du PAA comme dispersant au moyen d'une sonde à ultrasons Vibra Cell de Sonics and Materials Inc®.

On va maintenant s'intéresser à l'évaluation du taux de dispersant. Dans l'article de Sato *et al.* [Sato], la quantité de PAA ajoutée est de 0.0005g par unité de surface de particule (m<sup>2</sup>). Dans le cas de la poudre Nano-2, la surface spécifique des particules individualisées est de 40m<sup>2</sup>/g. Si on considère une suspension contenant 1g de TiC on a :

$$\frac{m_{PAA}}{m_{TiC}} = \frac{0.0005 \times 40}{1} = 0.02$$

Soit une quantité de PAA d'environ 2% massique.

### Choix du pH de la suspension

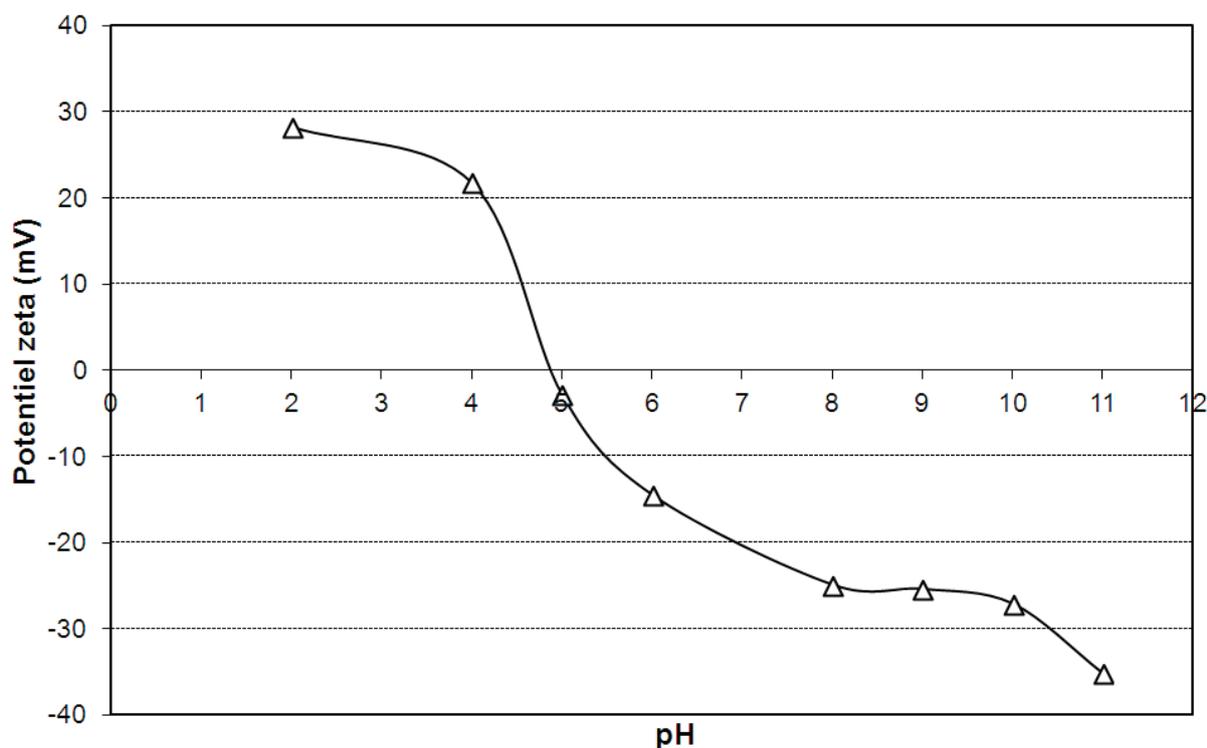
Après le choix du solvant, du dispersant et de son taux on va maintenant s'intéresser au choix du pH de notre suspension. Pour cela on va mesurer le potentiel zêta qui représente le potentiel de surface entre des particules en fonction du pH de la solution. A une valeur de pH donné, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue plus les répulsions électrostatiques entre particules sont importantes et donc favorables à une dispersion.

Pour les mesures de potentiel zêta, des suspensions diluées sont nécessaires, elles contiennent 0,01% vol. de TiC dans de l'eau et 2% massique de PAA. Le PAA a tendance à acidifier la solution. Le pH des suspensions varie entre 2 et 11 et est ajusté avec de l'ammoniaque ( $\text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ ) pour les solutions basiques et de l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) pour les solutions acides. Les différentes barbotines ont été agitées pendant 30 minutes afin de stabiliser le pH et placées 3 minutes sous ultrasons à 100W préalablement à la mesure de potentiel zêta. Le but étant de désagglomérer la poudre pour mesurer le plus possible le déplacement de particules de TiC individualisées.

Les différentes valeurs du potentiel zêta en fonction du pH sont représentées dans la figure III.13 ci-dessous. Le point de charge nulle (PCN) apparaît autour de pH~5, il s'agit du pH pour lequel la répulsion électrostatique entre les particules est nulle car la charge moyenne de surface devient nulle.

Pour  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la valeur du potentiel zêta est positive (majorité de charges positives en surface) et augmente rapidement vers les pH très acide pour être supérieure à 20mV dès  $\text{pH}=4$ .

Pour  $\text{pH} > \text{PCN}$ , la valeur absolue du potentiel zêta augmente avec le pH et se stabilise entre  $8 < \text{pH} < 10$  avec une valeur de potentiel supérieur à 25mV. Ce potentiel zêta augmente légèrement en valeur absolue du pH 10 à 11.



**Figure III.13: Potentiel zêta en fonction du pH pour des suspensions contenant 0,01% vol. de TiC Nano-2 et 2% massique de PAA après 3min d'ultrasons à 100W.**

Pour un pH compris entre 8 et 10, le potentiel zêta entre les particules de TiC est élevé et stable. Dans cette gamme de pH les répulsions électrostatiques entre les particules de TiC seront favorisées. Pour assurer en plus une répulsion stérique on va donc par la suite effectuer la dispersion de Nano-2 dans de l'eau à un pH compris entre 8 et 10 avec du PAA comme dispersant. Sachant que le PAA va être parfaitement dissocié autour d'un pH de 8.5, les suspensions seront effectuées à ce pH minimum avoisinant 8.5 pour préserver au mieux une fraction de sites positifs en surface du TiC et permettre l'accroche de l'ion carboxylate. L'ajout de PAA est susceptible de légèrement acidifier le pH de la solution, on va donc ajuster le pH de la solution avec de l'ammoniaque.

### *Dispersion de nanopoudres de TiC*

#### *Nano-2 :*

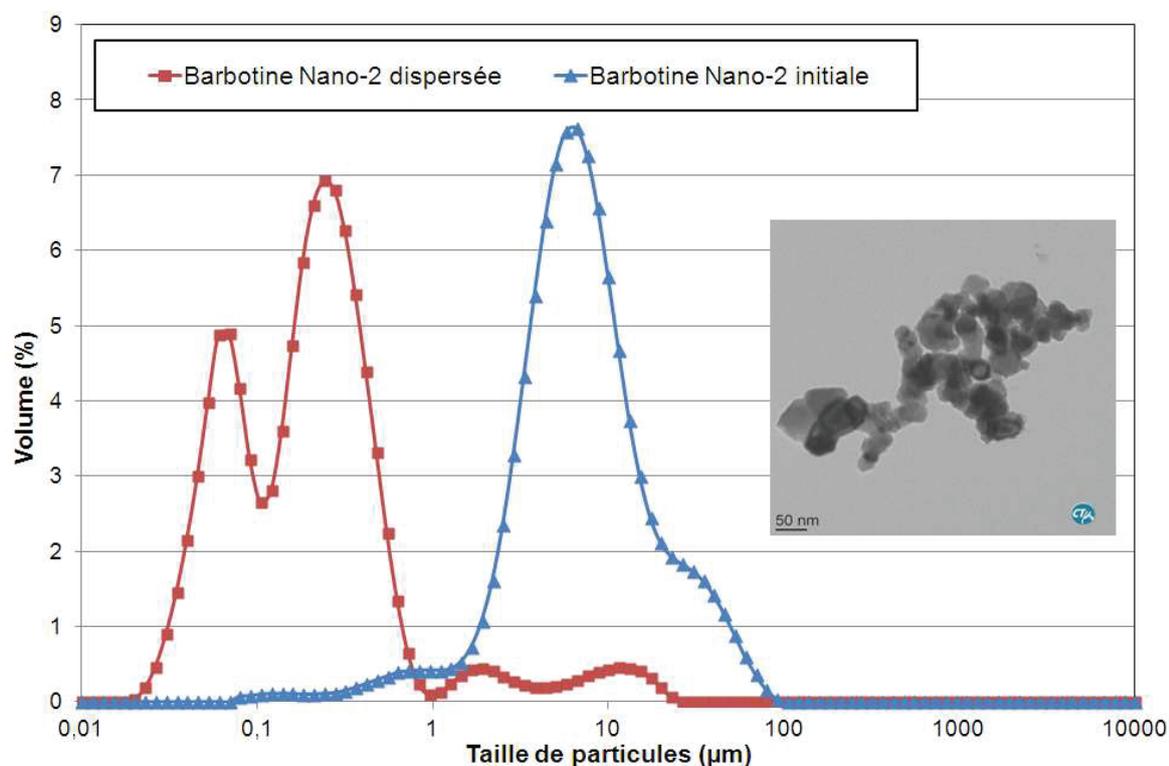
L'étude de dispersion a été initialement réalisée sur le lot de poudre de TiC Nano-2 commandé en début de thèse en faible quantité (25 g) pour faire des essais préliminaires. Avec les conditions de dispersion optimisées exposées précédemment, une barbotine contenant 1% volumique de TiC Nano-2 a été préparée avec comme solvant l'eau distillée, un taux de dispersant de 2% massique en PAA et un pH de 8.5 ajusté avec de l'ammoniaque. Une agitation magnétique de la barbotine a été réalisée pendant une heure préalablement à la dispersion afin d'homogénéiser le mélange et de vérifier la stabilisation de son pH.

L'étape suivante est celle de la dispersion par une sonde à ultrasons immergée dans la barbotine. La barbotine, maintenue sous agitation magnétique continue, est placée dans un bac d'eau glacée afin d'éviter que le mélange ne s'échauffe. En effet, les ultrasons induisent un échauffement de la barbotine qui peut accélérer la cinétique d'oxydation du TiC et aussi aboutir à une évaporation importante du solvant.

Les ultrasons permettent de créer des cavitations dans la barbotine. L'énergie locale très rapidement dégagée par l'implosion des bulles de cavitation près des agglomérats de TiC va donner des chocs entre ceux-ci, les éroder et les séparer si l'énergie est suffisante [Doktycz]. Le PAA est d'abord conformé autour d'agglomérats de particules puis après leur désagglomération, le PAA pourra se fixer autour de particules individualisées de TiC et permettre une répulsion stérique entre les particules en plus de la répulsion électrostatique mesurée par le potentiel zêta.

La figure III.14 représente la distribution granulométrique de la barbotine avant et après un temps optimisé d'ultrasons, cette distribution est obtenue par granulométrie laser avec des indices optiques pour TiC tirés de la littérature (3,05 pour l'indice de réfraction et 2,67 pour l'indice d'adsorption) [Palik]. La distribution granulométrique de la barbotine a été mesurée régulièrement au cours de l'expérience de dispersion par ultrasons afin de suivre la progression et l'efficacité de la dispersion.

Avant ultrasons la taille des particules est centrée sur 10  $\mu\text{m}$  ce qui correspond bien sûr à la présence d'agglomérats. Après ultrasons la distribution granulométrique est bimodale, avec une population centrée sur  $\sim 80$  nm et une autre centrée sur  $\sim 200$  nm. Cette dispersion du lot de poudre nanométrique Nano-2 a été obtenue après l'équivalent de 2h40 d'ultrasons en mode continu à 100 W, un temps plus long d'ultrasons n'a pas permis une meilleure désagglomération. Sachant que dans les faits, la dispersion a été réalisée en mode pulsé et non continu avec des cycles à 30% ou 50%, ce qui signifie que pour une minute d'ultrasons on avait respectivement 20s ou 30s d'ultrasons effectifs. Le mode pulsé permet d'éviter l'échauffement de la barbotine de la même manière que le bac d'eau glacée. La dispersion s'est étendue sur plusieurs jours, le pH était régulièrement vérifié et réajusté si nécessaire et l'agitation magnétique était présente pendant toute la durée de la dispersion.



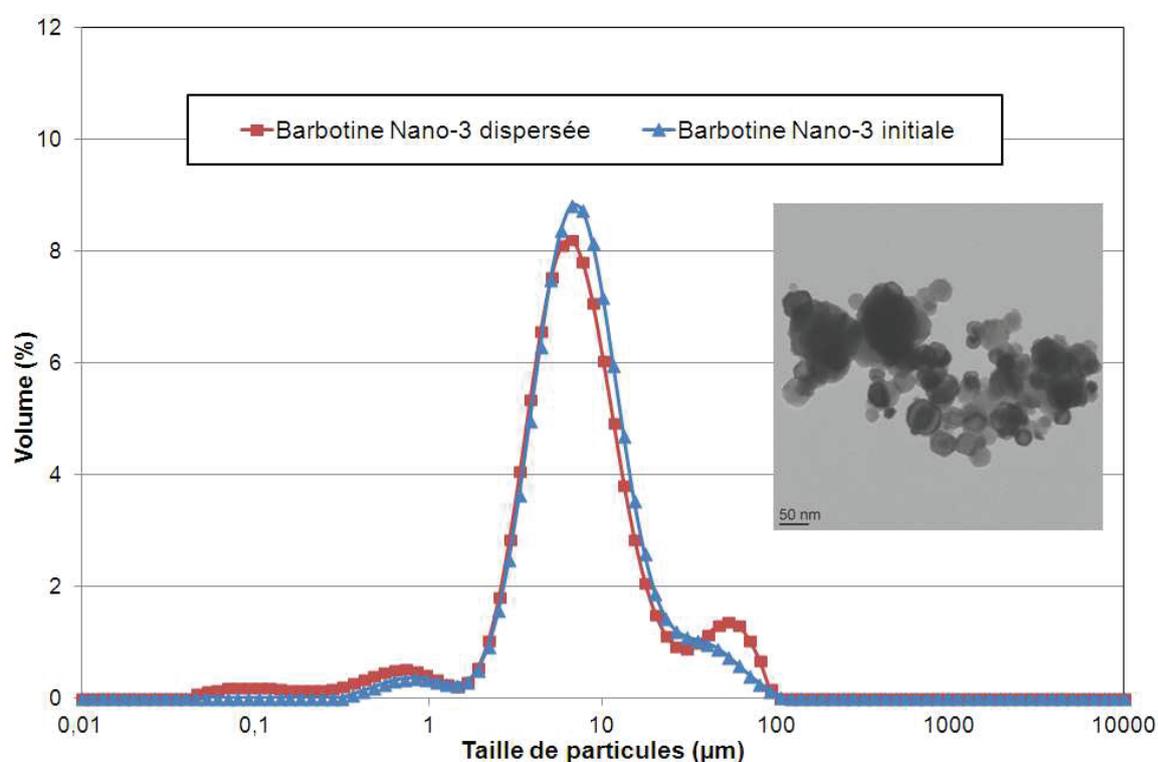
**Figure III.14: Distribution granulométrique avant et après 2h40 d'ultrasons à 100W d'une barbotine contenant 1% vol. de TiC Nano-2 dans de l'eau, 2% massique de PAA à un pH de 8.5.**

On a donc établi un protocole de dispersion optimisé qui fonctionne sur le lot Nano-2 après 2h40 d'ultrasons qui est un temps relativement long pour une dispersion et témoigne déjà d'une forte agglomération des nanopoudres. Pour valider ce protocole, l'expérience a été réalisée une deuxième fois dans les mêmes conditions et la dispersion a été obtenue après un temps équivalent.

**Nano-3 :**

On a par la suite commandé 1kg de la même référence de poudre que nano-2 que l'on a appelé Nano-3. En effet, une quantité importante de poudre est nécessaire pour réaliser l'ensemble du processus d'élaboration jusqu'au frittage et préparer les échantillons suffisants pour la partie irradiation. L'objectif en recevant ce lot était d'augmenter le taux de matière sèche des barbotines, le plus possible tout en gardant une bonne dispersion, afin de faciliter la mise en forme. Le protocole établi précédemment a été appliqué au lot Nano-3 en commençant par 1% vol. afin de vérifier que les deux lots sont identiques.

Après l'équivalent de 2h40 d'ultrasons en mode continu à 100W dans les mêmes conditions expérimentales aucune dispersion n'est obtenue. On a donc poursuivi cette dispersion en mesurant régulièrement la granulométrie jusqu'à 6h30 d'ultrasons à 100W (cette dispersion s'est déroulée sur 5 jours) (cf. figure III.15). Malgré une légère augmentation des proportions de petites particules (<1  $\mu\text{m}$ ) aucune dispersion n'est obtenue pour le lot Nano-3. On peut d'ailleurs supposer que ces petites particules sont issues de la dégradation de la sonde titane.



**Figure III.15 Distribution granulométrique avant et après 6h30 d'ultrasons à 100W d'une barbotine contenant 1% vol. de TiC Nano-3 dans de l'eau, 2% massique de PAA à un pH de 8.5.**

Cette difficulté pour disperser Nano-3 sous-entend une différence de comportement à la dispersion comparé à Nano-2 et donc deux lots différents contrairement à la commande effectuée. En supposant que l'état de surface des particules du nouveau lot pouvait être différent de l'ancien lot et donc modifier les conditions générales de dispersions, différentes expériences (pour éviter une éventuelle réagglomération) ont été menées en milieu aqueux en changeant le pourcentage massique de PAA par 0.5%, 1%, 1,5%, 2,5% et 3%, le pH, le dispersant (PEI) et son taux ainsi que le solvant (éthanol) mais sans réussite.

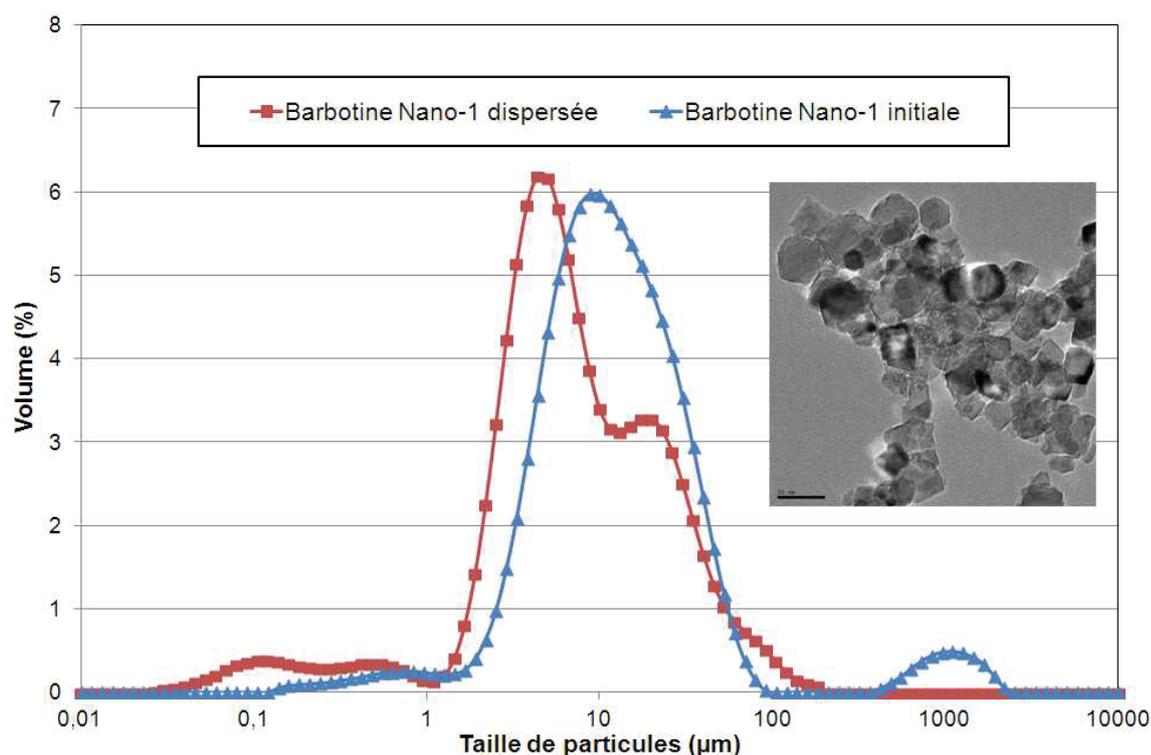
On a donc un état d'agglomération de Nano-3 beaucoup plus important que celui de Nano-2 avec la présence d'agrégats et donc de liaisons très fortes entre les particules de TiC.

Le fournisseur (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA) a été contacté et nous a indiqué avoir changé son processus de synthèse entre les deux lots. Le lot Nano-3 est clairement moins enclin à la dispersion que Nano-2 et pose donc des problèmes importants. Afin de trouver une solution à ce problème de poudre, l'utilisation du lot Nano-4 était une option, mais ce lot venant du même fournisseur que le lot Nano-3 et étant échaudé par ce dernier nous n'avons pas poursuivi dans cette voie pour commander une quantité importante de TiC.

#### *Nano-1 :*

La dernière option envisagée était de faire la dispersion du lot Nano-1 dont nous avons 1 Kg mais dont les observations MET avaient montré un état d'agglomération/agrégation plus important. Le même type de protocole expérimental de dispersion que celui utilisé précédemment a été testé sur le lot Nano-1.

Après l'équivalent de 2h40 d'ultrasons en mode continu à 100W, aucune dispersion n'est obtenue. On a donc poursuivi cette dispersion en mesurant régulièrement la granulométrie jusqu'à 6h05 d'ultrasons à 100W (cf. figure III.15). Le profil granulométrique de taille d'agglomérats se déplace légèrement d'environ 10  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  après les ultrasons. Cependant, la fraction de petites particules (<1  $\mu\text{m}$ ) obtenue est très faible. Les liaisons entre cristallites de TiC sont trop fortes pour être cassées avec nos ultrasons et une dispersion n'a donc pas pu être obtenue avec ce lot Nano-1.



**Figure III.16: Distribution granulométrique avant et après 6h05 d'ultrasons à 100W d'une barbotine contenant 1% vol. de TiC Nano-1 dans de l'eau, 2% massique de PAA à un pH de 8.5.**

On en déduit que le lot Nano-1 a un état d'agglomération similaire au lot Nano-3. Le broyage est une technique envisageable pour séparer des agrégats de particules, cependant cette méthode introduit des pollutions selon le type de bille utilisé que l'on ne souhaite pas retrouver dans nos frittés. Nous n'avons donc pas retenu cette option.

### Conclusion du chapitre

La première étape de chapitre consistait à caractériser les poudres de TiC. Les expériences par analyse chimique élémentaire sur poudre ont révélé que les nanopoudres sont sous stoechiométrique en carbone et contiennent de l'oxygène et de l'azote en quantité importante. Les micropoudres sont quasi-stœchiométriques et contiennent très peu d'oxygène et presque pas d'azote. Les analyses structurales par DRX à l'ambiante ont mis en évidence la présence de TiO<sub>2</sub> sous sa phase anatase et rutilé dans le cas des nanopoudres et non des micropoudres.

La deuxième partie de cette étude comparait l'oxydation des nanopoudres et des micropoudres de TiC par ATD-ATG simultanée et DRX en température.

Par ATG, on observe que l'oxydation complète des nanopoudres est plus rapide et se termine à plus basse température comparé aux micropoudres. La surface spécifique plus élevée pour les nanopoudres que pour les micropoudres induit une réactivité plus importante des nanograins et donc un processus d'oxydation plus rapide.

En utilisant une quantité de poudre importante (41,6 mg) par ATD, 3 pics exothermiques différents apparaissent pour les deux types de poudres. La DRX en température a permis d'associer à chacun de ces pics une réaction d'oxydation spécifique: i) TiC → TiC<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub> jusqu'à TiO, ii) → Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, iii) → TiO<sub>2</sub>. La même succession de phase est observée pour les nanopoudres et les micropoudres indiquant un mécanisme d'oxydation similaire avec un décalage en température. Le rôle de l'oxygène piégé dans les poudres s'est avéré négligeable dans le processus d'oxydation comparé à la diffusion de l'oxygène à travers la poudre.

La dernière partie de ce chapitre évoquait dans un premier temps l'oxydation dans l'eau de nanopoudres de TiC.

Dans des temps d'exposition courts, on a pu observer par ATD-ATG et par DRX à l'ambiante, un accroissement de l'oxydation du TiC qui se traduit également par une légère diminution de la taille des cristallites d'autant plus forte en température. La phase TiC demeure cependant nettement majoritaire et la proportion de TiO<sub>2</sub> est faible.

Pour des temps d'exposition plus longs, on observe par DRX à l'ambiante, un fort accroissement de la phase oxyde se traduisant par une forte diminution de la taille des cristallites (~10 nm). La croissance de la couche d'oxyde est confirmée par EDS.

La conservation de barbotines de carbure de titane en milieu aqueux dans des temps longs se voit donc compromise.

La dernière partie de ce chapitre évoquait dans un deuxième temps la dispersion de nanopoudres de TiC. Nous avons pu établir un protocole de dispersion qui fonctionne sur le lot Nano-2 qui présente de bonnes caractéristiques de dispersabilité mais commandé en faible quantité. Ce même protocole n'a pas permis de disperser le lot Nano-3 supposé identique et le lot Nano-1 venant d'un fournisseur différent.

Pour la suite de la thèse, nous avons dû nous résoudre à poursuivre les objectifs fixés dans le projet sans avoir réussi l'optimisation de l'étape de dispersion. C'est ainsi que nous sommes passés directement à l'étape suivante d'élaboration par frittage afin d'obtenir les microstructures types recherchées.

La poudre nanométrique que nous avons retenue est la poudre Nano-3 car elle présente un état d'agrégation moins polydispersé comparée au lot Nano-1. De plus, la taille moyenne des agrégats pour Nano-3 (D<sub>v</sub>50 = 7,789 μm) inférieure à celle de Nano-2 (D<sub>v</sub>50 = 8,483 μm) facilitera la mise en forme de cette poudre.

## Références Chapitre III

- [Avgustinik] A. I. Avgustinik, G. V. Drozdetskaya, S. S. Ordan'yan. Reaction of titanium carbide with water. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 6 (1967) 470-473.
- [Afir] A. Afir, M. Achour, N. Saoula, "X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum", *Journal of Alloys and Compounds* 288 (1999) 124-140.
- [Barany] S. Barany, B.V. Eremenko, M.L. Malysheva. Stability of silicon and titanium carbide suspensions in electrolyte, poly(ethylene oxide), and PEO-surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 148-157.
- [Belluci] A. Belluci, D. Gozzi. Auger Electron Spectroscopy Analysis of Cross-Section Surface of Oxidized Titanium Carbide Single Crystal. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 2116-21.
- [Bès.b)] R. Bès, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, A. Perrat-Mabilon, C. Peaucelle, T. Douillard. Influence of crystallographic orientation on the early stages of oxidation of polycrystalline titanium nitride. *Journal of Nuclear Materials* 427 (2012) 415-417.
- [Chen] Y. Chen, Y. Liang, F. Zheng, R. Zhou, Z. Feng. The dispersion behavior of Si-C-N nanopowders in organic liquids. *Ceramics International* 27 (2001) 73-79.
- [Didziulis.a)] S.V. Didziulis, K.D. Butcher. A perspective on the properties and surface reactivities of carbides and nitrides of titanium and vanadium. *Coordination Chemistry Reviews* 257 (2013) 93-109.
- [Didziulis.b)] S.V. Didziulis, P. Frantz. Substrate-Dependent Reactivity of Water on Metal Carbide Surfaces. *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 11129-11140.
- [Doktycz] S.J. Doktycz, K.S. Suslick. Interparticle Collisions Driven by Ultrasound. *Science* 247 (1990) 1067-9.
- [Eremenko] B. V. Eremenko, M.L. Malyshev, A.A. Baran. Stability of silicon and titanium carbide suspensions in poly(ethylene oxide) solutions. *Colloids and surfaces* 69 (1992) 117-124.
- [Gavarini] S. Gavarini, R. Bes, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, C. Peaucelle, A. Perrat-Mabilon, V. Garnier, and C. Gaillard, "A comparative study of TiN and TiC: Oxidation resistance and retention of xenon at high temperature and under degraded vacuum", *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 014-906.
- [Greenwood] R. Greenwood, K. Kendall. Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders Using Acoustophoresis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 479-88.
- [Hwu] H.H. Hwu, J.G. Chen. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides. *Chem. Rev.* 105 (2005) 185-212.
- [Inkyo] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C.-J. Hogan, Jr., and K. Okuyama. Investigation of Nanoparticle Dispersion by Beads Centrifugal Bead Separation. *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 535-40.
- [Jiang] B. Jiang, N. Hou, S. Huang, G. Zhou, J. Hou, Z. Cao, H. Zhu, Structural studies of  $TiC_{1-x}O_x$  solid solution by Rietveld refinement and first-principles calculations, *Journal of Solid State Chemistry* 204 (2013) 1-8.
- [Jiao] S. Jiao, H. Zhu, "Electrolysis of  $Ti_2CO$  solid solution prepared by TiC and  $TiO_2$ ", *Journal of alloys and compounds* 438 (2007) 243-246.
- [Krell] A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler. Advanced spinel and sub- $\mu m$   $Al_2O_3$  for transparent armour applications. *J Eur Ceram Soc* 29 (2009) 275-81.

- [Lallemant] L. Lallemant, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont. Transparent Polycrystalline Alumina Obtained by SPS: Green Bodies Processing Effect. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2909–15.
- [Palik] D. Palik. Handbook of optical constants of solids. Elsevier, 1998.
- [Ribeiro] Ribeiro CA, de Souza WR, Spirandeli Crespi M, Gomes Neto JA, Ferttonani FL. Non-isothermal kinetic of oxidation of tungsten carbide. *J Therm Anal Calorim* 90 (2007) 801–5.
- [Rudneva] V.V. Rudneva, G.V. Galevskii. Investigation of thermal oxidation resistance of Nanopowders of refractory carbides and borides. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 48 (2007) 143–147.
- [Sato] K. Sato, J.G Li, H. Kamiya, T. Ishigaki. Ultrasonic Dispersion of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Suspension. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2481-2487.
- [Sempere] J. Sempere, R. Nomen, E. Serra, B. Sempere, D. Guglielmi, “Thermal behavior of oxidation of TiN and TiC nanoparticles”, *J Thermal Anal Calorim* 105 (2011) 719–726.
- [Shimada.a)] S. Shimada, K. Mochidsuki. The oxidation of TiC in dry oxygen, wet oxygen, and water vapour. *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 581– 586.
- [Shimada.b)] S.Shimada. A thermo analytical study of oxidation of TiC by simultaneous TGA-DTA-MS analysis. *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 673.
- [Shimada.c)] S.Shimada , M. Kozeki. Oxidation of titanium carbide (TiC) at low temperatures. *J Mater Sci.* 27 (1992) 1869–75.
- [Shiratori] Y. Shiratori, K. Swada, K. Ozawa, K. Edamoto, S. Otani. Electronic structure of the Ti suboxide layer formed on a TiC(100) surface: Angle-resolved photoemission study. *Surface Science* 584 (2005) 237-244.
- [Winnubst] L. Winnubst, P.J. de Veen, S.Ran, D.H.A. Blank, “Synthesis of nanocrystalline titanium carbide with a new convenient route at low temperature and its thermal stability”, *Materials Science and Engineering B* 153 (2008) 96–99.
- [Zhang.a)] J. Zhang, D. Jiang, Q. Lin, Z. Huang. Preparation of TiC ceramics through aqueous tape casting. *Ceramics International* 31 (2005) 475–480.
- [Zhang.b)] J. Zhang, D. Jiang, S. Tan, L. Gui, M. Ruan. Aqueous Processing of Titanium Carbide Green Sheets. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2537–41.
- [Zou] B. Zou, S. Jin, P. Shen, Q. Jiang. Effect of reactant C/Ti ratio on the stoichiometry of Combustion-synthesized TiC<sub>x</sub> in Ti-C system. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117 (2009) 525-528.

## Chapitre IV : Optimisation des conditions de frittage et obtention de trois microstructures TiC types

*Ce quatrième chapitre a pour objectifs de comparer les techniques d'élaboration des frittés de carbure de titane et d'optimiser les cycles de frittage afin de contrôler la granulométrie après frittage et d'aboutir à trois microstructures TiC types. Celles-ci présenteront des tailles de grains de quelques centaines de nanomètres, de quelques microns et de quelques dizaines de microns.*

*La première partie de ce chapitre a pour objectif d'étudier les conditions de frittage. Cette partie comprend la comparaison des méthodes de frittage SPS/HP sur la densification ainsi que la caractérisation microstructurale des frittés. Elle présente également l'optimisation de la densité des frittés par une optimisation des paramètres du SPS et une méthode de densification post-SPS le HIP.*

*La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'obtention de trois microstructures TiC types en faisant varier la température de frittage et la durée du palier de densification. Une caractérisation microstructurale, structurale et de composition sera également réalisée sur ces trois frittés.*

### Sommaire du chapitre IV

<b>4.1</b>	<b>Etude des conditions de frittage .....</b>	<b>115</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Comparaison des frittages SPS /HP</b>	<b>115</b>
4.1.1.1	Effet de la température de frittage sur la densification du TiC.....	116
4.1.1.2	Caractérisation microstructurale des frittés .....	119
<b>4.1.2</b>	<b>Optimisation de la densité des frittés par SPS</b>	<b>122</b>
4.1.2.1	Optimisation des paramètres SPS .....	122
4.1.2.2	Densification post-SPS par HIP .....	127
<b>4.2</b>	<b>Préparation et caractérisation des trois microstructures TiC types .....</b>	<b>130</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Conditions de préparation par SPS et observations microstructurales</b>	<b>130</b>
4.2.1.1	Cycle SPS pour obtenir chaque microstructure.....	130
4.2.1.2	Observations microstructurales .....	134
<b>4.2.2</b>	<b>Caractérisation structurale par DRX</b>	<b>140</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Composition par faisceaux d'ions</b>	<b>141</b>
	<b>Références Chapitre IV .....</b>	<b>145</b>

## 4.1 Etude des conditions de frittage

### 4.1.1 Comparaison des frittages SPS /HP

L'obtention de céramiques de TiC par frittage SPS à partir de poudres micrométriques de carbure de titane a été présentée par Cheng *et al.* sans additifs [Cheng.a)] ou avec additifs de carbure de tungstène [Cheng.b)]. Des matériaux composites ont également été obtenus par frittage de mélanges de poudres microniques TiC-SiC [Chen] [Cabrero]. D'autres études se sont focalisées sur l'utilisation de la technique de frittage HP pour la réalisation de composites TiC-TiN à partir d'un mélange de poudres microniques [Cardinal] [Russias] ou de composites SiC-TiC [Hendo].

Très peu d'études [Chaïm.b)] se sont intéressées au frittage de nanopoudres de TiC et, à notre connaissance, aucune à la comparaison des frittages SPS et HP à partir de ces nanopoudres. Ce thème fera l'objet de cette première sous-partie.

La poudre utilisée pour ces expériences de frittage est la poudre Nano-3 brute (taille moyenne de particules de 40 nm et surface spécifique de 40 m<sup>2</sup>/g (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA)) sans dispersion préalable. En effet, même si cette poudre présente un état d'agglomération important (la présence d'agrégats impacte fortement sa capacité à se disperser, cf. chap. III), nous avons besoin d'une quantité importante de poudre pour réaliser l'ensemble de nos essais de frittage et ensuite préparer suffisamment d'échantillons pour la dernière partie de l'étude qui porte sur le comportement sous irradiation de ces frittés. Dans ces conditions, seul le lot Nano-3 de 1kg peut nous permettre d'atteindre nos objectifs.

Deux méthodes de frittage distinctes, décrites dans le chapitre II, ont été utilisées au cours de cette étude. Il s'agit des frittages SPS et HP. Pour chaque expérience SPS et HP, une masse de 4g de poudre Nano-3 de TiC est introduite dans une matrice en graphite de diamètre 20mm. Cette matrice contient du Papyex® sur la paroi interne et entre la poudre et les pistons afin d'assurer un bon contact électrique par SPS et de protéger la matrice au cours du frittage par SPS et HP. Une pré-compaction à froid est réalisée préalablement au frittage sur une presse hydraulique à une pression de 80 MPa. Cette compaction permet de rompre quelques agglomérats (liaisons faibles de type van der Waals) et d'améliorer la densité du cru de départ. De plus, la faible masse de poudre introduite dans la matrice limitera les effets de gradients de pression verticaux et permettra ainsi de garder une certaine homogénéité de densification au cours du frittage.

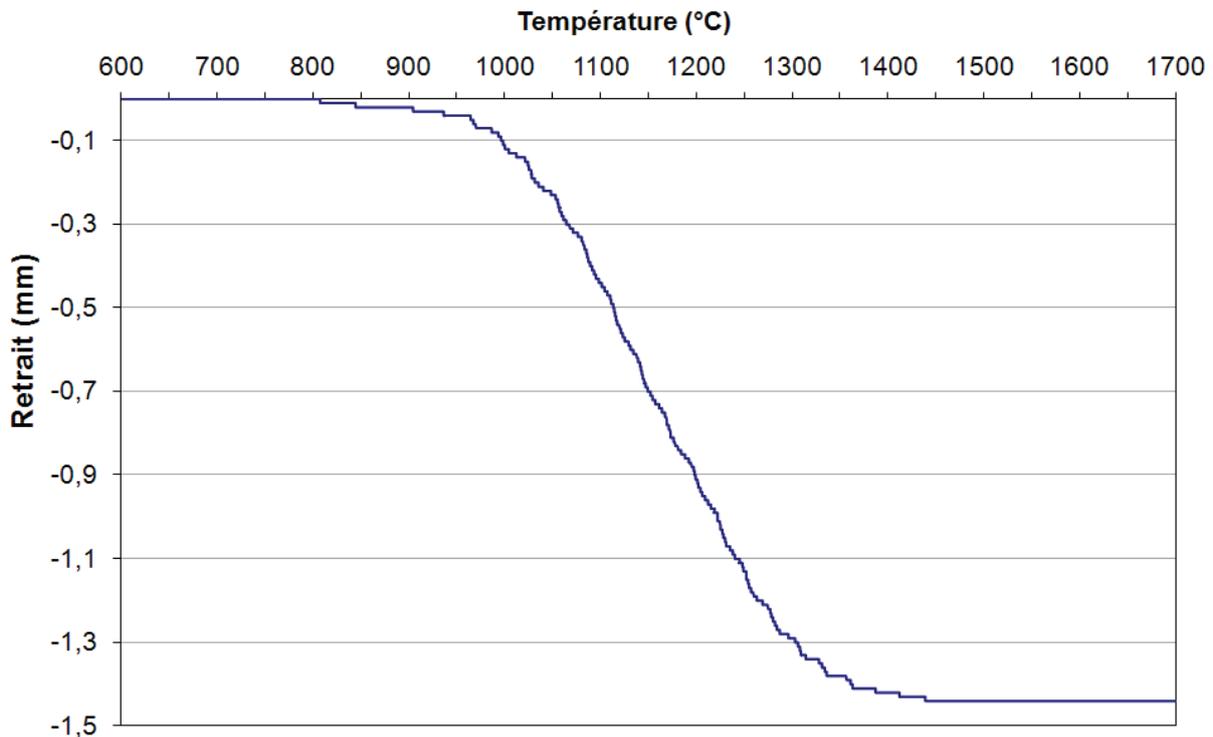
Par SPS, la température est contrôlée au cours du frittage par une visée pyrométrique radiale située à 3mm de l'échantillon. La mesure de la température par le pyromètre débute vers 450°C. Par HP la température de frittage est mesurée par l'intermédiaire de thermocouples.

Le déplacement du piston est également enregistré par SPS et par HP au cours du frittage ce qui permet d'estimer le retrait de la pastille en fonction de la température.

#### 4.1.1.1 Effet de la température de frittage sur la densification du TiC

Un premier essai par SPS a été réalisé avec une vitesse de montée en température de 5°C/min jusqu'à une température finale de frittage ( $T_f$ ) de 1700°C à une pression de 80 MPa (pression maximale) constante au cours du frittage. L'application d'une pression uni-axiale élevée au cours du frittage SPS, permet de limiter le grossissement de grains inhérent à l'effet de la température [Chaïm.a)] [Munir].

Le but de cette expérience est d'étudier le comportement de cette poudre au frittage en observant l'évolution du retrait en fonction de la température (cf. figure IV.1). Lorsque les 1700°C sont atteints, la pression est enlevée et le chauffage est coupé permettant un refroidissement naturel rapide.



**Figure IV.1: Evolution du retrait en fonction de la température de frittage par SPS.**

On observe d'après la figure IV.1 que le retrait de la pastille débute autour de 800°C et que celui-ci atteint un palier autour de 1475°C. On va donc choisir par SPS de monter en température en 20°C/min jusqu'à 800°C, étant donné que le retrait n'évolue pas, puis en 5°C/min de 800°C jusqu'à la température finale de frittage que l'on optimisera. Pour évaluer le facteur température,  $T_f$  va varier de 1475°C à 2075°C tous les 100°C et la pression uni-axiale appliquée entre les pistons au cours du frittage va rester constante et valoir 80 MPa (cf. figure IV.2).

Au cours du frittage par SPS différentes étapes vont se succéder. La première étape du frittage, à basse température, se caractérise par la formation de ponts entre les particules ('neck growth') créant ainsi les joints de grains [Coble] [Demirskyi]. Cette première étape ne s'accompagne ni d'un grossissement de grain ni d'un retrait. Concernant notre étude, la première étape du frittage se déroule jusqu'à environ 800°C température à laquelle le retrait débute (cf. figure IV.1).

L'étape intermédiaire du frittage va être celle de la densification, les grains vont adopter une forme de tétradécédres et la porosité ouverte va peu à peu se réduire [Coble].

La dernière étape a lieu lorsque la porosité est fermée (vers 95% de densité), elle se caractérise par la seule présence de porosité aux joints triples [Kumar]. Dans notre étude, le retrait semble atteindre un palier à 1475°C. Cette stabilisation de la densification n'est en fait qu'apparente à cause des phénomènes de dilatation (matrice et échantillon) qui compensent le retrait de l'échantillon. Nous verrons grâce à la figure IV.3 que le retrait continue d'évoluer encore d'environ 2% au-delà de 1475°C.

L'obtention de céramiques de TiC pleinement densifiées et déformables plastiquement nécessite l'application de températures supérieures à 1800°C par frittage [Chaim.b)]. Ainsi, une étude menée par Endo *et al.* [Endo] utilise une température de frittage élevée, égale à 2150°C, pour élaborer par HP des composites SiC-TiC à partir d'un mélange de poudres microniques. La température de frittage utilisée par HP au cours de notre étude sera aussi très proche de celle d'Endo *et al.* [Endo].

L'expérience HP de comparaison, a été réalisée dans les mêmes conditions que par SPS, avec une pré-compaction de la nanopoudre à froid à 80 MPa préalable au frittage, une montée en température en 20°C/min jusqu'à 800°C et en 5°C/min de 800°C à 2100°C. La pression au cours de l'expérience est constante et égale à 80 MPa. Enfin de palier à haute température la pression est enlevée et le chauffage est coupé permettant un refroidissement naturel rapide.

La figure IV.2 représente les cycles SPS et HP en température et en pression en fonction du temps.

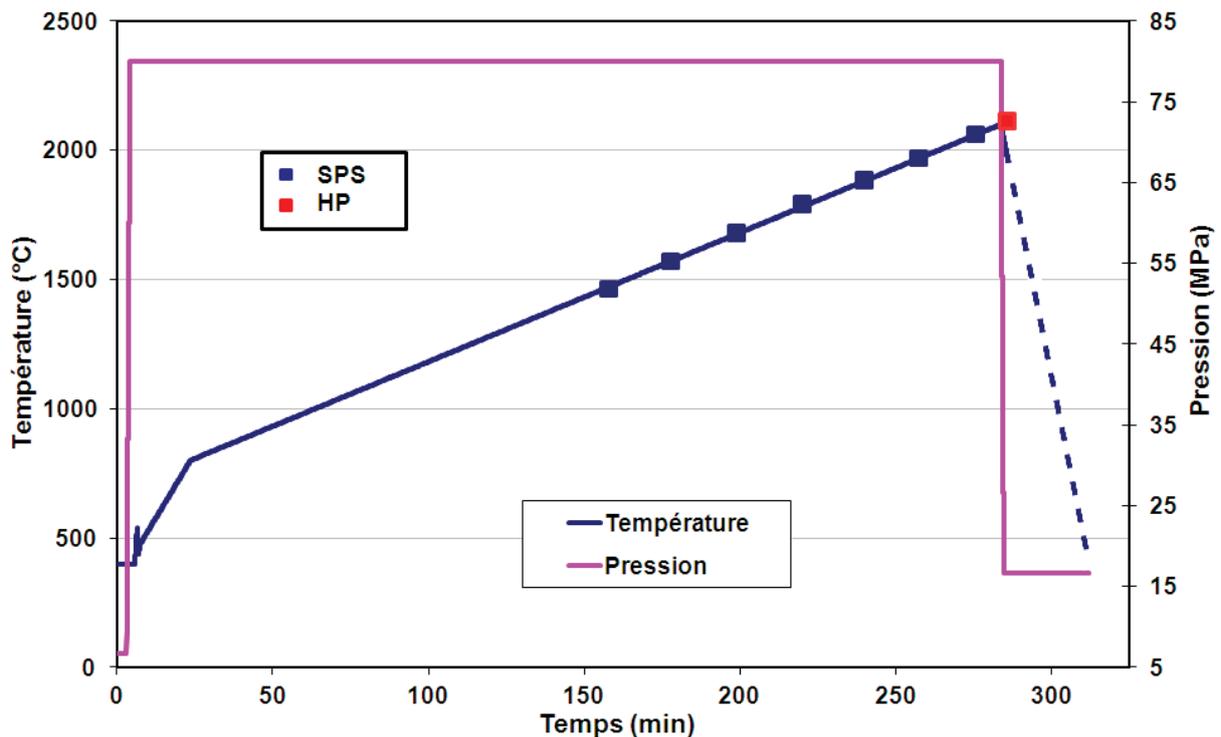


Figure IV.2: Cycles SPS et HP en température et en pression en fonction du temps, les symboles indiquent les températures  $T_f$  de préparation des différents échantillons.

Après ces différentes expériences par SPS et HP, la densité relative de chaque pastille a été mesurée par la méthode d'Archimède (densité théorique du TiC = 4,93). Les résultats de ces mesures de densité sont reportés dans la figure IV.3 qui représente l'évolution de la densité relative en fonction de la température finale de frittage. La densité relative augmente avec la température pour les expériences SPS (malgré un retrait qui paraissait stable en figure IV.1). Pour ce qui est de l'expérience HP, la densité relative obtenue après un frittage à 2100°C est plutôt basse (94,6%±0,5%) comparée aux expériences SPS. En effet, la densité obtenue par HP à 2100°C est inférieure à toutes les pastilles SPS pour une température supérieure ou égale à 1575°C. Une première conclusion de cette étude comparée des conditions de frittage est que la technique SPS permet d'améliorer la densification en mettant en œuvre des températures plus basses que par la technique HP. La densité obtenue pour toutes ces expériences SPS et HP est relativement haute et varie de 94±0.5% à 96±0.5%.

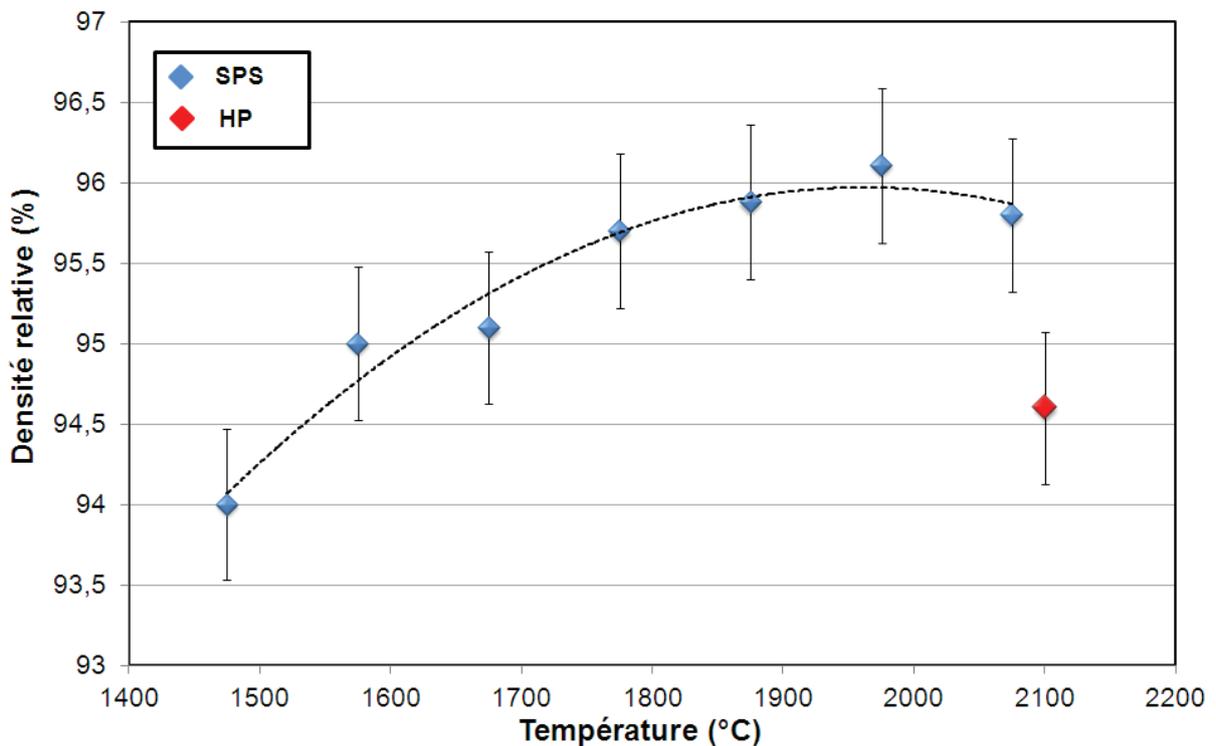
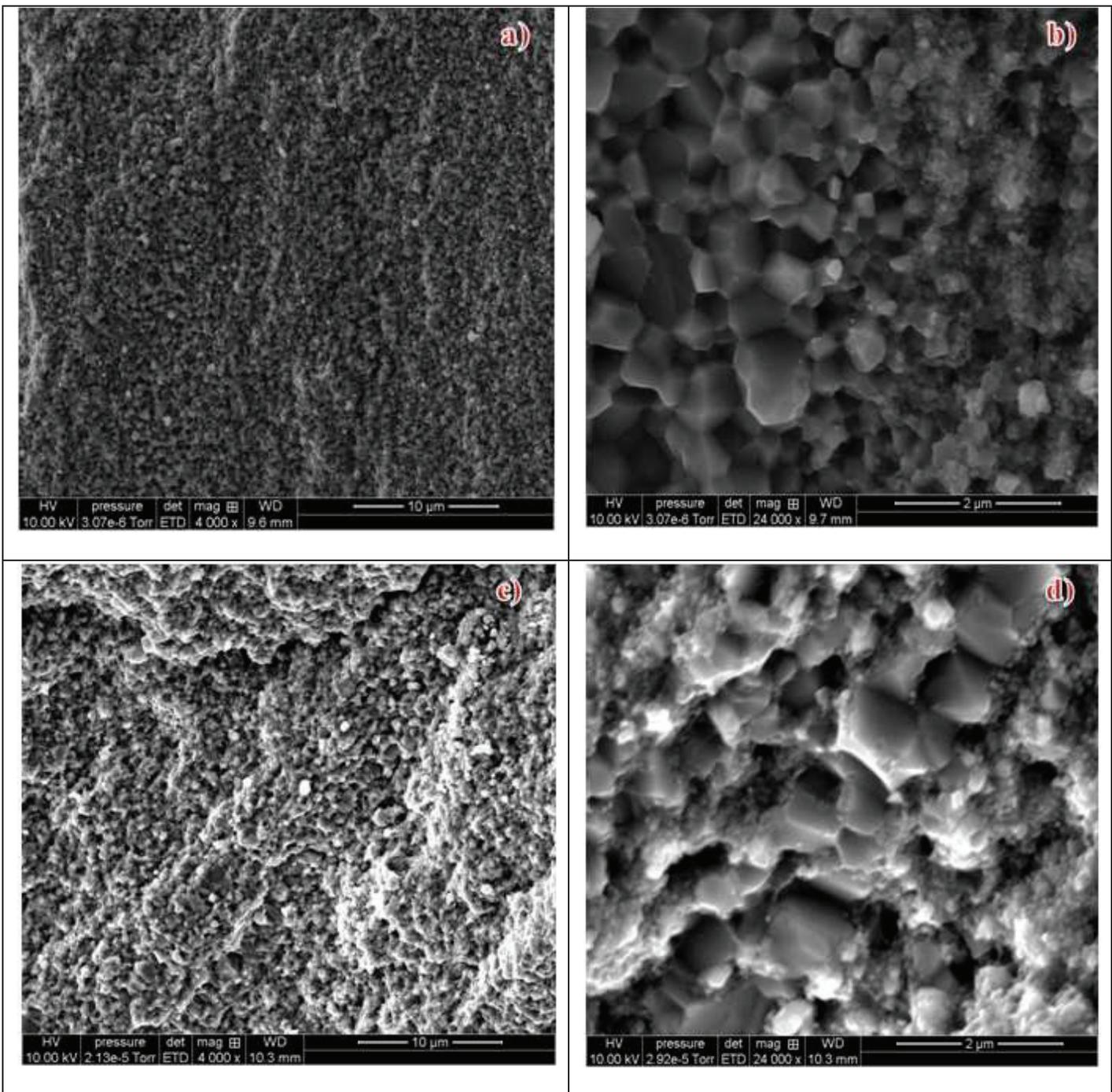


Figure IV.3: Densité relative en fonction de la température de frittage.

#### 4.1.1.2 Caractérisation microstructurale des frittés

##### Microstructures SPS/HP sur faciès de rupture

Les échantillons précédemment préparés par SPS et HP ont été caractérisés par MEB sur faciès de rupture. Les faciès de rupture de l'échantillon préparé par SPS le moins dense ( $94 \pm 0.5\%$  à  $1475^\circ\text{C}$ ) et le plus dense ( $96.1 \pm 0.5\%$  à  $1975^\circ\text{C}$ ) sont représentés dans la figure IV.4.



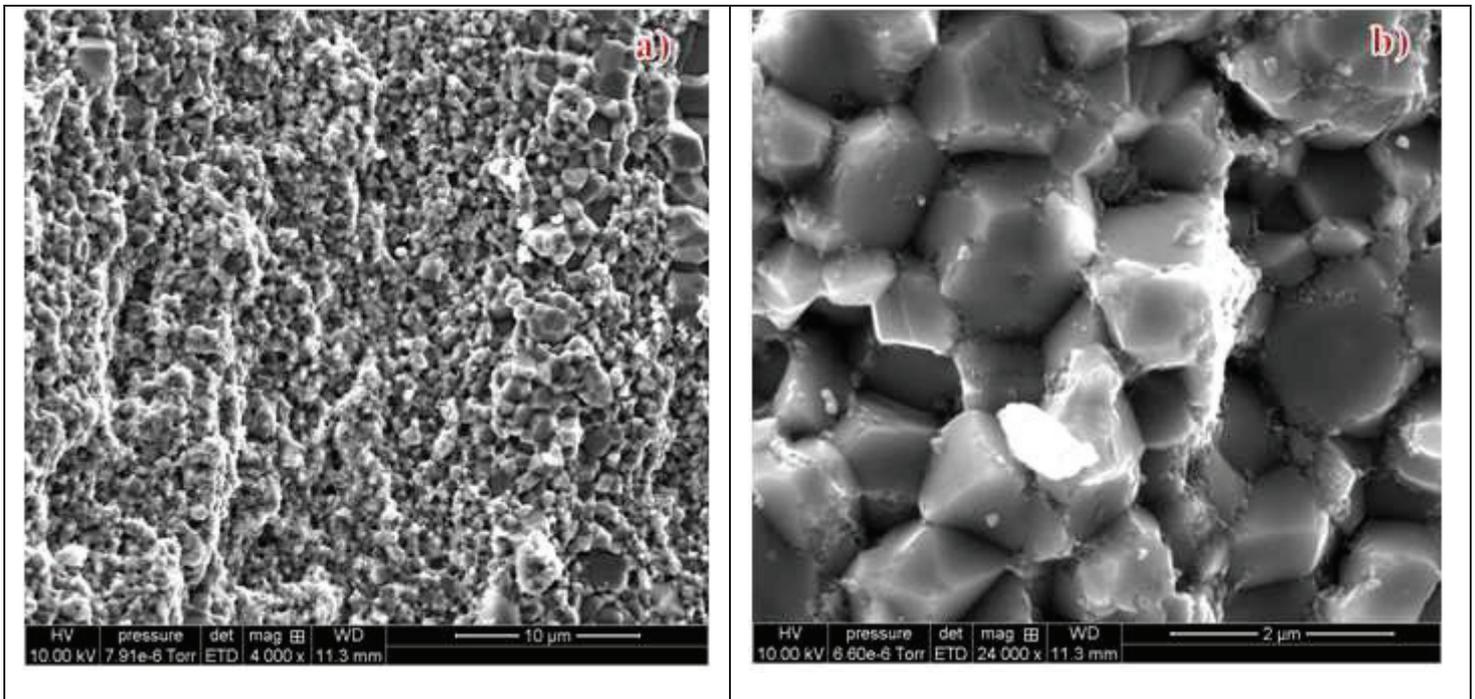
**Figure IV.4: Faciès de rupture de l'échantillon préparé par SPS le moins dense à  $1475^\circ\text{C}$  (94%) a) et b) et le plus dense à  $1975^\circ\text{C}$  (96.1%) c) et d).**

On observe concernant ces deux échantillons SPS (également vrai pour les autres frittages SPS réalisés) que la microstructure présente des inhomogénéités en termes de taille de grains. En effet, que ce soit à 1475°C ou à 1975°C, la microstructure présente des gros grains ayant subi un frittage accompagné d'un grossissement de grains et d'autres grains beaucoup plus petits.

Le diamètre moyen des gros grains est de  $0,47 \pm 0,16 \mu\text{m}$  pour la synthèse SPS à 1475°C et de  $0,83 \pm 0,18 \mu\text{m}$  pour la synthèse SPS à 1975°C. Les petites particules de taille nanométrique ( $< 100 \text{ nm}$ ) ont une taille proche de celle annoncée par le fournisseur pour la poudre initiale.

Le même de type de microstructure à été observée sur faciès de rupture par Cabrero *et al.* [Cabrero] sur des composites TiC-SiC frittés par SPS à 1800°C à partir de poudres nanométriques issues du même fournisseur (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA).

Le faciès de rupture de l'échantillon synthétisé par HP à 2100°C de densité  $94,6 \pm 0,5\%$  est représenté dans la figure IV.5.



**Figure IV.5: Faciès de rupture de l'échantillon préparé par HP à 2100°C (94.6%) a) et b).**

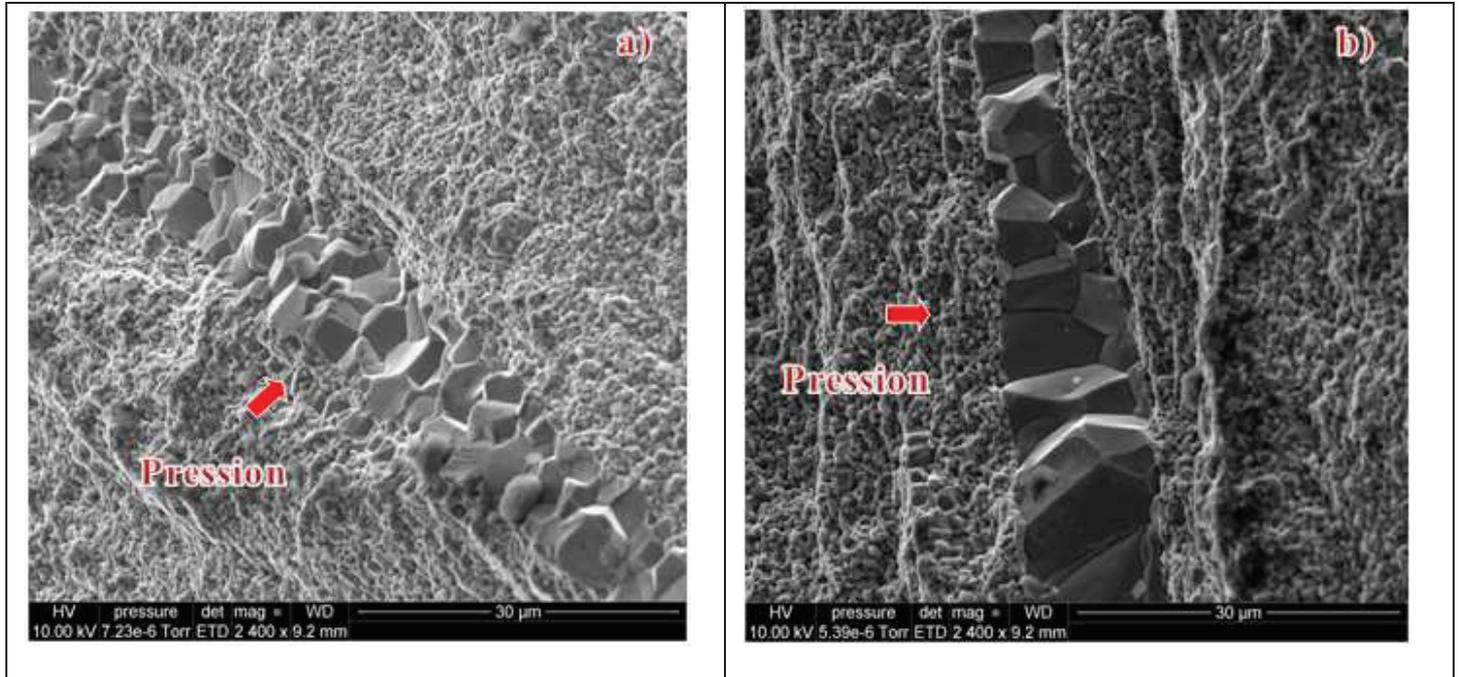
La microstructure de l'échantillon préparé par HP présente, de la même manière que par SPS, des grains qui ont subi un frittage accompagné d'un grossissement de grains important dont le diamètre moyen est de  $1,51 \pm 0,17 \mu\text{m}$ , de même qu'une portion faible de grains situés préférentiellement le long des joints de grains qui ont peu ou pas fritté ( $< 100 \text{ nm}$ ) dont la taille avoisine celle de la poudre initiale.

La croissance granulaire par HP a été plus importante que pour les expériences SPS car le frittage a eu lieu à plus haute température, cependant la densification a été plus faible.

La technique SPS permet donc de limiter le grossissement de grain comparé à la technique HP et d'en améliorer la densification.

**Bandes de croissance anormale de grains**

Certaines zones particulières sont également observées sur les faciès de rupture que ce soit par SPS à 1975°C ou par HP à 2100°C la présence de bandes de croissance granulaire présentées dans la figure IV.6. Ces bandes sont de moins en moins présentes lorsque la température de frittage SPS est plus faible.



**Figure IV.6: Bandes de croissance anormales de grains a) SPS 1975°C et b) HP 2100°C. La flèche rouge indique le sens d'application de la pression.**

Ces bandes de croissance granulaires, de plusieurs dizaines de microns de long (~60 μm), ne sont pas liées à l'application du courant électrique pulsé car celles-ci sont présentes à la fois par SPS et par HP. Le grossissement de ces bandes est défavorisé dans la direction parallèle à l'application de la pression et favorisé perpendiculairement à celle-ci que ce soit par SPS et par HP. La présence de quelques gros grains a été observée par Angerer *et al.* [Angerer] après frittage par SPS de nanopoudres de  $TiC_xN_{1-x}$ . Les grains les plus gros y sont attribués à la présence d'agglomérats dans la poudre de départ. Un contact fort entre les grains d'un gros agrégat doit favoriser la croissance granulaire et la formation d'un gros grain à la place de l'agrégat initial. Ces gros grains pouvant être ensuite à l'origine de la déstabilisation de la microstructure en poursuivant sa croissance au détriment de ces plus petits voisins.

Cependant, ces bandes de croissance sont très éparses et leurs contribution volumique à la microstructure générale est minime. De plus, leur localisation est principalement concentrée au cœur de l'épaisseur de la pastille sachant que la plupart de nos techniques de caractérisation sondent les premiers micromètres de profondeur. On va donc négliger la contribution de ces bandes de croissance au cours de notre étude.

On va par la suite se focaliser sur la technique de frittage SPS car celle-ci permet de d'obtenir de meilleures densités avec un grossissement de grains moindre. La microstructure la plus dense ( $96.1 \pm 0.5\%$ ) a été obtenue à 1975°C par SPS. Cette microstructure va faire l'objet d'une optimisation de sa densité en faisant varier différents paramètres du SPS.

## 4.1.2 Optimisation de la densité des frittés par SPS

Au cours de cette étude, différents paramètres du SPS vont être optimisés afin de pouvoir contrôler la taille des grains obtenue après frittage. La difficulté émerge de la compétition entre les mécanismes de densification et de grossissement de grains.

L'une des stratégies les plus souvent évoquées pour éviter le grossissement de grains au cours du frittage est celle de l'ajout d'une phase secondaire insoluble afin de limiter la mobilité des joints de grains [Maglia]. Cette méthode a fait ses preuves sur des poudres micrométriques mais s'avère plus complexe sur des nanopoudres pour avoir une distribution homogène. Dans notre cas, nous souhaitons garder le TiC pur et ainsi éviter des interactions possibles au cours des irradiations et analyses avec un ajout de phase secondaire.

L'autre méthode bien souvent utilisée est une méthode empirique liée au contrôle des cycles de frittage en température et en pression. Avec le paramètre pression qui permet entre autres d'améliorer la densification, d'induire un réarrangement des nanoparticules et de réduire la taille des pores [Chaim.c) [Maglia]. Cette dernière méthode sera employée afin de contrôler la microstructure et fera l'objet de la partie suivante.

### 4.1.2.1 Optimisation des paramètres SPS

Le facteur température est crucial pour contrôler la taille de grain. Le grossissement de grains devient plus important par l'augmentation de la température de frittage avec une diffusion à travers les joints de grains. Sur la figure IV.7 est illustrée la dépendance en température de la vitesse de densification et de la vitesse de croissance des grains pour un matériau dont l'énergie d'activation de densification est supérieure à l'énergie d'activation de grossissement de grain.

Il est montré que grâce à une vitesse de montée rapide en se plaçant à haute température on favorise la vitesse de densification par rapport à la vitesse de grossissement des grains. Ce paramètre de vitesse de montée en température sera donc testé ci-après.

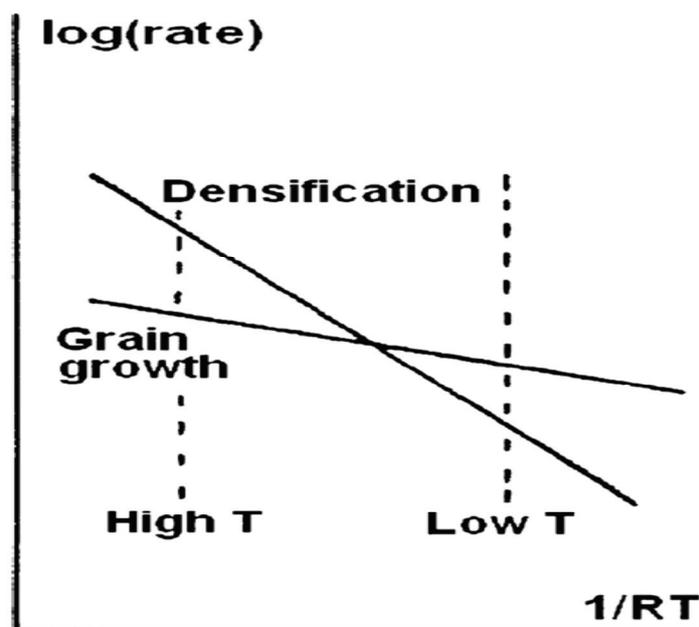


Figure IV.7: Dépendance en température de la vitesse de densification et de la vitesse de croissance des grains pour un matériau dont l'énergie d'activation de densification est supérieure à l'énergie d'activation de grossissement de grain [Demuynck].

On va dans cette partie s'intéresser à l'optimisation du cycle SPS afin d'obtenir la meilleure densité possible en partant de l'échantillon fritté à 1975°C ayant eu la meilleure densité de 96.1±0.5%.

En se fixant comme température maximale de frittage 1975°C, différents paramètres du SPS vont être ajustés tels que :

- la pression de pré-compaction avant frittage
- la vitesse de montée en température et la pression appliquée pendant cette montée
- l'utilisation d'un palier de densification et la pression au cours de ce palier

Ces différents paramètres et les différents cycles appliqués sont reportés dans le tableau IV.1 ci-dessous. Le cycle SPS n°1 correspond au cycle initial ayant permis l'obtention d'une densité de 96,1±0.5%. Pour le cycle n°2, l'ajout d'un palier de densification d'une heure par rapport au cycle précédent a pour objectif d'accroître la densité. Le troisième cycle permet d'évaluer l'influence de la vitesse de montée en température en passant de 5°C/min à 50°C/min.

Les cycles n°4 et n°5 ont pour objectif d'étudier l'effet des pressions de pré-compaction, de montée en température et de palier de densification.

Au cours du quatrième cycle, la pression de pré-compaction et la pression au cours de la montée en température sont abaissées à 17 MPa (pression minimale à imposer au cours d'un cycle SPS pour assurer le contact électrique électrode/piston avec la matrice) pour être augmentée à 80 MPa à  $T_f$ .

Finalement, au cours du dernier cycle la pression de pré-compaction est maintenue à 80 MPa et la pression au cours de la montée en température est de 17 MPa pour finalement réappliquer une pression de 80 MPa au cours du palier de densification.

Pour les cycles n°4 et 5, la pression se décompose en deux étapes (« 2-step pressure ») avec l'application d'une basse pression au cours de la montée en température (17 MPa) jusqu'à  $T_f$  ou la pression maximale est appliquée (80 MPa). Les cycles n°1 à 3 se déroulent en une étape (« 1-step pressure »), en effet la pression est constante (80 MPa) de la montée en température jusqu'à la fin du palier de densification. Une étude par Wang *et al.* [Wang] a démontré que l'application d'une pression en deux étapes (20 MPa jusqu'à 1350°C puis 80MPa au cours du palier de densification sur  $Al_2O_3$ ) permet de réduire la taille de grain, d'améliorer l'homogénéité de taille de grains et d'accroître la densité de la céramique.

Cycle SPS n°	Pression de pré-compaction	Vitesse de montée en T° et pression	Palier de densification et pression
1	80 MPa	5°C/min à 80 MPa	-----
2	80 MPa	5°C/min à 80 MPa	1h à 80MPa
3	80 MPa	50°C/min à 80 MPa	1h à 80MPa
4	17 MPa	5°C/min à 17 MPa	1h à 80 MPa
5	80 MPa	5°C/min à 17 MPa	1h à 80 MPa

Tableau IV.1: Influence de différents paramètres au cours du cycle SPS à 1975°C.

Le graphique de la figure IV.8 représente l'évolution de la densité relative en fonction du cycle SPS appliqué. Ces derniers sont détaillés dans le tableau IV.1 ci-dessus.

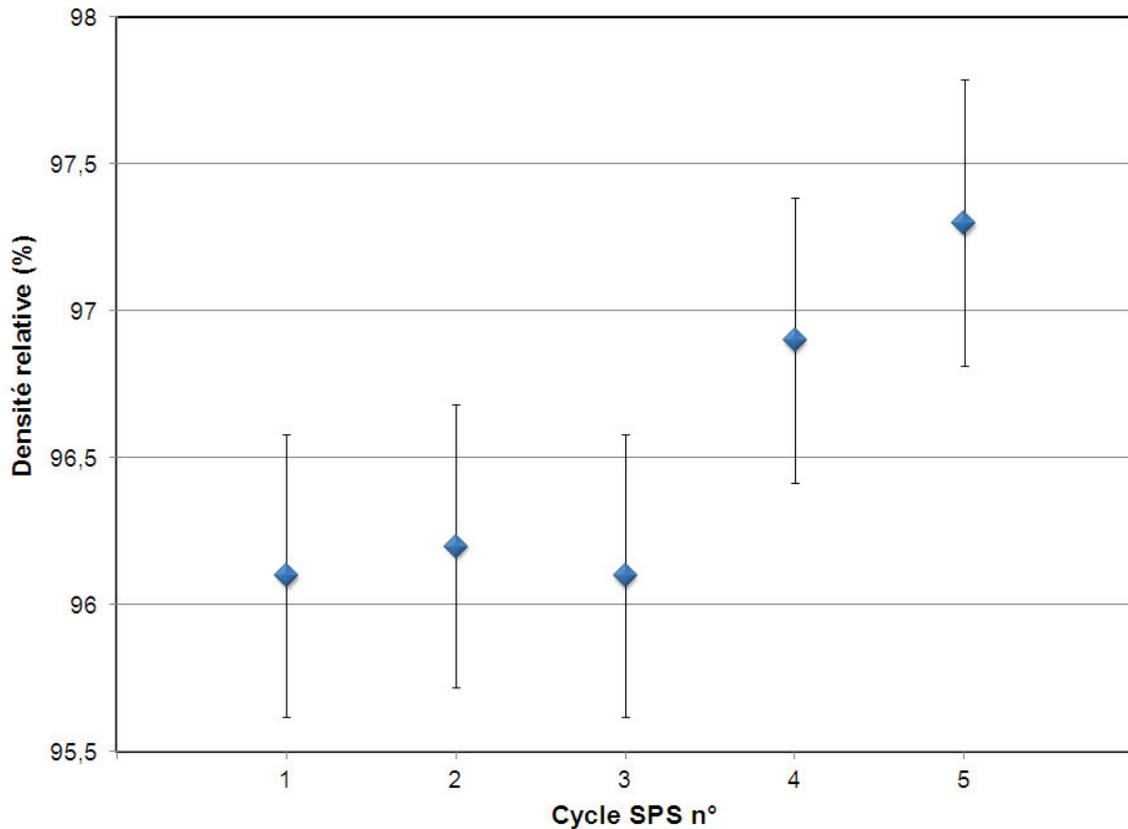


Figure IV.8: Evolution de la densité relative en fonction du cycle SPS.

#### Effet d'un palier de densification (cycle n°2)

Pour le cycle n°2, l'ajout d'un palier de densification d'une heure n'entraîne pas une augmentation de densité par rapport au premier cycle. La densité augmentant de façon négligeable de  $96,1 \pm 0,5\%$  à  $96,2 \pm 0,5\%$ .

#### Effet de la vitesse de montée en température (cycle n°3)

L'utilisation d'un cycle avec une vitesse de montée de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  n'a pas amélioré la densité mais on observe cependant une plus forte hétérogénéité de la microstructure avec une plus forte présence de bandes de croissance granulaire. De plus il a été démontré par Kim *et al.* [Kim] sur de l'alumine, que le taux de porosité a tendance à s'accroître avec une vitesse de montée rapide.

La vitesse de montée rapide en se plaçant à haute température pour favoriser la vitesse de densification par rapport à la vitesse de grossissement des grains n'a donc pas été efficace (cf. figure IV.7). On va donc par la suite garder une pente de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### Effet des pressions lors de la pré-compaction et de la montée en température (cycle n°4)

Au cours du quatrième cycle, la pression de pré-compaction et la pression au cours de la montée en température sont abaissées à 17 MPa, alors que la pression au cours du palier à

1975°C reste à 80 MPa. Ce cycle permet une augmentation de densité qui s'élève à  $96,9 \pm 0,5\%$ . En effet, c'est au cours de la montée en température lente (5°C/min) que la densification a lieu principalement par les mécanismes de diffusion aux joints de grains [Coble] [Langer]. Une forte pression appliquée au cours du frittage peut dans certains cas améliorer la densification, cependant si cette pression est hétérogène (présence de gradient de pression entre les bords en surface de l'échantillon et le cœur de l'échantillon) un frittage différentiel se produira induisant des hétérogénéités microstructurales et de densités qui gêneront d'autant la densification.

L'application d'une pression en 2-étapes, à basse pression au cours de la montée en température et haute pression au cours du palier, a permis d'accroître la densité comme prévu par Wang *et al.* [Wang].

### Cycle optimisé (cycle n°5)

Le dernier cycle n°5, à la différence du cycle 4, est composé d'une pré-compaction à 80 MPa (contrainte maximale supportée par la matrice) au lieu de 17 MPa. La plus forte pression de pré-compaction permet de partir d'une poudre la plus tassée possible dont les particules de TiC sont réarrangées par l'application de la pression. De plus, certains agglomérats/agrégats ont plus de probabilité de se rompre avec une pression élevée [Shen]. La plus grande densité à cru permettra également d'améliorer la densification au cours du frittage. Ce cycle n°5 comporte également une pression en 2-étapes avec une montée en température en 5°C/min jusqu'à 1975°C à une pression de 17 MPa afin de réduire les hétérogénéités dues au frittage différentiel et un palier de densification d'une heure à 80 MPa afin de finaliser le frittage [Chaïm.b)]. Ce dernier cycle SPS a permis d'atteindre une densité maximale de  $97,3 \pm 0,5\%$  pour cette température de frittage.

### Discussion sur l'optimisation et les mécanismes de densification par SPS

Une étude de frittage à partir d'une poudre nanométrique de TiC a préalablement été menée par Chaïm *et al.* [Chaïm.b)]. La poudre utilisée au cours de cette étude provient du même fournisseur (NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA) que celle utilisée dans notre étude avec des tailles de cristallites comprises entre 30 et 50 nm (taille voisine des 40 nm de notre étude).

Avant frittage, une masse de 3 ou 5 g est introduite dans une matrice de 20 mm de diamètre (4 g dans notre étude) et est compactée par un pressage isostatique à froid (ou CIP : Cold Isostatic Pressing). Une tentative de CIP a également été réalisée au cours de notre étude avec une pression isostatique de 400 MPa, en remplacement de l'étape de pré-compaction uniaxiale à froid à 80 MPa, aboutissant à un fritté de faible densité  $95,3 \pm 0,5\%$ . La difficulté d'avoir un bon ajustement du diamètre du pré-compact avec la matrice SPS peut expliquer cette faible densité. L'option CIP a donc été abandonnée dans notre cas.

Le cycle de frittage utilisé est un cycle SPS avec une montée en température de 100°C/min de la température ambiante à la température finale de frittage qui évolue entre 1100°C et 1700°C (une expérience tous les 100°C) avec un palier de densification à  $T_f$  de 5 minutes. Au cours du cycle SPS le retrait principal débute autour de 1000°C et la densité relative des frittés obtenus croît d'environ 70% à 98% entre 1100°C et 1700°C avec des tailles de grain variant du nanométrique au submicrométrique.

Dans le cas du frittage de notre poudre, l'emploi d'une vitesse de montée en température élevée n'induit pas d'augmentation de la densité et accentue l'hétérogénéité de la microstructure. On a donc employé une faible vitesse de montée de 5°C/min. Différentes  $T_f$  ont été étudiées de 1475°C à 2075°C tous les 100°C et l'emploi d'un palier de densification d'une heure n'a pas eu d'effet notable sur la densification. Au cours du cycle SPS le retrait débute autour de 800°C et la densité relative obtenue croît de 1475°C à 2075°C avec une densité optimale obtenue à 1975°C.

Les mécanismes de densification des frittés à partir de nanoparticules de TiC sont évoqués par Chaïm *et al.* [Chaïm.b)]. Outre le mécanisme classique de diffusion le long des joints de grain, Chaïm évoque une contribution du mécanisme de glissement des nanoparticules de TiC. La densité surfacique élevée des nanopoudres permet un glissement important des nanoparticules. Pour des considérations de minimisation de l'énergie interne du système, seulement quelques nanoparticules glisseront simultanément principalement sous forme de clusters de nanoparticules et formeront des paquets de particules compactes. L'hypothèse d'une densification par déformation plastique des nanoparticules est généralement éliminée par l'absence de dislocations dans les grains nano du matériau fritté. Cependant, la contribution d'une certaine plasticité des grains pour aider à la densification ne peut être totalement exclue car cette plasticité a déjà été observée par Calvié *et al.* [Calvié] sur des nanoparticules d'alumine de transition.

Au cours de la dernière étape du frittage, lorsque la porosité est fermée (vers 95% de densité), la porosité aux joints triples ne peut être annihilée ni par déformation plastique ni par glissement. La présence de nanopores aux joints triples peut donner lieu à une stabilisation possible de la taille de grains au cours du frittage SPS empêchant le grossissement de grains [Marder] mais stoppant aussi la densification. L'hétérogénéité de nos microstructures montre que dans les zones avec les grains nanométriques le grossissement a été bloqué grâce au rôle des nano porosités freinant la mobilité des joints de grains (« pore drag »).

#### 4.1.2.2 Densification post-SPS par HIP

Pour améliorer la densité des frittés TiC, un quart de la pastille SPS (frittage optimisé correspondant au cycle SPS n°5 du tableau IV.1) a été utilisé dans une technique post-frittage : le HIP. L'enchaînement SPS/HIP [Bakshi] est une combinaison prometteuse car elle permet dans certains cas d'aboutir à une densification complète des céramiques dans des délais de frittage courts.

Le matériau subissant le post-frittage par HIP doit posséder une densité supérieure à 95% pour laquelle on va considérer que la porosité est fermée et que le gaz inerte n'y entrera pas.

L'échantillon obtenu par le cycle n°5 possède une densité de  $97,3 \pm 0,5\%$  et ne présente pas de porosité ouverte d'après la mesure de densité par imprégnation sous vide et valide donc les critères d'un post-frittage. La pastille a donc été placée dans l'enceinte du HIP pendant 2h à la même température que celle du frittage à savoir  $1975^\circ\text{C}$  avec une montée en température en  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  et sous une pression isostatique de 180 MPa en Ar.

Après HIP la densité de la pastille SPS passe, de manière surprenante, de  $97,3 \pm 0,5\%$  à  $91,6 \pm 0,5\%$ . On observe donc une perte de densité post-HIP.

Afin de tenter de comprendre cette perte de densité en lien avec la microstructure, l'échantillon va subir un polissage mécano-chimique suivi d'un recuit de guérison sous un vide secondaire afin d'en observer l'état de surface. La figure IV.9 ci-dessous présente la microstructure obtenue par MEB de l'échantillon post-HIP.

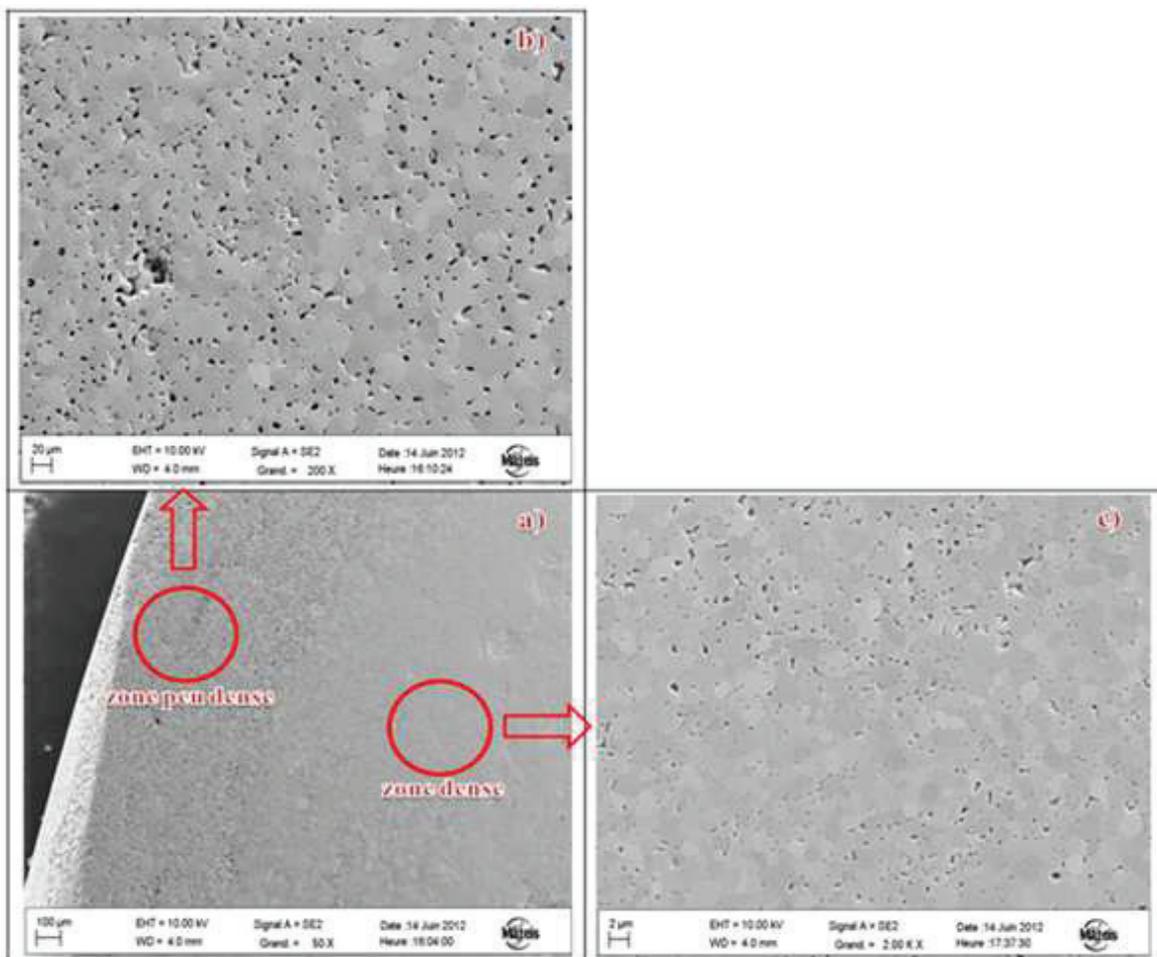


Figure IV.9: Surface polie de l'échantillon obtenu par le cycle SPS n°5 + 2H de HIP à  $1975^\circ\text{C}$  sous une pression isostatique en Ar a) vue d'ensemble, b) zone peu dense et c) zone dense.

On observe sur toute la périphérie de la pastille (bord gauche de la pastille (figure IV.9 a)) une zone ayant subi un fort grossissement de grains. Dans cette zone, la microstructure présente des grains dont le diamètre avoisine les 20  $\mu\text{m}$  et des porosités intergranulaires d'environ 5  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf. figure IV.9 b)). Cette forte porosité dans cette zone a donné la baisse de densité globale de la pastille. Le grossissement rapide des grains est dit contrôlé par les joints de grains. En effet, ce grossissement est possible grâce à la mobilité importante des joints de grains dans les conditions de frittage, il s'est déroulé avec la même mobilité des pores qui sont restés attachés aux joints de grains et ont coalescés aux joints triples.

Une dédensification, que l'on peut démontrer, s'est produite lors de la coalescence des pores. On peut l'exprimer grâce à la loi de Laplace appliquée au cas particulier d'un pore sphérique de rayon  $r$ . La pression à l'intérieur du pore est donnée par la relation suivante:

$$P = \frac{2\gamma_{sv}}{r}$$

Avec  $\gamma_{sv}$  l'énergie d'interface solide-vapeur et  $r$  le rayon du pore.

On en déduit à partir de l'équation des gaz parfaits :  $PV = nRT$  que :

$$n = \frac{2\gamma_{sv}V}{rRT}$$

Connaissant  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  et  $S = 4\pi r^2$  les volumes et surfaces des pores sphériques on peut exprimer :

$$n = \frac{2\gamma_{sv}}{rRT} \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} V^{2/3}$$

Ainsi, lors de la coalescence de deux pores contenant  $n_1$  et  $n_2$  moles de gaz, on obtient un nouveau pore sphérique contenant:

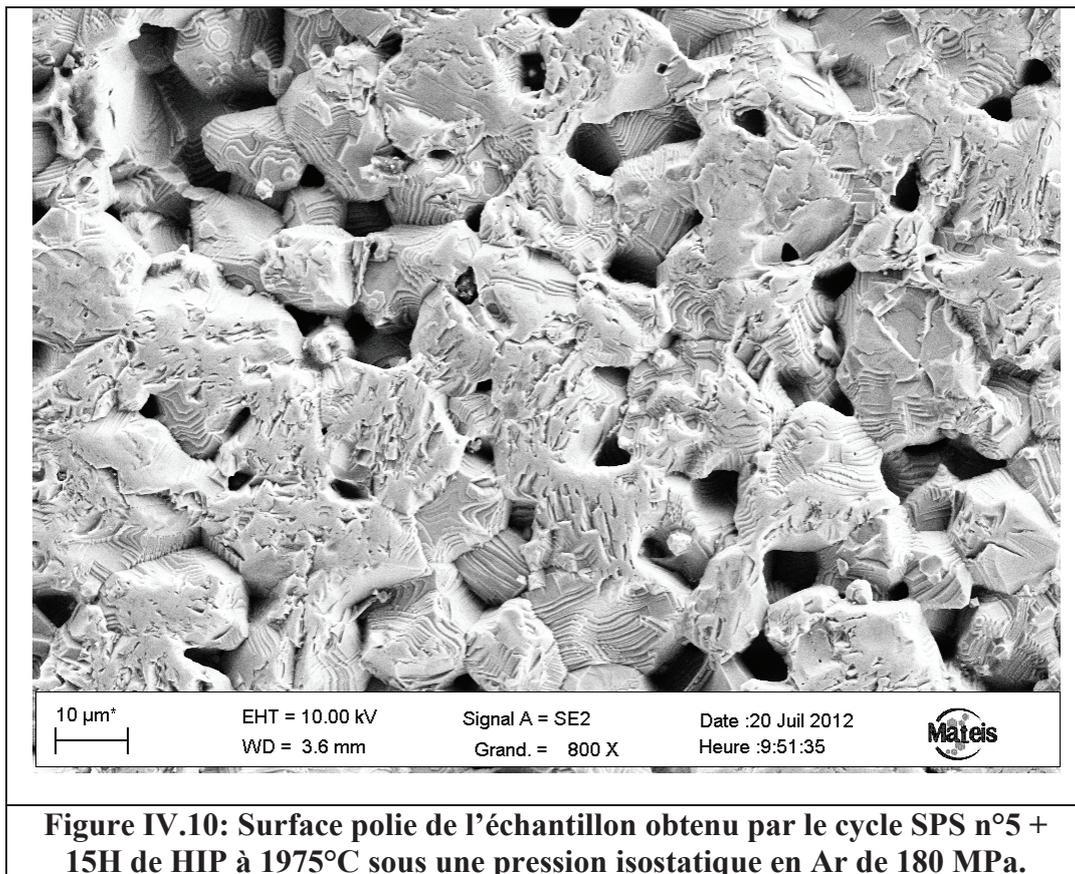
$$n_3 = n_1 + n_2 \text{ possédant une surface } S_3 = S_1 + S_2 \text{ et un volume } V_3^{2/3} = V_1^{2/3} + V_2^{2/3}$$

C'est-à-dire  $V_3 > V_1 + V_2$ . Le calcul nous donne une augmentation du *taux de porosité initialement présent* de 41.4% pour la coalescence de 2 pores, nécessitant un apport de lacunes. La coalescence de deux nouveaux pores ayant déjà subi une première coalescence va ensuite aboutir une augmentation du *taux de porosité initialement présent* de 100% et ainsi de suite. Cette démonstration souligne la forte dédensification induite dans cette microstructure périphérique, par le mécanisme de coalescence de pores qui devient le mécanisme prépondérant par rapport aux mécanismes densifiants.

La présence de porosité ouverte résiduelle, malgré la très bonne densité du matériau de 97.3%, pourrait expliquer la dédensification observée s'initiant en périphérie de l'échantillon.

En revanche lorsque l'on s'écarte du bord vers le centre de la pastille et que l'on zoome sur cette microstructure (figure IV.9 c)), on observe une zone dense avec très peu de porosités et une taille de grain avoisinant les 2  $\mu\text{m}$ .

Un autre cycle HIP de 15H a également été effectué à 1975°C et a abouti de la même manière à une dédensification importante. Ainsi, le fritté passe d'une densité  $97,3\pm 0,5\%$  après frittage SPS à une densité de  $88\pm 0,5\%$ . La microstructure complexe et globalement homogène sur toute la pastille, représentée dans la figure IV.10, présente des grains d'environ 20  $\mu\text{m}$  de diamètre (équivalent au 1<sup>er</sup> essai HIP) avec une plus forte porosité intergranulaire. La surface des grains, caractérisée par de nombreuses marches cristallographiques, montre un comportement du système pour minimiser son énergie de surface en présentant des plans cristallographiques avec des énergies d'interface solide/gaz plus faibles. Cette microstructure est la conséquence d'une diffusion de surface importante, et montre également la contribution possible de la phase gaz dans la décomposition du TiC par la présence de nombreuses petites zones poreuses en surface des grains.



L'option HIP ne va pas nous satisfaire car elle introduit, dans le cas de nos conditions expérimentales, un grossissement de grain important et une dédensification importante du matériau. Les raisons avancées pour cette dédensification sont le grossissement de grain accompagné d'une coalescence des pores ainsi que la possibilité d'une porosité ouverte résiduelle malgré la forte densité mesurée.

## **4.2 Préparation et caractérisation des trois microstructures TiC types**

### **4.2.1 Conditions de préparation par SPS et observations microstructurales**

On veut, dans cette sous partie, obtenir 3 microstructures différentes à savoir la microstructure à taille de grains largement sub-micronique (appelée microstructure ‘nano’ dans la suite du manuscrit), la microstructure qui sera appelée ‘micro’ par la suite et qui présente des grains de quelques microns, et enfin une microstructure avec des grains de plusieurs dizaines de microns (appelée microstructure ‘macro’ par commodité et pour bien la distinguer des deux autres par la suite).

L’obtention de ces 3 microstructures a pour objectif d’évaluer le paramètre ‘taille de grain’ sous plusieurs aspects, à savoir la résistance à l’irradiation en température ou encore l’oxydation.

Pour obtenir ces 3 microstructures, nous allons nous appuyer sur l’étude d’optimisation des conditions du frittage SPS présentée précédemment en faisant varier le paramètre température ainsi que la durée du palier de densification au cours du frittage.

Le but étant d’obtenir ces 3 microstructures types avec la granulométrie voulue et avec une densité satisfaisante.

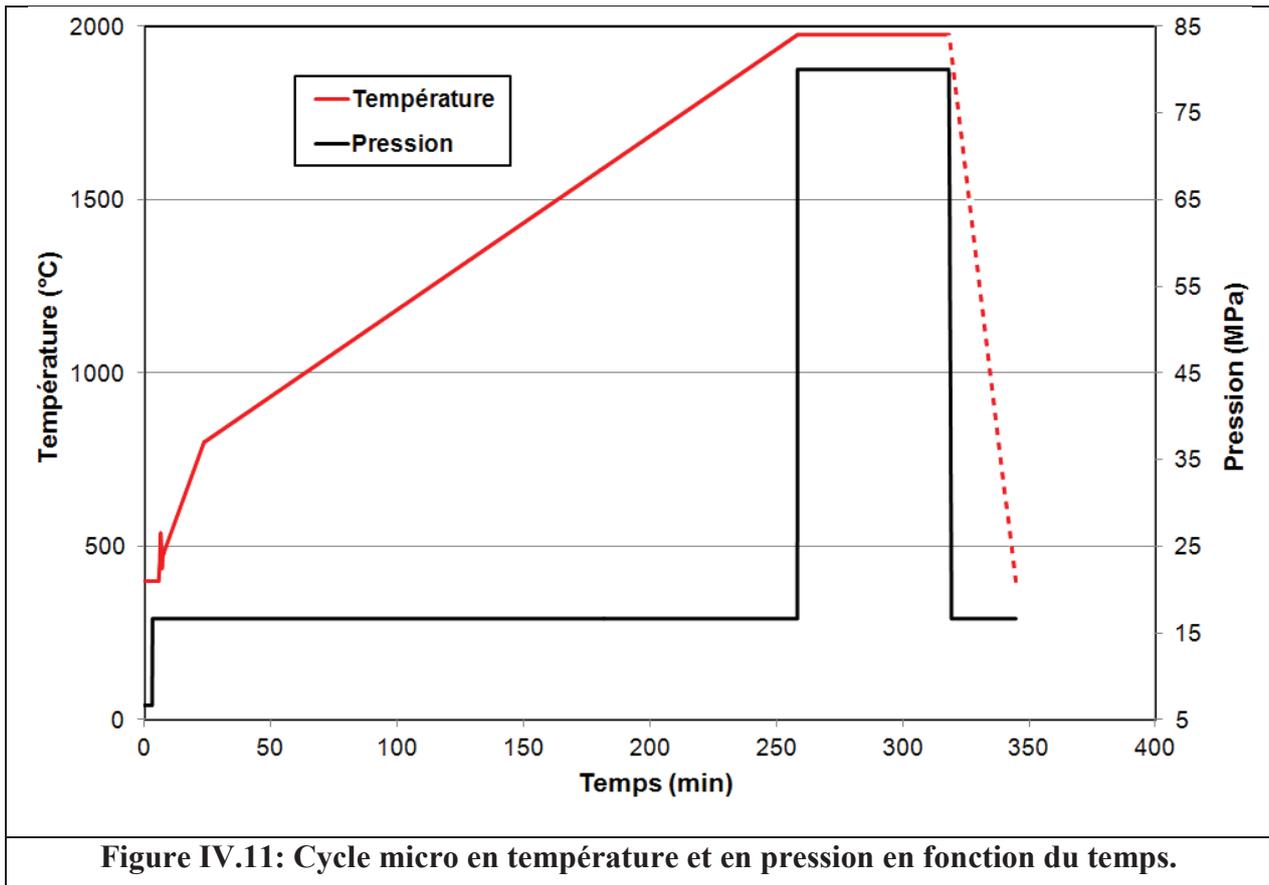
#### **4.2.1.1 Cycle SPS pour obtenir chaque microstructure**

##### **a) Cycle SPS pour l’échantillon micro**

Le cycle pour obtenir la microstructure micro est directement issu de l’étude de l’optimisation des paramètres de frittage SPS de la partie précédente. Il s’agit du cycle n°5 du tableau IV.1 dont le profil est présenté en figure IV.11, la densité de cet échantillon micro obtenu à 1975°C est de  $97,3 \pm 0,5\%$ .

Ce cycle se caractérise par une pré-compaction à froid de 80 MPa, une montée en température en 20°C/min de l’ambiante à 800°C et en 5°C/min de 800°C à 1975°C avec une pression de 17 MPa. Ce cycle se termine par l’application d’un palier de densification d’une heure à 1975°C avec une pression de 80 MPa (cf. tableau IV.2).

En fin de palier à haute température la pression est enlevée et le chauffage est coupé permettant un refroidissement naturel rapide.



Cycle SPS	$T_f$	Pression de pré-compaction	Vitesse de montée en $T^\circ$ et pression	Palier de densification et pression
micro	1975°C	80 MPa	5°C/min à 17 MPa	1h à 80 MPa

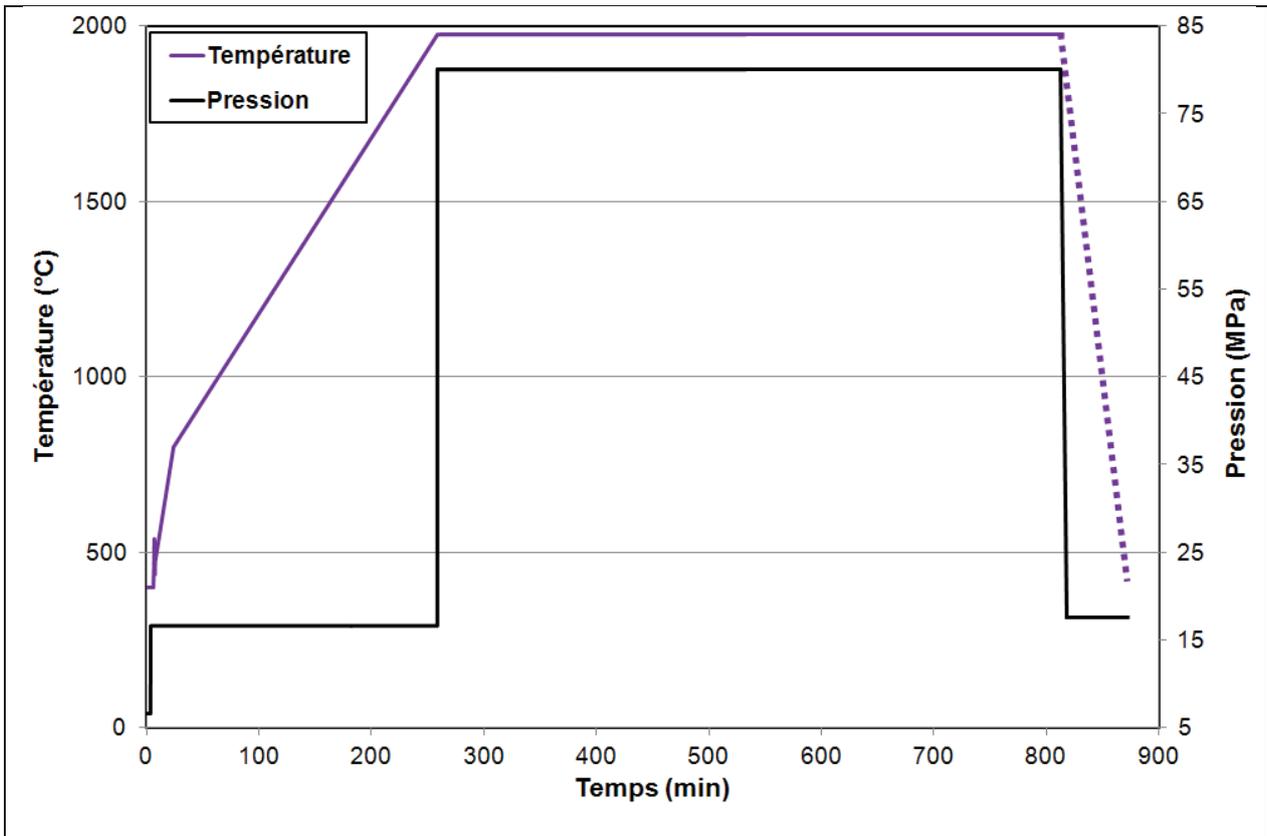
Tableau IV.2: Paramètres du cycle SPS micro (équivalent au cycle n°5 du tableau IV.1).

**b) Cycle SPS pour l'échantillon macro**

Pour obtenir le cycle macro on aura besoin de faire grossir les grains donc d'utiliser une température de frittage élevée et des temps de frittage longs. Le cycle macro est présenté en figure IV.12, il va être similaire au cycle précédent avec cette fois-ci un palier de densification de 10h à 1975°C à une pression de 80 MPa (cf. tableau IV.3).

La densité obtenue par la méthode d'Archimède est de  $95,7 \pm 0,5\%$ . Le grossissement de grain induit par ce palier de densification de 10h a entraîné une perte de densité de  $1,6 \pm 0,5\%$ .

En fin de palier à haute température la pression est enlevée et le chauffage est coupé permettant un refroidissement naturel rapide.



**Figure IV.12: Cycle macro en température et en pression en fonction du temps.**

Cycle SPS	T <sub>f</sub>	Pression de pré-compaction	Vitesse de montée en T° et pression	Palier de densification et pression
macro	1975°C	80 MPa	5°C/min à 17 MPa	10h à 80 MPa

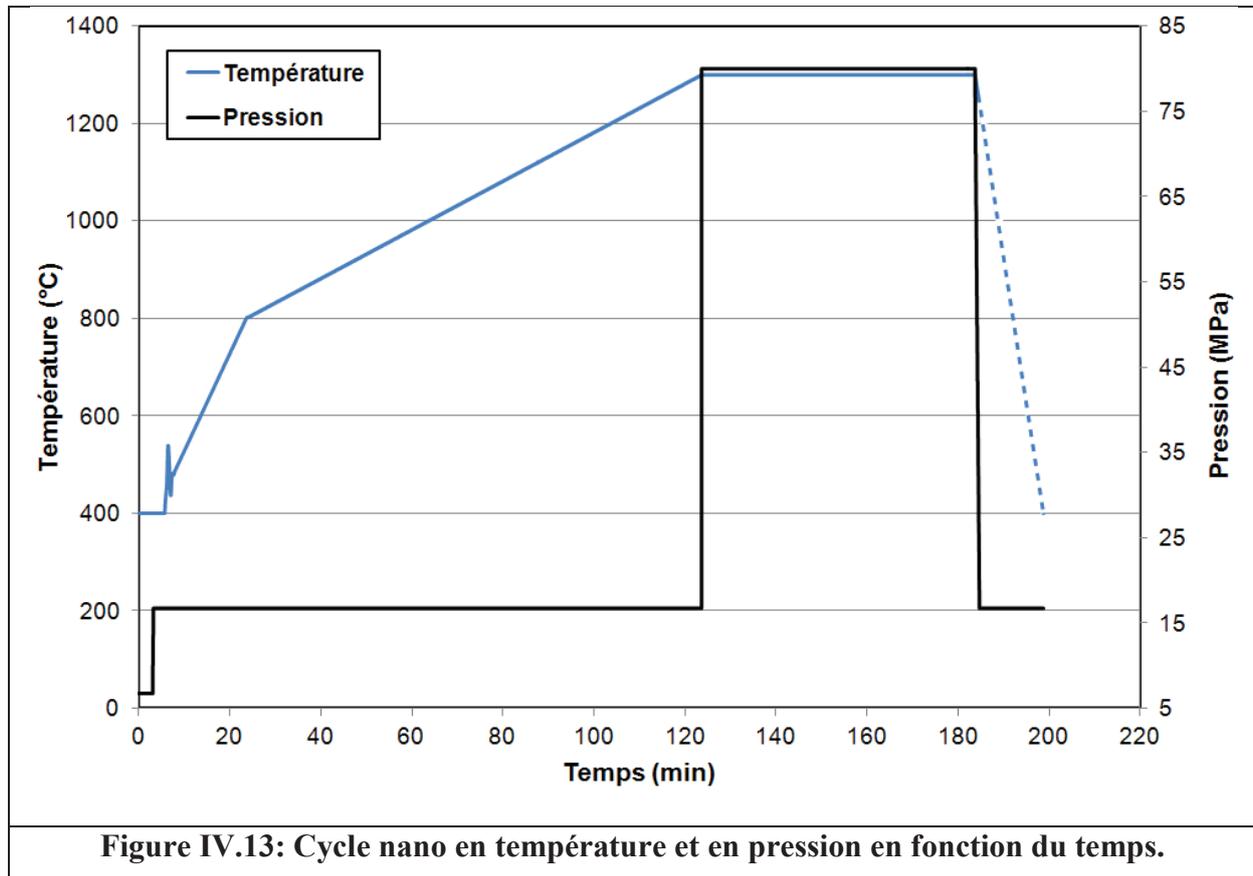
**Tableau IV.3: Paramètres du cycle SPS macro.**

**c) Cycle SPS pour l'échantillon nano**

Pour obtenir le cycle nano, nous avons choisi de privilégier les conditions permettant de limiter le grossissement de grains et avons donc d'utiliser une température de frittage basse et des temps de frittage plutôt courts. La contrepartie est que la densification sera moindre en comparaison des deux autres microstructures. En plus des paramètres de température et de pression du SPS, la densité d'une nanostructure dépend fortement de l'état d'agglomération de la poudre. En effet la présence d'agrégats que l'on ne peut rompre par dispersion (cas de notre étude) influe fortement sur la densité du matériau fritté.

Le cycle nano utilisé est présenté en figure IV.13, avec une température de frittage de 1300°C et un palier de densification d'une heure à cette même température à la pression de 80 MPa (cf. tableau IV.4). A 1300°C sur la figure IV.1, le retrait évolue encore ce qui indique que le frittage n'est pas dans son stade final mais plutôt dans une étape intermédiaire. Ce cycle va permettre de limiter le grossissement de grain afin de conserver une nanostructure mais au détriment de la densification de la céramique. La densité obtenue par la méthode géométrique est de 90%, la méthode d'Archimède n'étant pas fiable pour des matériaux poreux.

En fin de palier à haute température la pression est enlevée et le chauffage est coupé permettant un refroidissement naturel rapide.



Cycle SPS	T <sub>f</sub>	Pression de pré-compaction	Vitesse de montée en T° et pression	Palier de densification et pression
nano	1300°C	80 MPa	5°C/min à 17 MPa	1h à 80 MPa

Tableau IV.4: Paramètres du cycle SPS nano.

#### 4.2.1.2 Observations microstructurales

##### a) Microstructure de l'échantillon micro

On va maintenant s'intéresser à la microstructure de l'échantillon micro ( $97,3 \pm 0,5\%$ ) obtenu au cours du cycle SPS n°5. L'état de surface de l'échantillon fritté va nous intéresser dans la suite de cette étude pour les caractérisation microstructurales, structurale et l'analyse de composition par faisceaux d'ions.

Cet échantillon a subi un polissage mécano-chimique au moyen d'une polisseuse automatique. Des suspensions diamantées polycristallines (granulométries  $9 \mu\text{m}$  et  $3 \mu\text{m}$ ) ainsi que de la silice colloïdale (granulométrie  $0,03 \mu\text{m}$ ) ont été utilisées. Enfin un recuit de l'échantillon à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 heures sous un vide secondaire (strictement inférieur à  $5.10^{-6}$  mbar) a été effectué afin de réduire les contraintes liées au polissage et révéler la microstructure et, en particulier, les joints de grains.

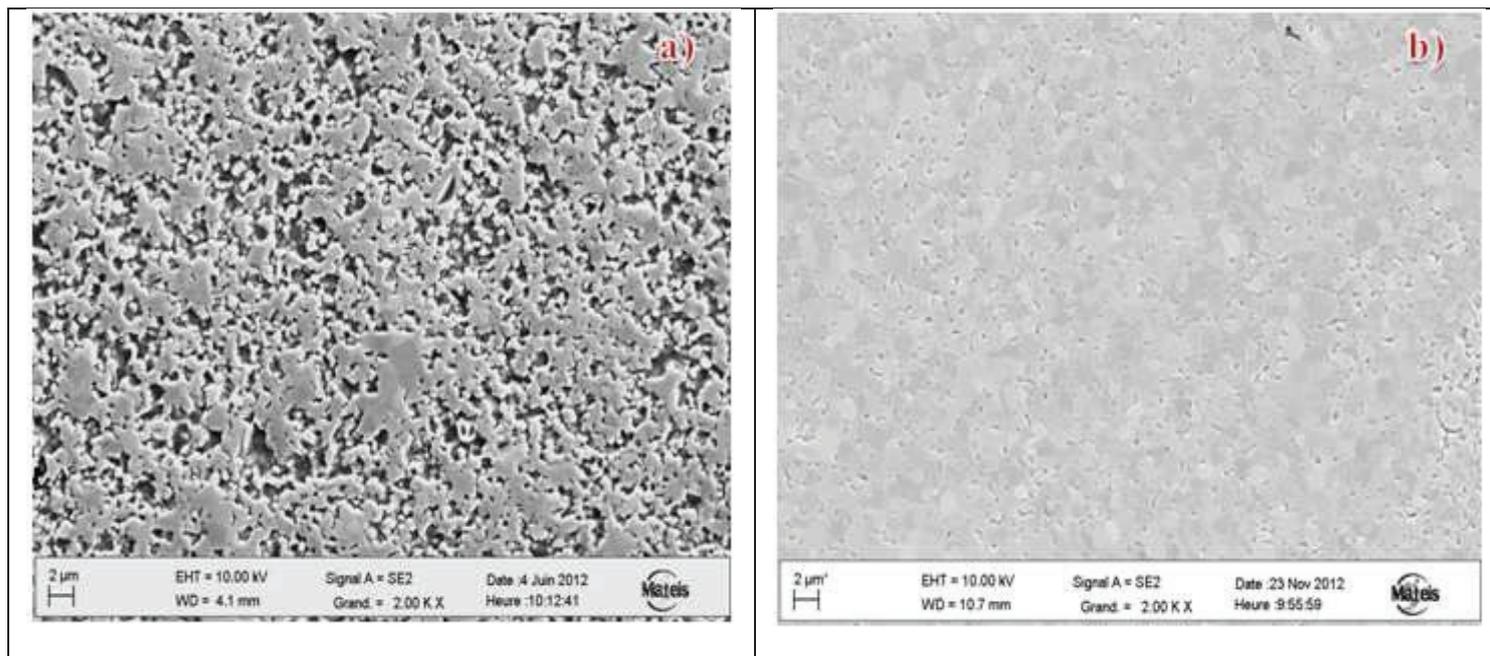
L'état de surface de l'échantillon micro après polissage mécano-chimique est représenté dans la figure IV.14 a). On observe, dans certaines zones de l'échantillon, une décohésion des grains et donc la présence d'une forte porosité en contradiction avec la mesure de densité par Archimède indiquant une porosité de seulement  $2,7 \pm 0,5\%$ .

Cette absence de cohésion des grains est fortement induite par l'arrachement de grains au cours du polissage mécanique qui s'avère trop agressif dans des zones moins denses laissant apparaître des porosités. Ces porosités correspondaient à des grains de plusieurs centaines de nanomètres. On observe également la présence de zones denses avec des grains de taille micrométrique d'environ  $1$  à  $2 \mu\text{m}$  de diamètre qui elles ont plutôt bien résisté en termes d'arrachement de matière. Cette présence de zones plus ou moins denses est liée à la forte agrégation de la poudre de départ et aurait pu être évitée par l'utilisation d'une poudre moins agrégée pouvant être dispersée. La dispersion permet d'améliorer fortement l'homogénéité de la microstructure et donc de considérablement réduire l'abrasion au cours du polissage.

Pour éviter la décohésion des grains dans notre cas, observée en figure IV.14 a), le protocole de polissage a été amélioré. En effet, le polissage mécano-chimique appliqué entraîne tous de même une abrasion des grains de plusieurs centaines de nanomètres qui ont une moins bonne cohésion. Une autre méthode de polissage va venir compléter le protocole expérimental établi au cours de cette thèse. Il va s'agir du polissage vibratoire qui va consister à fixer l'échantillon sur un support métallique disposé dans une polisseuse vibratoire sur un tapis contenant de la silice colloïdale à  $0,03 \mu\text{m}$ . La vibration de la polisseuse va entraîner la rotation du cylindre qui va ainsi polir l'échantillon sur quelques micromètres. La durée du polissage est d'environ 15h.

L'état de surface de ce même échantillon micro après polissage vibratoire en plus du polissage mécano-chimique est présenté en figure IV. 14 b). On observe une nette amélioration de l'état de surface avec moins d'arrachement des grains de plusieurs centaines de nanomètres et une meilleure cohésion de la microstructure d'ensemble.

Dans la suite de notre étude nous allons donc procéder à un polissage mécano-chimique complété par un polissage vibratoire suivi d'un recuit de guérison après chaque frittage SPS. Le but étant de conserver au mieux la cohésion de l'état de surface, ce qui nous facilitera les caractérisations microstructurales, structurales et l'analyse de composition par faisceaux d'ions.



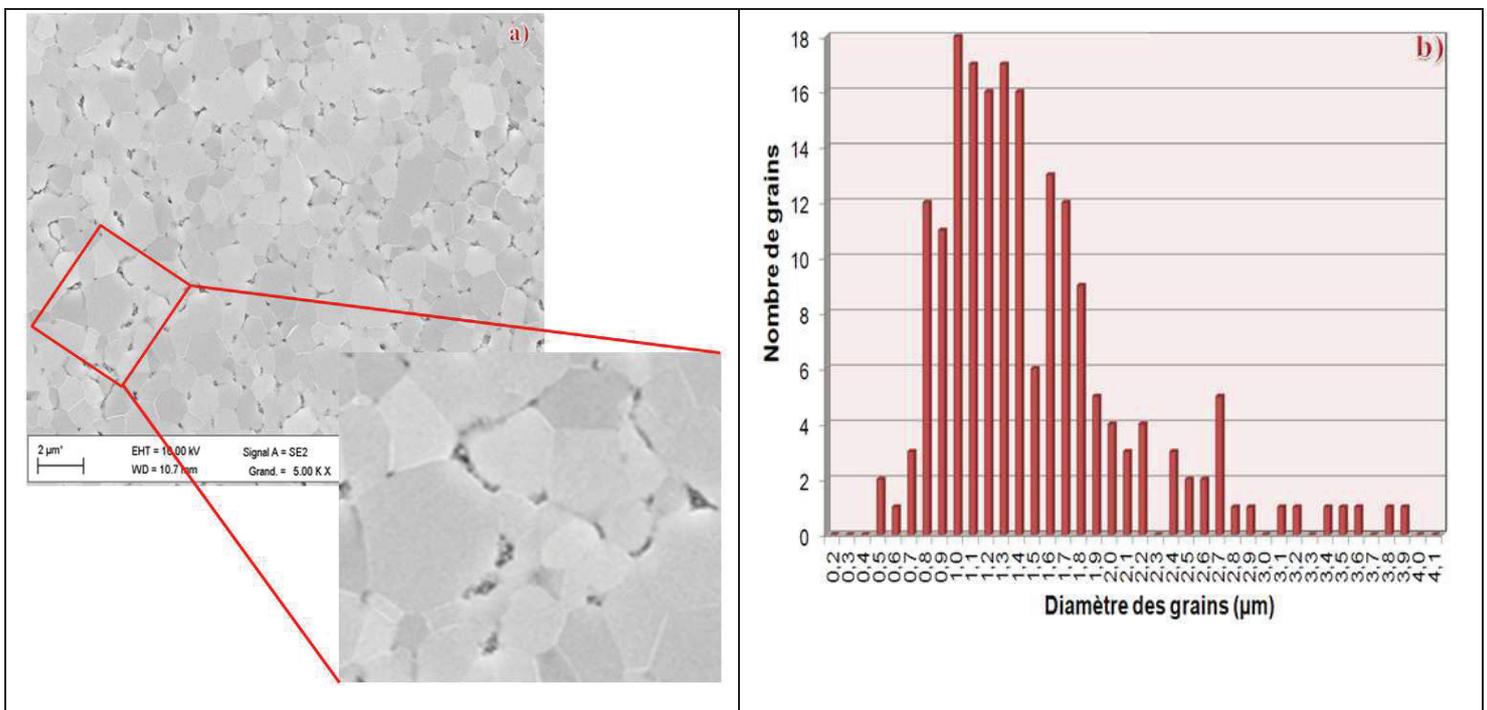
**Figure IV.14: Surface polie du même échantillon micro a) polissage mécano-chimique et b) polissage mécano-chimique + vibratoire.**

La microstructure de l'échantillon micro, après polissage mécano-chimique et vibratoire ainsi que recuit de guérison à 1000°C pendant 10h sous un vide secondaire, est présentée à plus fort grandissement dans la figure IV.15 a).

Cette microstructure présente des grains dont le diamètre est de l'ordre du micron, une porosité principalement localisée aux joints triples (dernier stade du frittage) ainsi que la présence de grains de TiC ayant conservé leur taille nanométrique initiale situés dans les zones de porosité.

Le diamètre des grains a été évalué visuellement via le logiciel Motic Images Plus®. Ce logiciel a permis à partir des images MEB de cette microstructure d'évaluer, sur une population de 100 à 200 grains et en faisant l'hypothèse de grains sphériques, le diamètre moyen des grains.

Pour l'échantillon micro, le diamètre moyen des grains représenté en figure IV.15b) est de  $1,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$ .



**Figure IV.15: a) Etat de surface de l'échantillon micro après polissage mécano-chimique et vibratoire et b) Distribution moyenne du diamètre des grains pour l'échantillon micro.**

### b) Microstructure de l'échantillon macro

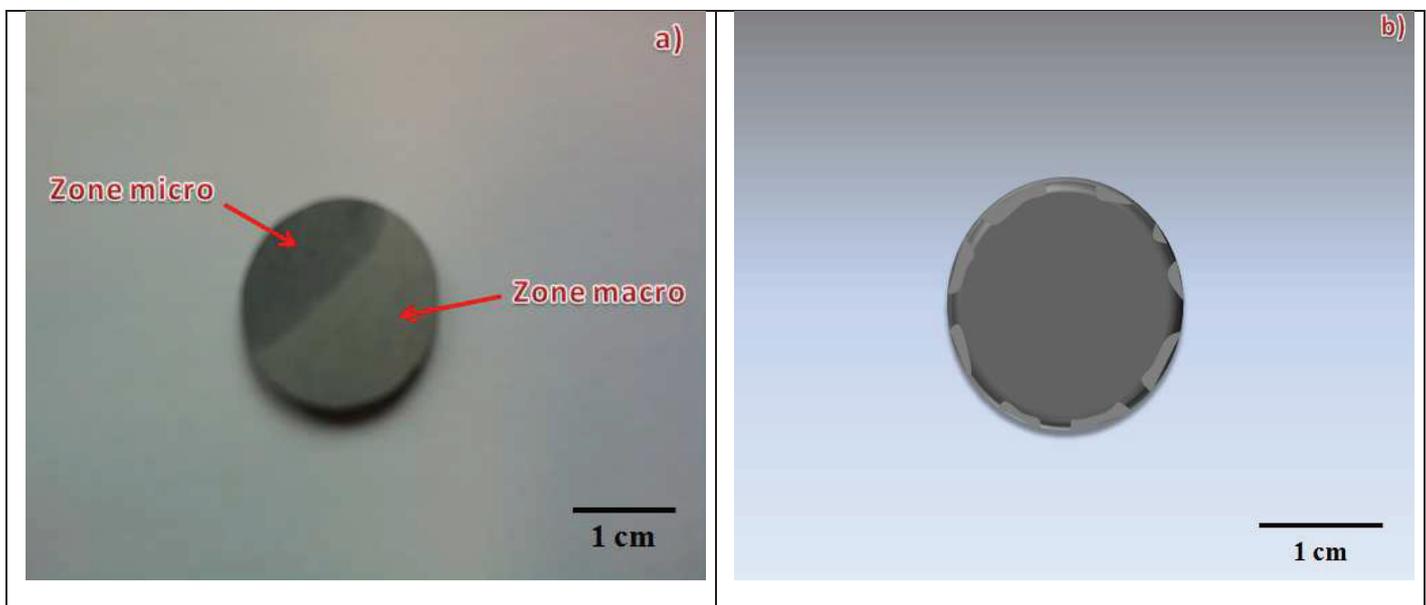
La microstructure de type macro obtenue est particulière. En effet, celle-ci n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon. La première pastille 'macro' synthétisée par SPS présente une microstructure de type macro uniquement sur une première moitié de l'échantillon (sur toute l'épaisseur de la pastille) et une microstructure de type micro sur la deuxième moitié comme indiqué sur la figure IV.16 a) ci-dessous.

Cette pastille a par la suite été découpée en 4, avec deux parties macro (utilisées pour notre étude) et deux parties micro. Les densités des parties micro et macro ont été mesurées par la méthode d'imprégnation d'Archimède. Il en résulte une densité de  $97,4 \pm 0,5\%$  pour la partie micro et une densité de  $95,7 \pm 0,5\%$  pour la partie macro. La porosité dans le cas du macro est essentiellement due à des pores localisés aux points triples.

Plusieurs autres essais SPS réalisés dans les mêmes conditions ont été faits pour reproduire cette microstructure macro. Dans la plupart des cas, ce grossissement important des grains a été observé en périphérie des pastilles sur des zones plus ou moins étendues (Cf. figure V.16 b)).

Il est à noter que l'étendue de cette zone macro n'est pas vraiment reproductible, et doit dépendre du gradient thermique existant entre le bord et le cœur de l'échantillon. En effet une étude de Vanmeensel *et al.* [Vanmeensel] a démontré la présence de gradients thermiques par frittage SPS, qui dépendent des forces de contact entre les pistons et l'échantillon et également des propriétés de conductivité électrique de l'échantillon. Sachant que l'utilisation d'une poudre conductrice (cas du TiC) accroît ces gradients de température.

Un grossissement de grain plus important s'initie en périphérie de l'échantillon et induit un mécanisme de dédensification par coalescence de pores contrebalancé par le mécanisme de densification aboutissant ainsi à cette densité de  $95,7 \pm 0,5\%$ .



**Figure IV.16: a) 1<sup>ère</sup> pastille SPS 'macro' avant polissage mécano chimique et vibratoire et b) aspect schématique d'une pastille 'macro' synthétisée par SPS avec des zones macro en périphérie de l'échantillon.**

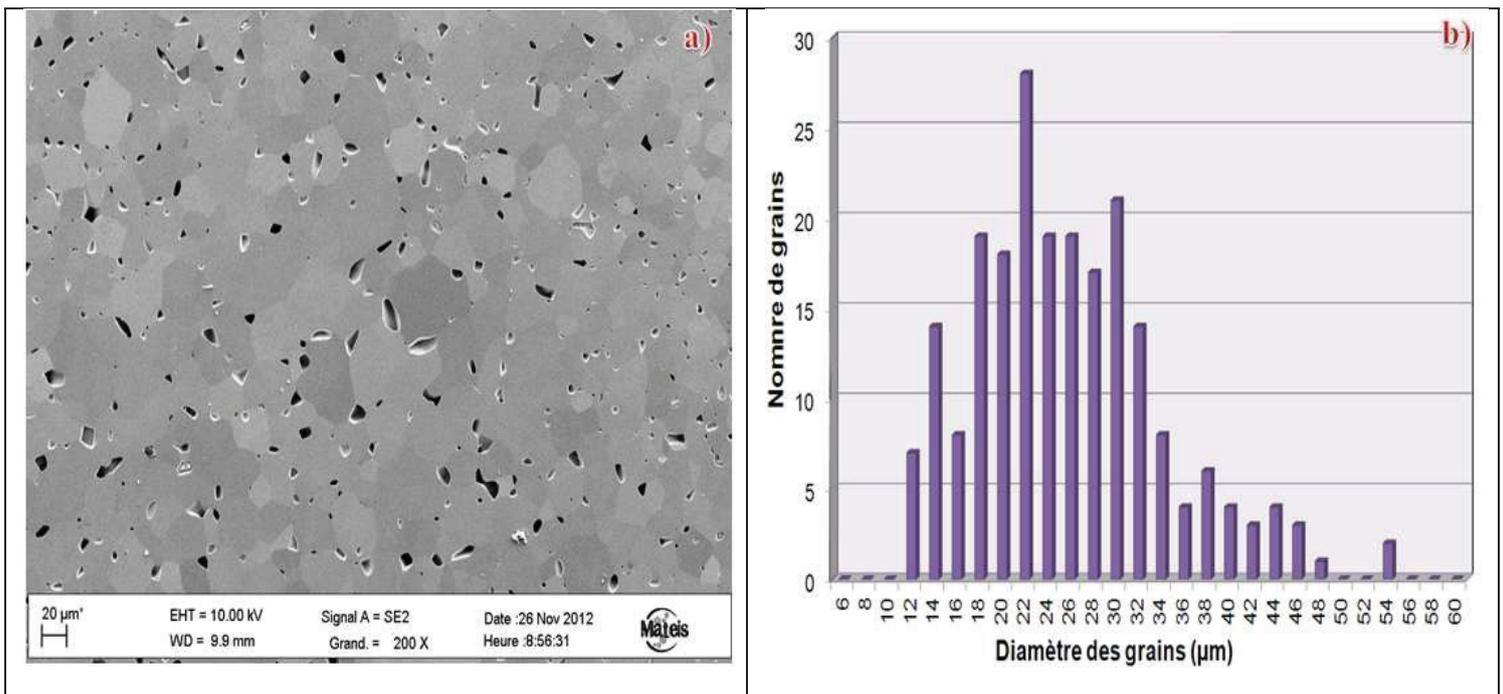
Toutes les études de caractérisation de la microstructure macro à venir se feront sur une zone macro de l'échantillon pour être représentatif de cette microstructure.

La présence sur une même pastille de zones à gros grains ( $> 20 \mu\text{m}$ ) et de zones à plus petits grains ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) a rendu compliqué la caractérisation des zones dites « macro » par certaines techniques comme la RBS/NBS dans la suite de ce travail. En effet ces techniques mettent en œuvre des faisceaux millimétriques et conduisent à une analyse moyenne de la surface incluant des grains « micro » et des grains « macro ». Il n'a donc pas été possible dans ces cas-là de dé-corréler l'information afin de ne caractériser que la zone macro. En RBS, cette difficulté a cependant été contournée au moyen d'un microfaisceau qui nous a permis de cibler des zones précises sur la surface de nos échantillons

La microstructure de l'échantillon macro (zone macro de la pastille), après polissage mécano-chimique et vibratoire ainsi que recuit de guérison à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10h sous un vide secondaire, est présentée en figure IV.17 a).

Cette microstructure présente des grains dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de microns ainsi qu'une porosité d'environ  $5 \mu\text{m}$  induisant une baisse de densité (95,7% au lieu de 97,4%) de la même manière qu'après les expériences HIP. Cependant, la dédensification observée par HIP est bien supérieure car le mécanisme impliqué est celui d'une coalescence pure des pores alors que dans le cas de l'échantillon macro il y a à la fois de la coalescence des pores avec du frittage.

Pour cet échantillon macro, le diamètre moyen des grains évalué par Motic Images Plus® et représenté en figure IV.17 b) est de  $24,8 \pm 8,4 \mu\text{m}$ .

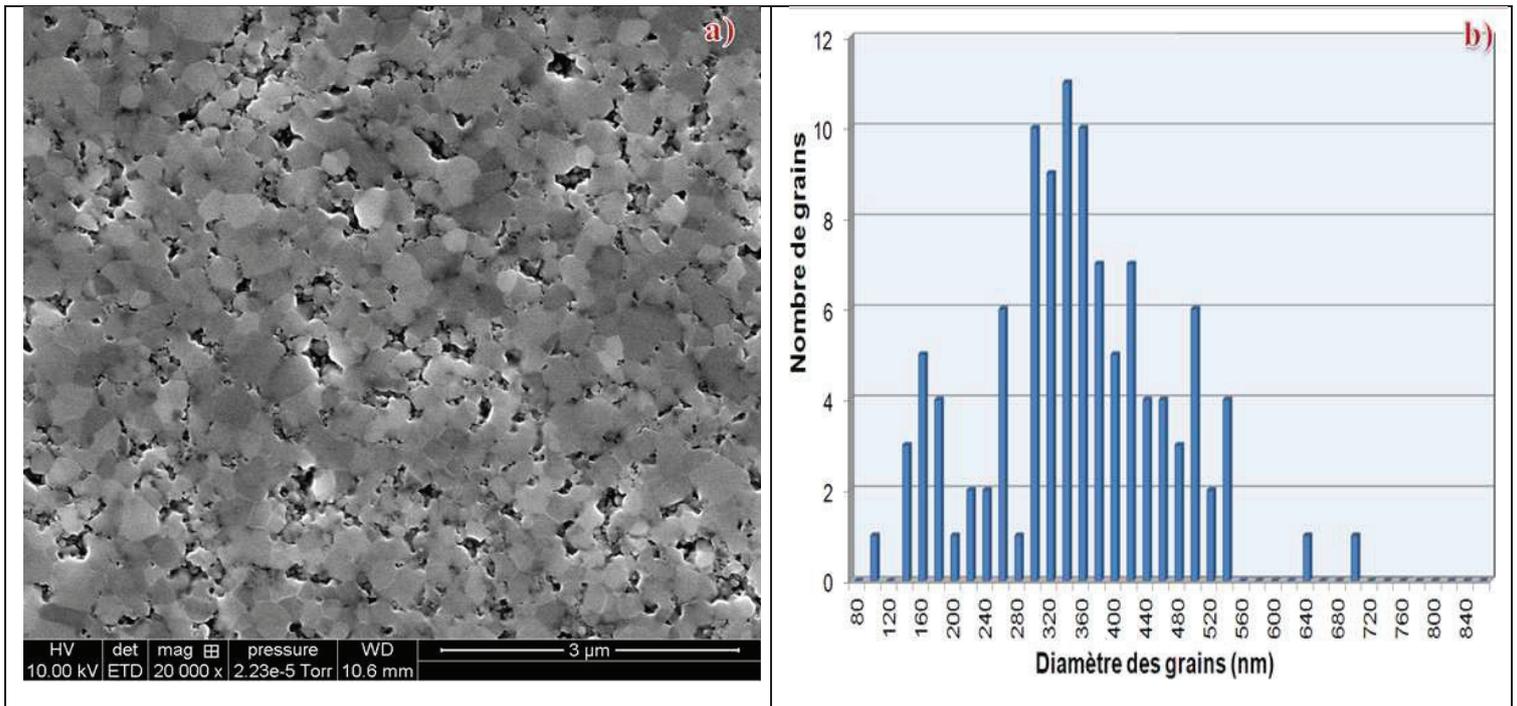


**Figure IV.17: a) Etat de surface de l'échantillon macro après polissage mécano-chimique et vibratoire et b) Distribution moyenne du diamètre des grains pour l'échantillon macro.**

**c) Microstructure de l'échantillon nano**

La microstructure de l'échantillon nano a été observée par MEB et est présentée dans la figure IV.18 a) après polissage et recuit de guérison. Cette microstructure présente une nanostructuration des grains dont le diamètre est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Du fait de cette taille de grain, et de la forte porosité avoisinant les 10%, le polissage mécano-chimique et vibratoire entraîne un certain nombre d'arrachement des nanograins. De par la faible densité de cette microstructure, celle-ci doit contenir une forte proportion de porosité ouverte interconnectée.

Pour cet échantillon nano, le diamètre moyen des grains évalué par Motic Images Plus® et représenté en figure IV.19b) est de  $338,0 \pm 116,2$  nm.



**Figure IV.18: a) Etat de surface de l'échantillon nano après polissage mécano-chimique et vibratoire et b) Distribution moyenne du diamètre des grains pour l'échantillon nano.**

### 4.2.2 Caractérisation structurale par DRX

Des diffractogrammes obtenus par DRX en incidence rasante (GIXD) ont été réalisés sur les frittés nano, micro et macro de TiC (cf. figure IV.19) afin d'identifier les phases potentiellement formées au cours du frittage et à l'issue du polissage mécano-chimique et vibratoire ainsi que du recuit de guérison.

Pour chaque diffractogramme la gamme d'angle varie entre 20 et 120°, le tube de RX fait un angle de 1° avec l'échantillon pour une profondeur de pénétration des X de 500 nm.

On observe dans les trois cas la présence des pics caractéristiques du TiC ( $n^{\circ}$ JCPDF = 00-032-1383) et l'absence de phases secondaires. D'après l'étude de Chaïm et al [Chaïm.b)], les frittés de TiC (synthétisés à partir de nanopoudres) présentent des pics d'impuretés en TiO<sub>2</sub> jusqu'à 1100°C. En revanche, à partir de 1200°C il considère que les impuretés en TiO<sub>2</sub> sont totalement réduites par l'environnement réducteur du SPS (atmosphère de CO dans le moule en graphite). On peut donc considérer, en première approximation liée à la sensibilité des rayons X, que dans le cas de nos échantillons ( $T_f > 1300^{\circ}\text{C}$ ) le processus de synthèse (+ post-recuit) n'oxyde pas le TiC.

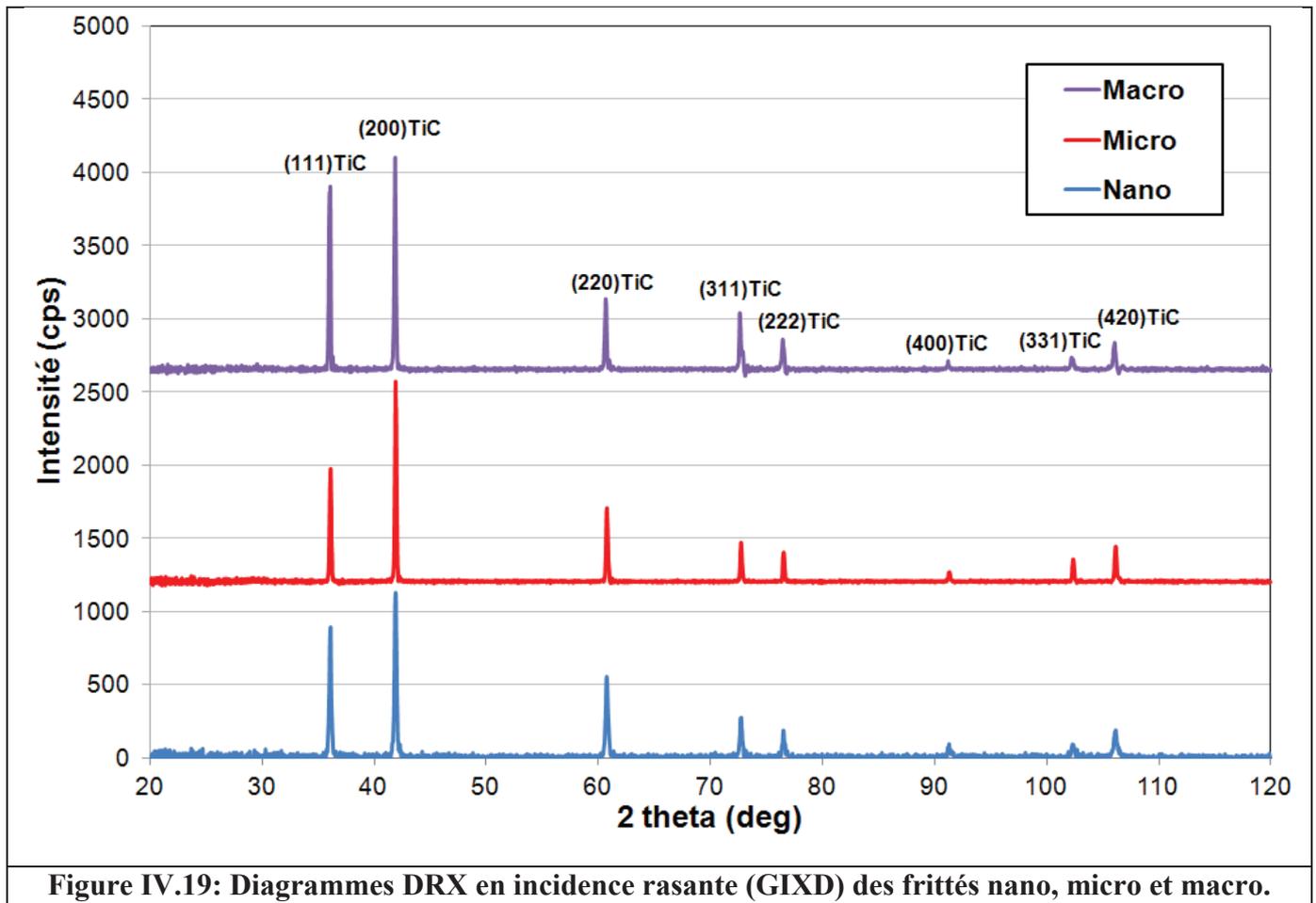


Figure IV.19: Diagrammes DRX en incidence rasante (GIXD) des frittés nano, micro et macro.

### 4.2.3 Composition par faisceaux d'ions

On va dans cette partie s'intéresser à l'évolution de la composition en carbone et en oxygène des frittés nano, micro et macro après les étapes de polissage et de recuit de guérison. L'évaluation de cette composition s'effectue par réaction nucléaire avec détection de la particule ré-émise aux angles arrières (Nuclear Backscattering Spectrometry : NBS). Le faisceau de particules  $\alpha$  utilisé par NBS couvre une surface de 1 mm<sup>2</sup> (soit environ  $1.1 \times 10^7$  grains pour le fritté nano,  $7.5 \times 10^7$  pour le fritté micro et  $2.0 \times 10^3$  grains pour le fritté macro) et sonde une profondeur de quelques micromètres.

Le dosage du carbone est permis par la réaction nucléaire  $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha')^{12}\text{C}$  avec des particules  $\alpha$  ( $^4\text{He}^{2+}$ ) incidentes ayant une énergie de 5.7 MeV et un angle de détection des  $\alpha$  rétrodiffusés de 172°. Des particules  $\alpha$  incidentes de 7.5 MeV permettent de doser l'oxygène par la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$  au même angle de détection. La limite de détection de la concentration atomique vaut 0.3%.

La concentration atomique en carbone a été obtenue en simulant le spectre expérimental obtenu par NBS à 5.7 MeV à partir de SIMNRA® [SIMNRA] (cf. figure IV.20). Cette concentration en carbone est identique pour les frittés micro, nano et macro. En effet elle est égale à  $40,5 \pm 2,5\%$  atomique et est répartie de manière homogène de la surface au « bulk » du matériau.

Cette concentration en carbone obtenue par NBS pour le fritté est proche de celle obtenue sur poudre par analyse chimique élémentaire donnant une valeur de 40,3% atomique. Cette valeur est obtenue en se référant au tableau III.3 pour la poudre Nano-2 et en considérant que la somme des compositions atomiques de Ti, C, O et N vaut 100% atomique.

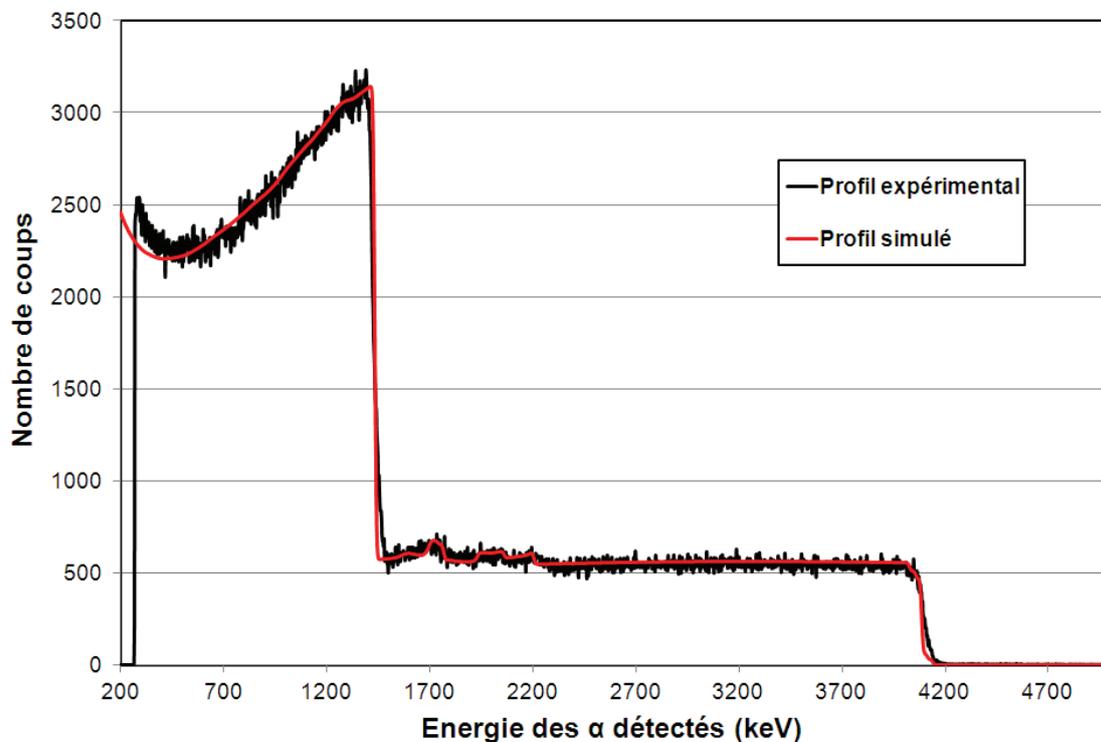
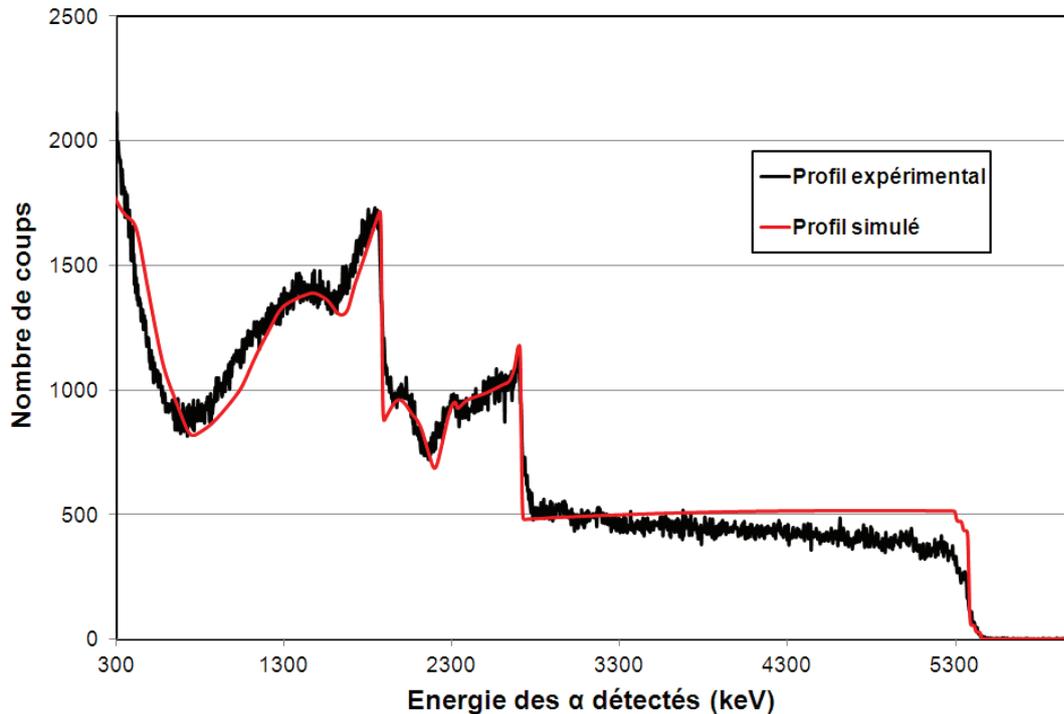


Figure IV.20: Profil expérimental obtenu par NBS à 5,7 MeV et profil simulé par SIMNRA® dans le cas de l'échantillon micro.

La concentration atomique en oxygène a été obtenue en simulant le spectre expérimental obtenu à par NBS à 7,5 MeV à partir de SIMNRA® [SIMNRA] (cf. figure IV.21).



**Figure IV.21: Profil expérimental obtenu par NBS à 7,5 MeV et profil simulé par SIMNRA® dans le cas de l'échantillon micro.**

La figure IV.22 présente l'évolution de la concentration atomique en oxygène en fonction de la profondeur pour les 3 microstructures que l'on va dire « pré-irradiées » (après polissage et recuit et avant irradiation). On peut distinguer 3 zones différentes concernant l'oxydation des frittés de TiC.

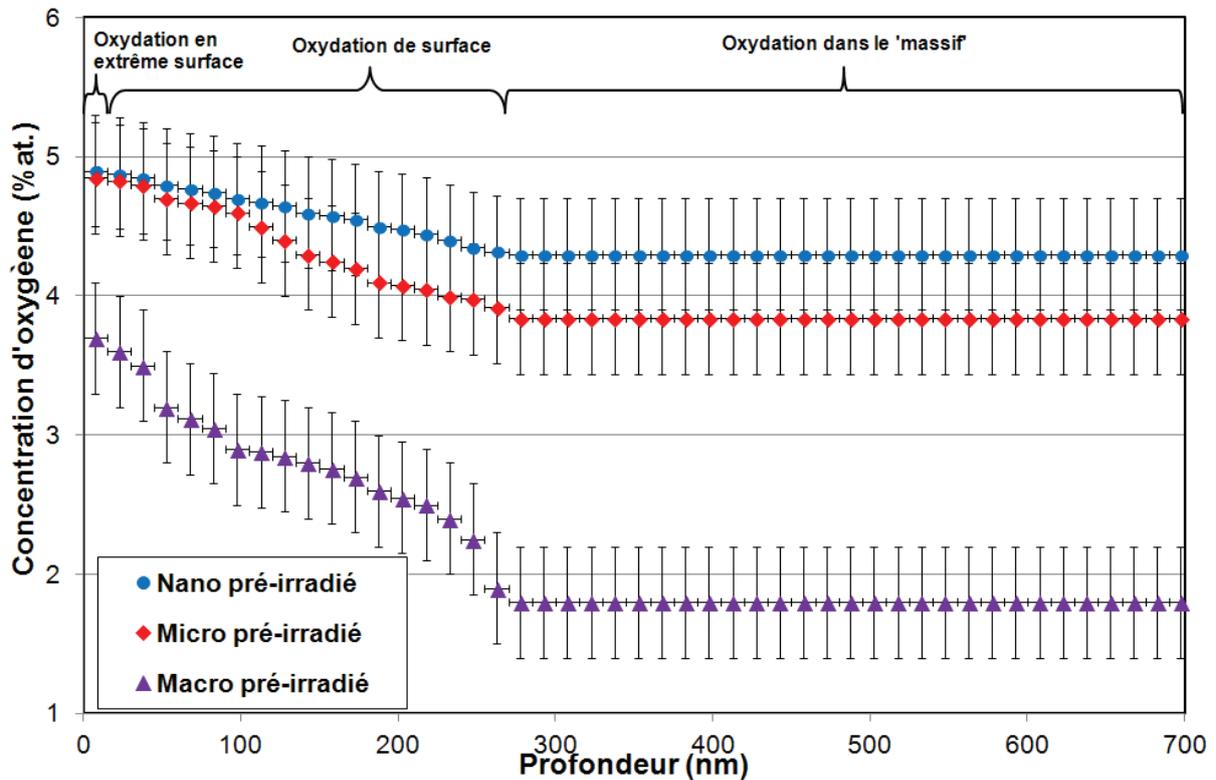
La première zone correspond à une oxydation en extrême surface sur les 15 premiers nanomètres. Le pic de surface est voisin entre les frittés nano (4,9% atomique) et micro (4,85% atomique) alors qu'il est plus faible d'environ 1% pour le fritté macro (3,7% atomique). La surface étant en contact avec l'air ambiant, celle-ci est plus susceptible à l'oxydation.

La deuxième zone correspond à une oxydation de surface de 15 nm à 270 nm. L'oxygène décroît de 4,88% atomique à 4,32% atomique dans le cas de l'échantillon nano et de 4,83% atomique à 3,92% atomique dans le cas de l'échantillon micro. Concernant l'échantillon macro la concentration d'oxygène, plus faible que pour les autres microstructures, décroît de 3,6% atomique à 1,9% atomique.

La troisième zone correspond à une oxydation à une profondeur variant de 270 nm à 700 nm. La concentration en oxygène est de 4,3% atomique pour le fritté nano, 3,84% pour le fritté micro et 1,8% pour le fritté macro.

On peut donc en déduire qu'après frittage, polissage et recuit de guérison l'échantillon le plus oxydé est le nano, le moins oxydé étant le macro. Plus généralement, le taux d'oxygène reste relativement bas pour les trois microstructures. En particulier, la concentration en oxygène est bien inférieure à celle obtenue par analyse chimique élémentaire sur poudre qui donnait une valeur de 10,3% atomique (Cf. Tableau III.3). Cette différence est peut-être liée, en plus de la de la plus forte surface spécifique du nanomatériau, aux conditions réductrices du SPS apportées par l'environnement graphite [Chaim.b)]. De plus, l'échantillon macro synthétisé par un palier de 10h à 1975°C (comparé à un palier d'1h à 1300°C et 1975°C respectivement

pour les échantillons nano et micro) comprend moins d'oxygène que les autres microstructures, ce qui tend à confirmer la forte réduction de l'oxygène par l'environnement graphite du SPS. De même, le traitement thermique à 1000°C sous vide secondaire correspond à des conditions globalement réductrices et conduisent donc à une diminution du taux d'oxygène en surface des frittés comme cela a été démontrée dans une étude précédente qui comparait le comportement à l'oxydation de TiN et de TiC [Gavarini].



**Figure IV.22: Evolution de la concentration atomique d'oxygène en fonction de la profondeur après traitement du spectre expérimental à 7.5 MeV par SIMNRA®.**

La suite de cette étude va consister à étudier le comportement de 3 microstructures type en conditions extrêmes de température et d'irradiation. La démarche que l'on va adopter consistera à découpler dans un 1<sup>er</sup> temps l'effet de l'irradiation par un faisceau externe d'ions argon ou xénon et l'effet des hautes températures. Puis dans un second temps un couplage irradiation / haute température sera opéré.

### **Conclusion du chapitre**

Différentes synthèses ont, dans un premier temps, été effectuées par SPS (températures maximales variant de 1475°C à 1975°C) et une synthèse par HP à 2100°C afin d'étudier et de comparer le comportement des nanopoudres par ces deux techniques de frittage.

On a pu observer que la densité relative augmentait avec la température pour les expériences SPS. Pour ce qui est de l'expérience HP, la densité relative obtenue est plus basse que par SPS. On a également constaté une augmentation du diamètre moyen des grains avec la température de frittage et avec l'utilisation de la technique HP.

On a donc décidé de se focaliser sur la technique SPS qui permet de mieux densifier et de réduire le grossissement de grain.

L'optimisation du cycle de frittage par SPS a été obtenue en faisant varier différents paramètres. Le cycle optimisé est composé d'une pré-compaction à 80 MPa (contrainte maximale supportée par la matrice) afin de partir d'une poudre la plus tassée possible afin d'améliorer la densification au cours du frittage.

Une faible vitesse de montée en température est employée (5°C/min) afin d'éviter une grande hétérogénéité de la microstructure. La pression appliquée jusqu'à  $T_f$  est de 17 MPa afin de réduire les hétérogénéités dues au frittage différentiel. Enfin, la valeur de la température finale et la durée du palier ont été choisis selon la microstructure voulue à une pression de 80 MPa.

Dans notre cas l'utilisation du HIP post-frittage s'accompagne d'une dédensification importante en périphérie du fritté par des mécanismes de coalescence de pores et ne sera donc pas employé.

A l'issue de l'optimisation des paramètres du cycle SPS, trois microstructures différentes ont été synthétisées à savoir la microstructure 'nano' caractérisée par une taille de grains de quelques centaines de nanomètres, la microstructure 'micro' avec une taille de grains de quelques microns et la microstructure 'macro' avec des grains de plusieurs dizaines de microns.

On a pu observer par DRX, pour les 3 microstructures types, la présence des pics caractéristiques du TiC et l'absence de phases secondaires telle que le  $TiO_2$ .

La concentration atomique en carbone est identique pour les frittés micro, nano et macro ( $\approx 40$  % atomique) et est répartie de manière homogène de la surface au « bulk » du matériau.

La concentration atomique en oxygène après polissage et recuit de guérison à 1000°C sous vide secondaire est proche pour les frittés nano et micro ( $\approx 4$  % atomique) et elle est inférieure pour la microstructure macro ( $\approx 2$  % atomique). Ces valeurs sont bien inférieures à la teneur mesurées dans la poudre initiale ( $\approx 10$  % at.). Cet écart est probablement lié aux conditions réductrices opérant lors du SPS et lors du recuit sous vide secondaire post-polissage.

## Références Chapitre IV

- [Angerer] P. Angerer, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Korb, I. Zalite. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1919–1927.
- [Bakshi] S.D. Bakshi, B. Basu, S. K. Mishra. Microstructure and mechanical properties of sinter-HIPed  $ZrO_2$ – $ZrB_2$  composites. *Applied Science and Manufacturing* 37 (2006) 2128-2135.
- [Cabrero] J. Cabrero, F. Audubert, R. Pailler. Fabrication and characterization of sintered TiC–SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 313-320.
- [Cardinal] S. Cardinal, A. Malchère, V. Garnier, G. Fantozzi. Microstructure and mechanical properties of TiC–TiN based cermets for tools application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27 (2009) 521-527.
- [Chaim.a)] R. Chaim, Z. Shen. Grain size control by pressure application regime during spark plasma sintering of Nd-YAG nanopowders. *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5023-5027.
- [Chaim.b)] R. Chaim, L. Kleiner, S. Kalabukhov. Densification of nanocrystalline TiC ceramics by spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 815– 821.
- [Chaim.c)] R. Chaim, M. Levin , S. Shlayer, C. Estournes. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. *Adv Appl Ceram* 107 (2008) 159–69.
- [Chen] J. Chen, W. Li, W. Jiang. Characterization of sintered TiC–SiC composites. *Ceramics International* 35 (2009) 3125–3129.
- [Cheng.a)] L. Cheng, Z. Xie, G. Liu, W. Liu, W. Xue. Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition. *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 3399–3406.
- [Cheng.b)] L. Cheng, Z. Xie, G. Liu. Spark plasma sintering of TiC ceramic with tungsten carbide as a sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2971–2977.
- [Chevarier] A. Chevarier , N. Chevarier, P. Deydier, H. Jaffrezic, N. Moncoffre, M. Stern, J. Tousset. Carbon and oxygen profiles by alpha backscattering. *Journal of trace and microprobe techniques* 6 (1988) 1-16.
- [Coble] R.L. Coble, Sintering crystalline solids: I. Intermediate and final state diffusion models. *J. Appl. Phys.* 32, 787-792(1961).
- [Demirskyi] D. Demirskyi, H. Borodianska, D. Agrawal, A. Ragulya, Y. Sakka, O. Vasykiv. Peculiarities of the neck growth process during initial stage of spark-plasma, microwave and conventional sintering of WC spheres. *Journal of Alloys and Compounds* 523 (2012) 1-10.
- [Demuyneck] M. Demuyneck, J.P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, F. Cambier. Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study. *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 1957–1964.
- [Endo] H. Endo, M. Ueki, H. Kubo. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites. *Journal of materials science* 26 (1991) 3769-3774.
- [Gavarini] S. Gavarini, R. Bes, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, C. Peaucelle, A. Perrat-Mabilon, V. Garnier, and C. Gaillard, “A comparative study of TiN and TiC: Oxidation resistance and retention of xenon at high temperature and under degraded vacuum”, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 014-906.

- [Kumar] A.K. Nanda-Kumar, M. Watabe, K. Kurokawa. Effect of boron on the microstructure of spark plasma sintered Ultrafine WC. *Vacuum* 88 (2013) 88-92.
- [Kim] B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida. Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark plasma sintered alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 323-327.
- [Langer] J. Langer, M. J. Hoffmann, O. Guillon. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina. *Acta Materialia* 57 (2009) 5454–5465.
- [Maglia] F. Maglia, I.G. Tredici, U.A. Tamburini. Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50 nm. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 1045-1066.
- [Marder] R. Marder, R. Chaim, C. Estournes. Grain growth stagnation in fully dense nanocrystalline  $Y_2O_3$  by spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng.* 527 (2010) 1577–1585.
- [Munir] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763-777.
- [Russias] J. Russias, S. Cardinal, Y. Aguni, G. Fantozzi, K. Bienvenu, J. Fontaine. Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 23 (2005) 358-362.
- [SIMNRA] SIMNRA® User's guide, 1997-2008. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Boltzmannstr, Garching, Germany.
- [Shen] Z.J. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren. Spark plasma sintering of alumina. *J Am Ceram Soc* 85 (2002) 1921–7.

## Chapitre V : Comportement en température et sous faisceau d'ions des céramiques de TiC

Ce cinquième chapitre a pour objectif de présenter les principaux résultats obtenus par irradiation des céramiques aux ions  $^{40}\text{Ar}^+$ . Il se divise en deux parties.

La première partie de ce chapitre présente la comparaison entre les modifications de surface induites par l'irradiation des trois microstructures de TiC (nano, micro, macro) par des ions argon. Une fluence de  $3.2 \pm 0.2 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup> a été mise en œuvre afin d'obtenir un nombre de dpa élevé ( $\approx 350$  dpa) au regard des conditions normales voir accidentelles en réacteur à neutrons rapides. Notre objectif est ici d'étudier l'impact sur le matériau d'une quantité importante de dommage couplée à une forte concentration de gaz rare (pic de concentration d'environ 17 % at.). En effet peu d'études existent à notre connaissance sur les effets microstructuraux induits par de telles conditions extrêmes sur les céramiques non oxydes [Hojou.d), Zinkle, Chen]. Le comportement de la céramique TiC dans ces conditions extrêmes nous permettra d'obtenir des indications concernant la résistance à l'irradiation des différentes microstructures mises en œuvre. Un point abordé au cours de cette première partie est celui de l'influence de la température d'irradiation sur les modifications microstructurales induites. Les expériences ont été menées à température ambiante mais aussi à 1000°C. L'effet d'un traitement thermique post-irradiation a également été étudié. L'influence de l'orientation cristallographique sur le comportement sous irradiation des différents grains constitutifs de nos échantillons fera l'objet d'un focus particulier.

La deuxième partie de ce chapitre traite du comportement à l'oxydation du carbure de titane. Nous avons entrepris de comparer la teneur en oxygène des différentes microstructures après irradiation. Des résultats préliminaires en lien avec cet aspect de l'étude sont présentés, même si ce point fera également partie des perspectives possibles à donner à ce travail.

### Sommaire du chapitre V

<b>5.1</b>	<b>Modifications microstructurales induites par irradiation</b>	<b>148</b>
5.1.1	Conditions expérimentales d'irradiation aux ions $\text{Ar}^+$	148
5.1.2	Caractérisation des échantillons irradiés	150
5.1.2.1	Irradiations à température ambiante.....	150
5.1.2.2	Irradiations à 1000°C sous $\Phi^{\text{Ar}}$ .....	155
5.1.2.3	Traitement thermique post irradiation à 1000°C.....	165
<b>5.2</b>	<b>Etude de l'oxydation du TiC au cours des irradiations en <math>\text{Ar}^+</math></b>	<b>167</b>
5.2.1	Profils de concentration en oxygène par RBS	167
5.2.2	Observations morphologiques après irradiation sous $\Phi^{\text{Ar}}$ à 1000°C	171
	<b>Références Chapitre V</b>	<b>175</b>

## 5.1 Modifications microstructurales induites par irradiation

### 5.1.1 Conditions expérimentales d'irradiation aux ions Ar<sup>+</sup>

Des irradiations aux ions Ar<sup>+</sup> d'énergie 500 keV ont été effectuées sur un accélérateur de particules Van de Graaff® 4 MV raccordé à une chambre d'irradiation conçue à l'IPNL et permettant d'étudier les effets de l'irradiation et de la température. Cette chambre va permettre d'irradier et de chauffer simultanément jusqu'à 1000°C en conservant un vide secondaire strictement inférieur à 5.10<sup>-6</sup> mbars.

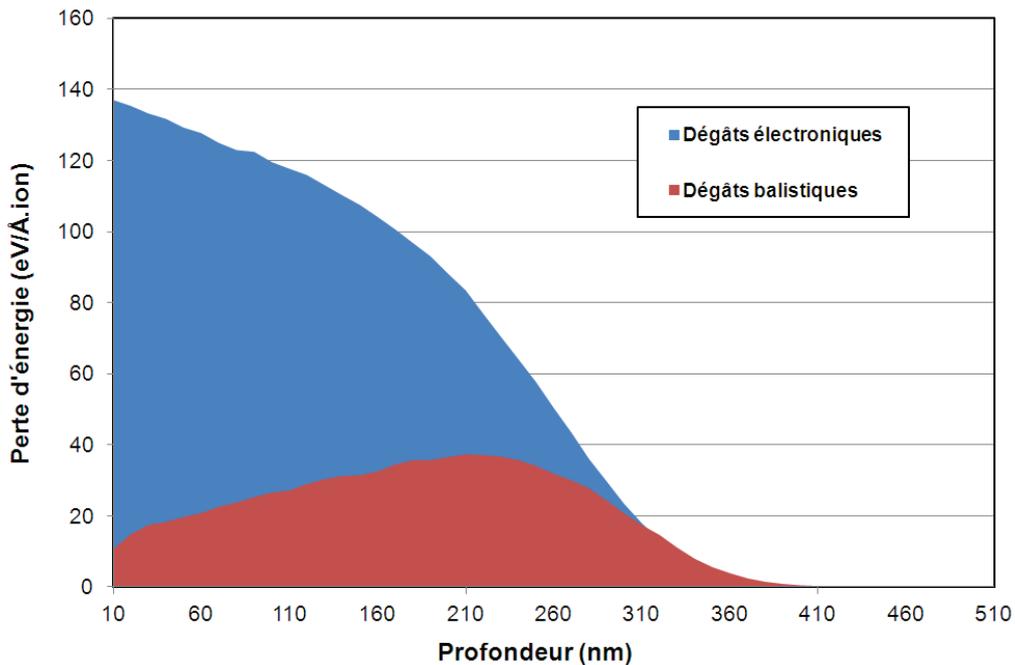
Les conditions d'irradiation appliquées systématiquement à chaque microstructure (nano, micro, macro) sont résumées dans le tableau ci-dessous accompagnées de calculs obtenus par simulation SRIM 2008® [SRIM].

Ion incident	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Intensité – Energie	Parcours projeté “R <sub>p</sub> ” (nm)	Concentration max autour du R <sub>p</sub>	Max de dpa* produits
<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	$\Phi^{Ar} = 3.2 \pm 0.2 \times 10^{17}$	1 μA – 500 keV	263.5 nm	17.3% at.	350

\*déplacements par atome

**Tableau V.1: Résumé des conditions d'irradiation et calculs théoriques par simulation SRIM 2008®.**

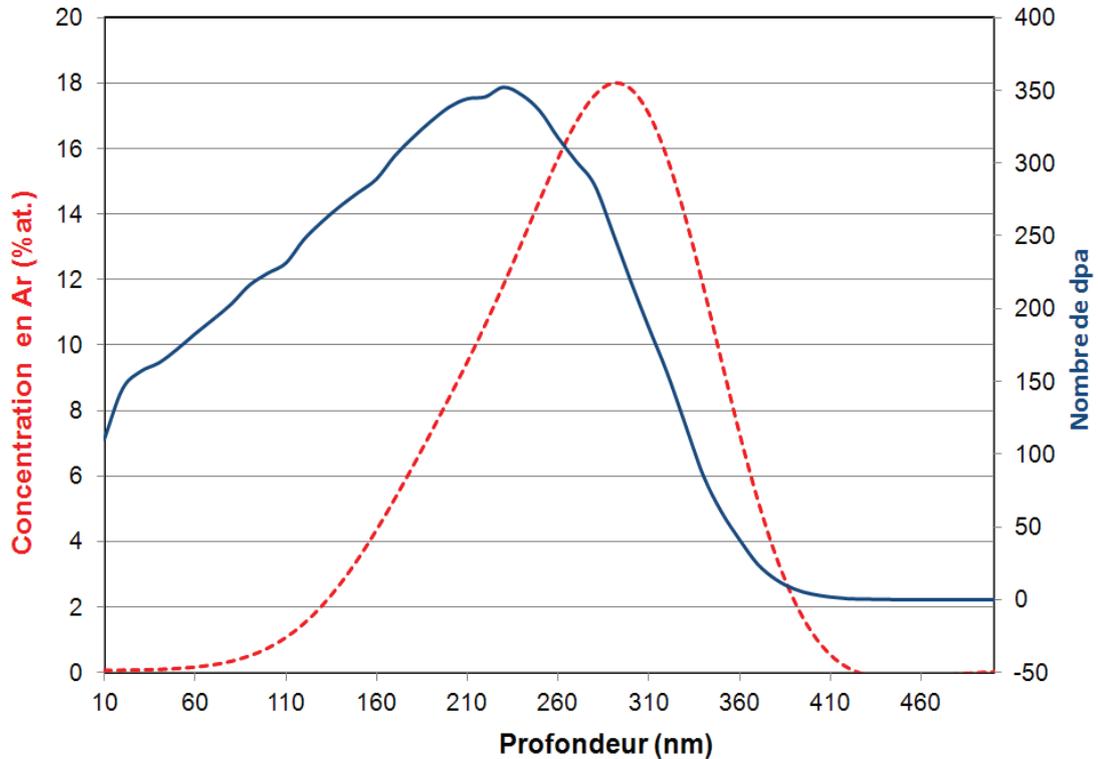
La simulation des dégâts électroniques et balistiques, créés au sein du TiC par des ions Ar<sup>+</sup> de 500 keV a été effectuée par SRIM 2008® [SRIM]. Le graphique en figure V.1 représente la perte d'énergie simulée induite par des collisions électroniques et balistiques (pouvoirs d'arrêts) en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar<sup>+</sup>. La contribution des dégâts électroniques est supérieure à celle des dégâts balistiques et décroît de la surface jusqu'à 410 nm environ. La contribution des dégâts balistiques présente un maximum à une profondeur de 220 nm.



**Figure V.1: Evolution de la perte d'énergie induite par des collisions électroniques et balistiques en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar<sup>+</sup> [SRIM].**

La simulation du nombre de dpa ainsi que du profil de concentration en Ar obtenue par SRIM 2008<sup>®</sup> en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar<sup>+</sup> est représentée dans la figure V.2 ci-dessous.

Le maximum de dpa créés au sein du TiC est de 352 dpa. Le maximum de concentration [Ar] est de 18,0% atomique. Ce maximum est obtenu à une profondeur de 290 nm correspondant au parcours projeté ( $R_p$ ) des ions Ar<sup>+</sup>.



**Figure V.2: Simulation du nombre de dpa ainsi que du profil de concentration en Ar en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar<sup>+</sup> [SRIM].**

Comme indiqué précédemment, le maximum de concentration atomique de gaz rare implanté ainsi que le nombre de dpa créés au cours des irradiations sont très supérieurs aux valeurs attendues au cours d'un cycle du combustible en conditions normales de fonctionnement. A titre de comparaison, la quantité totale de gaz rare produite dans le cas des REP au cours d'un cycle avoisine au maximum 1.5% massique dans le cas du combustible UO<sub>2</sub> (c'est-à-dire environ 1% atomique). Le nombre de dpa produits au cours d'un cycle du combustible dans le cas des réacteurs de type REP avoisine les 10 dpa en 5ans et entre 100 et 200 dpa pour les concepts à neutrons rapides de la quatrième génération de réacteurs [Dautray]. Cependant, ces valeurs sont localement bien supérieures en conditions incidentelles ou accidentelles. La température au sein du combustible avoisine les 350°C au sein d'un REP (entre 500 et 1200°C pour les concepts de génération IV), cependant en cas d'accident elle pourrait atteindre 1600°C ou plus.

## 5.1.2 Caractérisation des échantillons irradiés

Dans cette seconde sous-partie, nous nous concentrerons sur la microstructure des échantillons irradiés afin d'observer les phénomènes se produisant aux abords de la surface.

### 5.1.2.1 Irradiations à température ambiante

La figure V.3 ci-dessous présente l'état de surface des échantillons nano, micro et macro après irradiation à température ambiante.

On observe pour les microstructures nano (figure V.3a)) et micro (figure V.3b)) une décohésion de certains grains et un creusement des joints de grains qui se traduisent par une augmentation de la rugosité de surface. Ces phénomènes de creusement étant plus prononcés pour l'échantillon nano que micro, nous allons nous y intéresser préférentiellement.

En ce qui concerne la microstructure macro (figure V.3c)) on observe un état de surface différent avec la présence de cloques de 1 à 5  $\mu\text{m}$  sous la surface (cercles blancs) au milieu des grains et à proximité des joints de grains voire sur les joints de grains. Cette observation témoigne d'une relative étanchéité des joints de grains en l'absence de porosité intergranulaire. On constate donc un effet de la microstructure et, plus particulièrement, de la taille de grain sur l'évolution de la morphologie de surface.

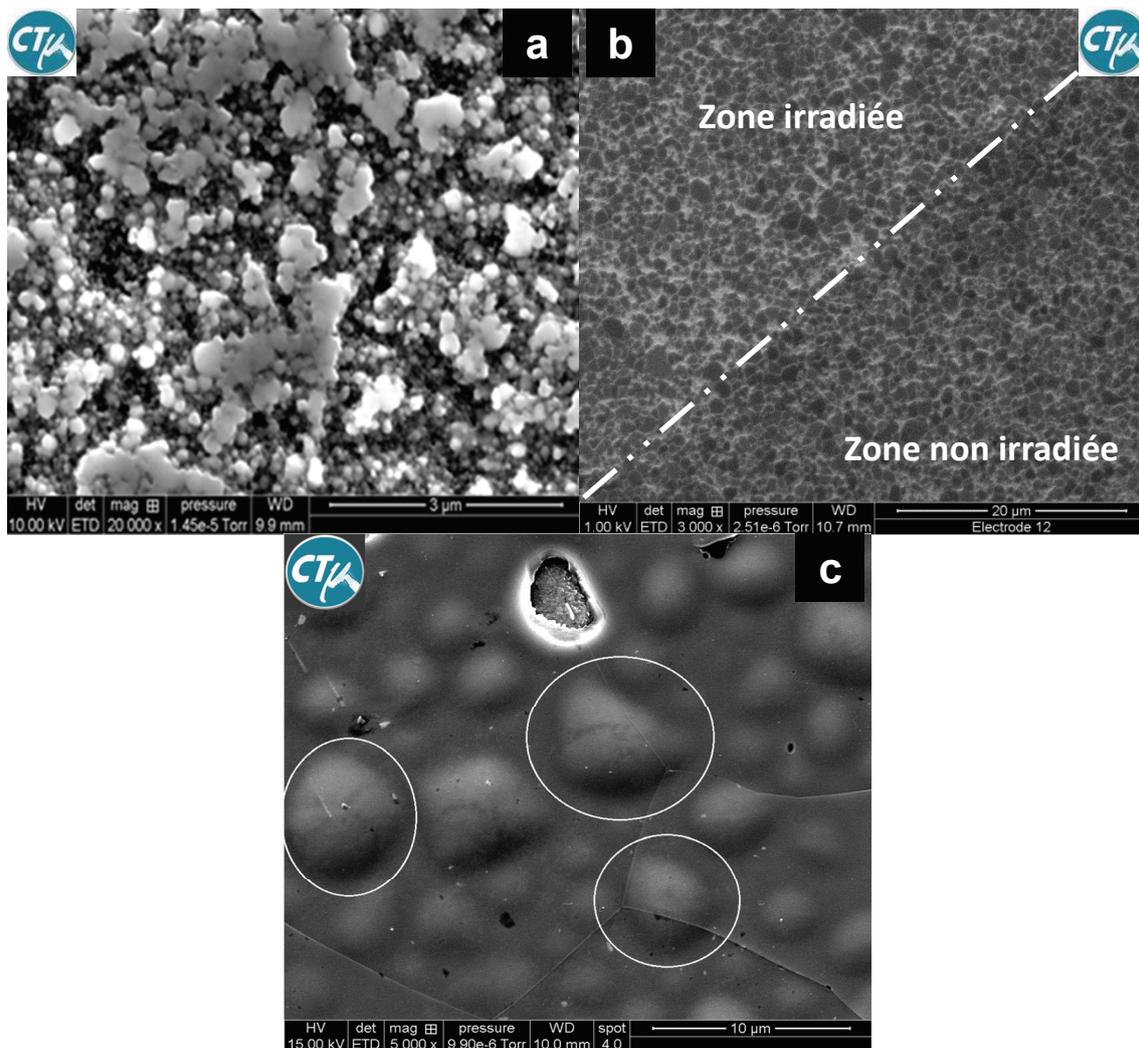
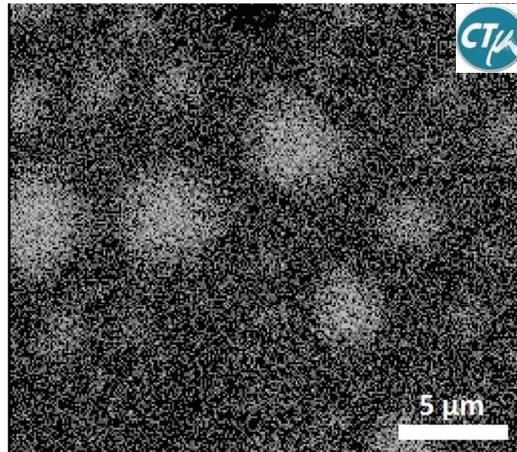


Figure V.3: Etat de surface de l'échantillon a) nano b) micro et c) macro après irradiation à température ambiante à la fluence  $\Phi^{\text{Ar}}$ .

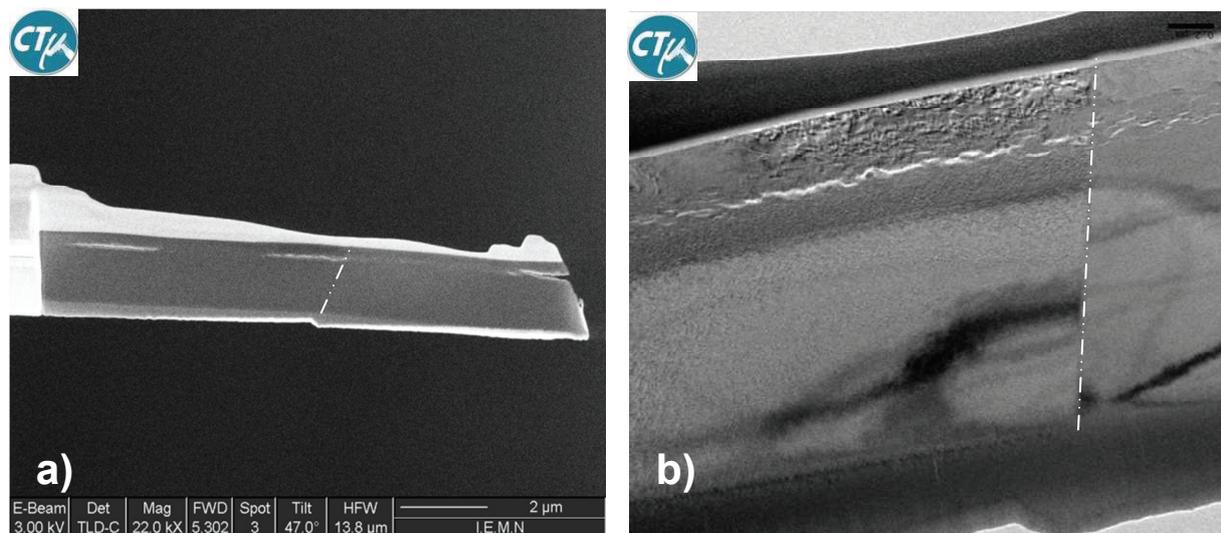
## Microstructure Macro

Les cloques observées en figure V.3c) sur l'échantillon macro correspondent à des zones enrichies en argon comme observé par MEB-EDS sur la figure V.4.



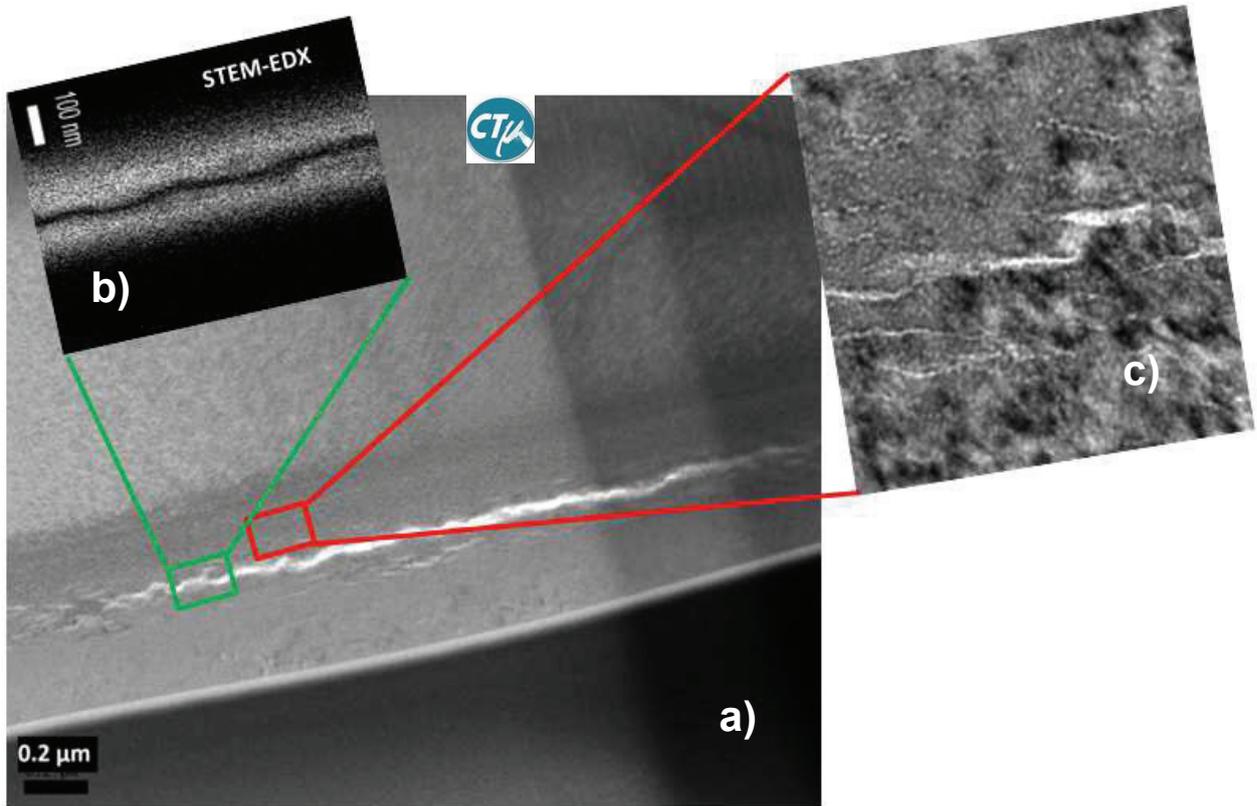
**Figure V.4: Cartographie MEB-EDS présentant des zones enrichies en argon à l'emplacement des cloques.**

Une lame FIB, observée en figure V.5a) par MEB, a été réalisée sur une zone contenant des cloques. On observe alors un gonflement de la surface qui coïncide avec la présence de fissures localisées. Une observation MET de cette lame mince (figure V.5b)), témoigne de la présence de ces fissures localisées à hauteur du  $R_p$  correspondant au maximum d'implantation des ions argon. On observe également la présence d'un joint de grain, représenté ici en pointillés blancs, qui semble stopper la propagation des fissures. En effet, celles-ci apparaissent moins étendues à droite du joint de grain. De plus, on ne retrouve pas de microfissures le long du joint de grain ce qui nous laisse supposer que le joint de grain de l'échantillon macro est relativement étanche à la libération d'argon et ne donne pas lieu à une mobilité accrue des atomes de gaz rare en comparaison au grain que l'on peut considérer comme un monocristal.



**Figure V.5: a) Image MEB-SE et b) image MET de l'échantillon Macro après irradiation à fluence  $\Phi^{Ar}$  à température ambiante.**

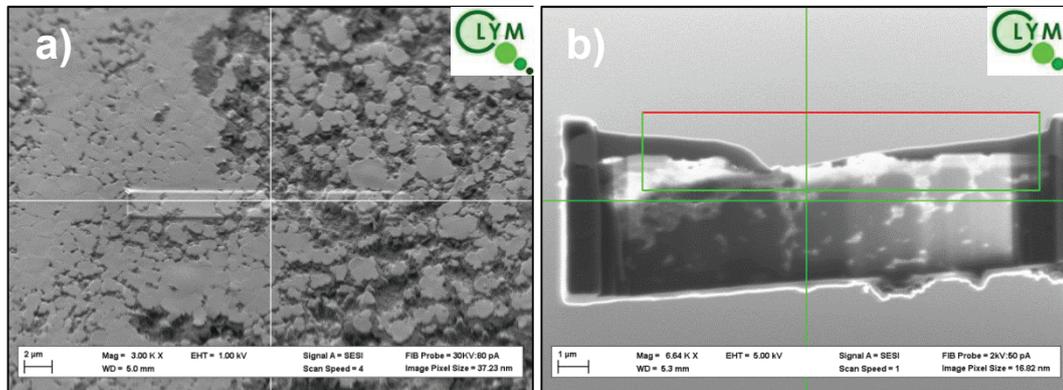
La figure V.6a) ci-dessous présente un cliché MET de l'échantillon macro dans une zone fissurée. Une analyse en mode STEM-EDX (figure V.6b)) a été réalisée sur la zone fissurée et témoin, de part et d'autre de la fissure, d'une forte présence d'argon. Un zoom sur la zone au-dessus de la fissure (figure V.6c)) révèle la présence de nanobulles sphériques d'argon, de même que la présence de défauts allongés parallèles à la surface qui résultent de la coalescence locale de nanobulles d'argon.



**Figure V.6: a) Image MET d'une microfissure b) cartographie STEM-EDX en argon c) image MET zoomée au dessus de la fissure sur l'échantillon Macro après irradiation sous la fluence  $\Phi^{Ar}$  à température ambiante.**

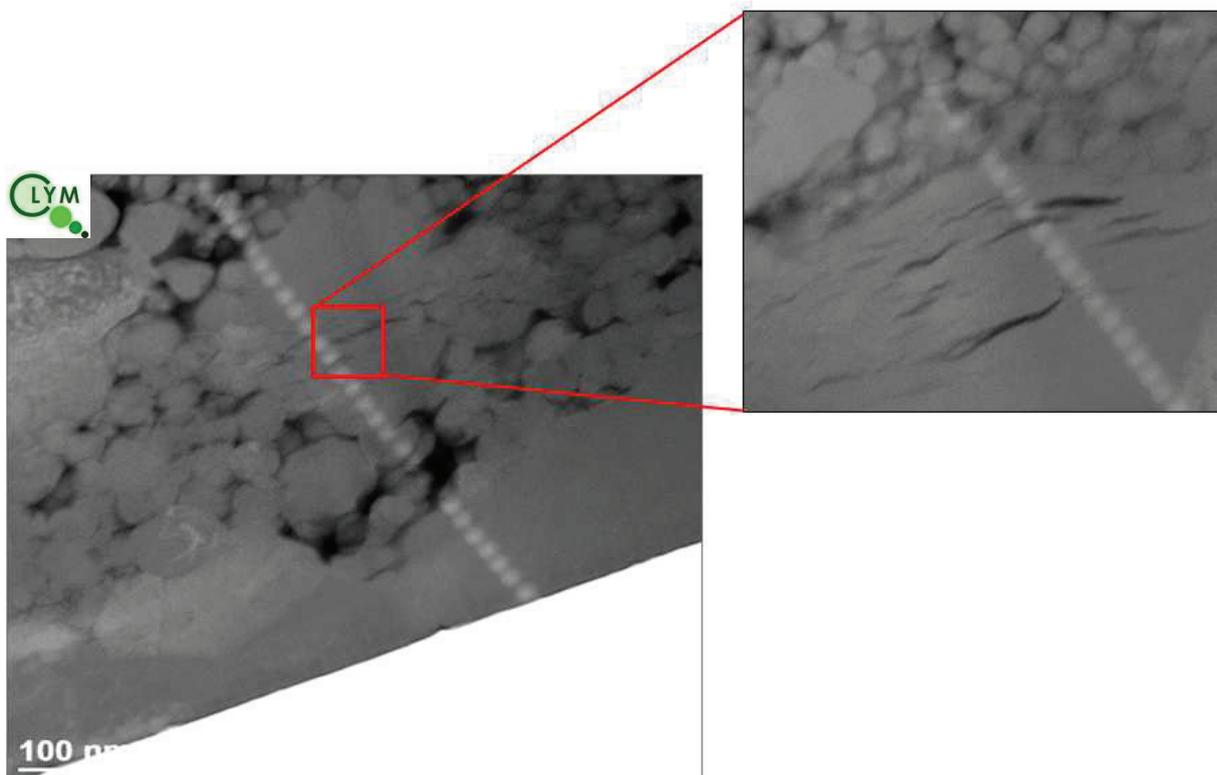
## Microstructure Nano

Une lame FIB, observée en figure V.7b) par MEB-SE, a été réalisée sur une zone « à cheval » entre une zone cohésive et une zone creusée présentant une forte rugosité de surface (cf. figure V.7a)).



**Figure V.7: Découpe FIB d'une lame mince sur l'échantillon nano irradié à  $\Phi^{Ar}$  à température ambiante.**

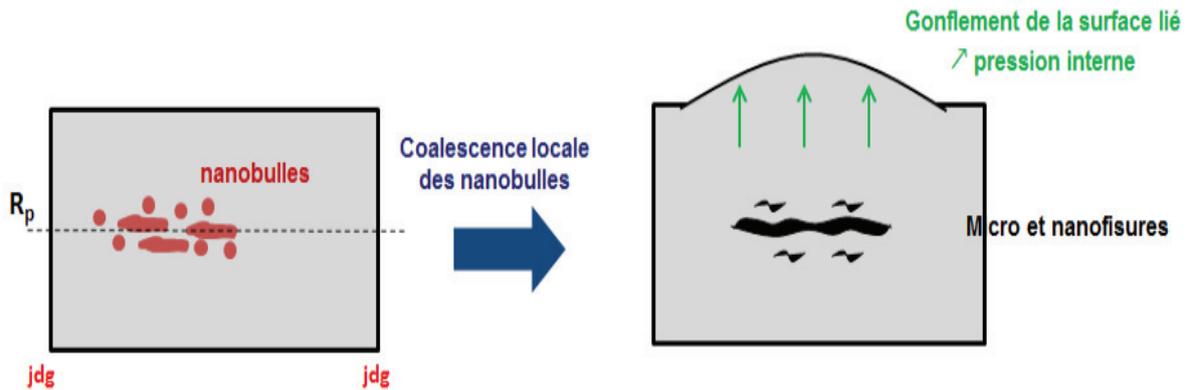
La figure V.8 ci-dessous présente un cliché MET de l'échantillon nano après irradiation à température ambiante à la fluence  $\Phi^{Ar}$ . On observe, dans le cas de grain de taille supérieure à 100 nm, la présence de nanofissures éparses à hauteur du  $R_p$ . On observe également, en surface de l'échantillon, l'absence de gonflement qui traduit très probablement une évacuation de l'argon facilitée par la porosité ouverte de l'échantillon nano.



**Figure V.8: Image MET de l'échantillon Nano après irradiation à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à température ambiante.**

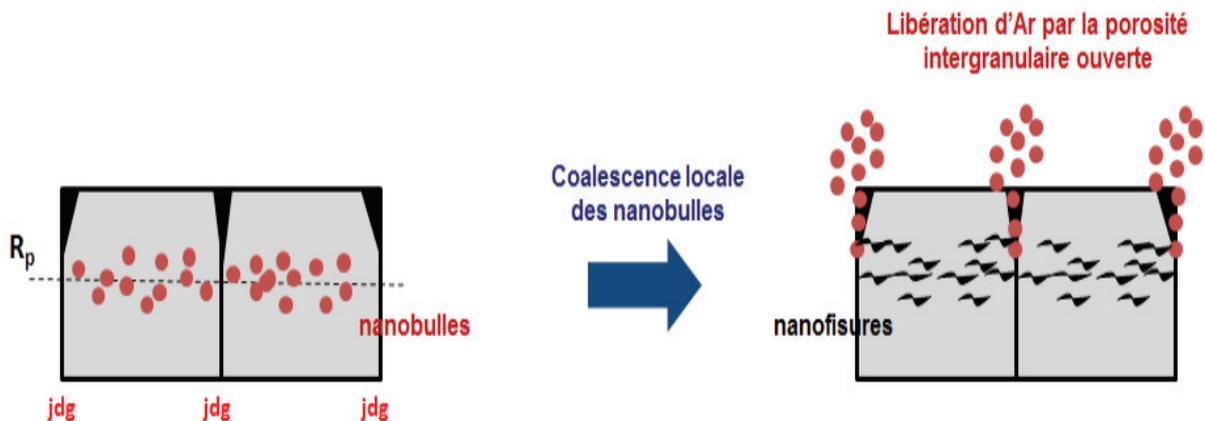
**En résumé pour les irradiations à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$**

Concernant l'échantillon macro (cf. figure V.9), l'implantation d'argon à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$  a induit la présence de nanobulles à hauteur du maximum d'implantation ( $R_p$ ). La coalescence de ces nanobulles a entraîné l'accroissement des contraintes locales et la formation de micro et de nanofissures. Du fait de la bonne étanchéité des joints de grains, même lorsque les fissures interceptent les joints de grains, il n'y a pas de libération de l'argon. En effet, seul un gonflement de la surface résultant de l'accroissement de la pression interne est induit laissant apparaître une surface cloquée.



**Figure V.9: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon macro suite à l'irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$ .**

Concernant l'échantillon nano (cf. figure V.10), l'implantation d'argon à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$  a induit la présence de nanobulles à hauteur du  $R_p$ . La coalescence de ces nanobulles a entraîné la formation de nanofissures qui s'étendent jusqu'à intercepter les joints de grains. La forte porosité intergranulaire ouverte du nanomatériau a induit la libération d'argon et justifie l'absence de gonflement de la surface par une relaxation des contraintes internes.



**Figure V.10: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon nano suite à l'irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$ .**

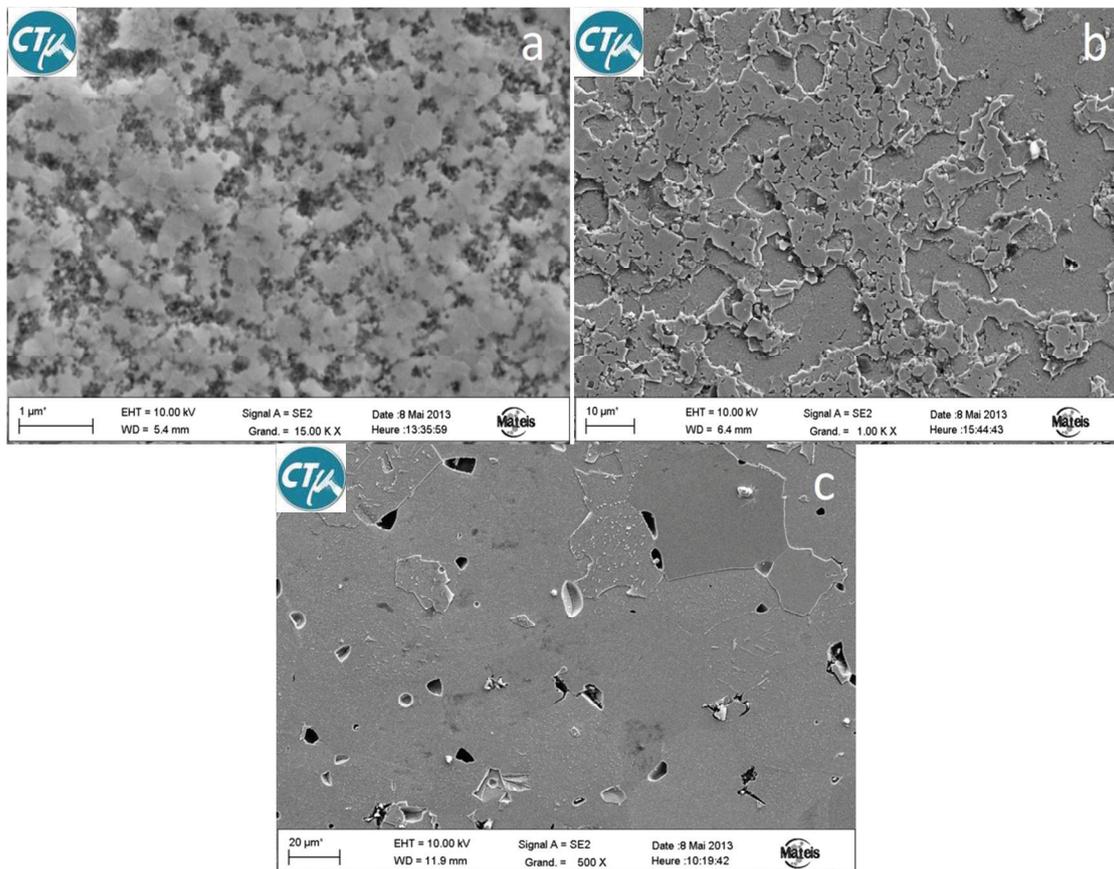
### 5.1.2.2 Irradiations à 1000°C sous $\Phi^{Ar}$

La figure V.11 présente l'état de surface des échantillons nano, micro et macro après irradiation à 1000°C à la fluence  $\Phi^{Ar}$ .

On observe pour la microstructure nano (figure V.11 a)) une décohésion de certains grains et un creusement des joints de grains qui se traduisent par une augmentation de la rugosité de surface. La morphologie de surface de l'échantillon nano après irradiation à 1000°C est proche de celle observée après irradiation à température ambiante (cf. figure V.3 a)).

En ce qui concerne les microstructures micro (figure V.11 b)) et macro (figure V.11 c)) on observe un état de surface différent avec la présence de délaminations de grains voire d'ensembles de grains. Ces délaminations sont plus étendues dans le cas de l'échantillon macro avec un arrachement de matière qui suit le contour des grains et témoigne donc d'un rôle potentiel du joint de grain. Pour ces deux microstructures, l'évolution de surface après irradiation à 1000°C diffère de celle observée après irradiation à l'ambiante et témoigne du rôle joué par la température.

Ces phénomènes de délamination étant plus prononcés pour l'échantillon macro que micro, nous allons donc étudier préférentiellement l'échantillon macro.

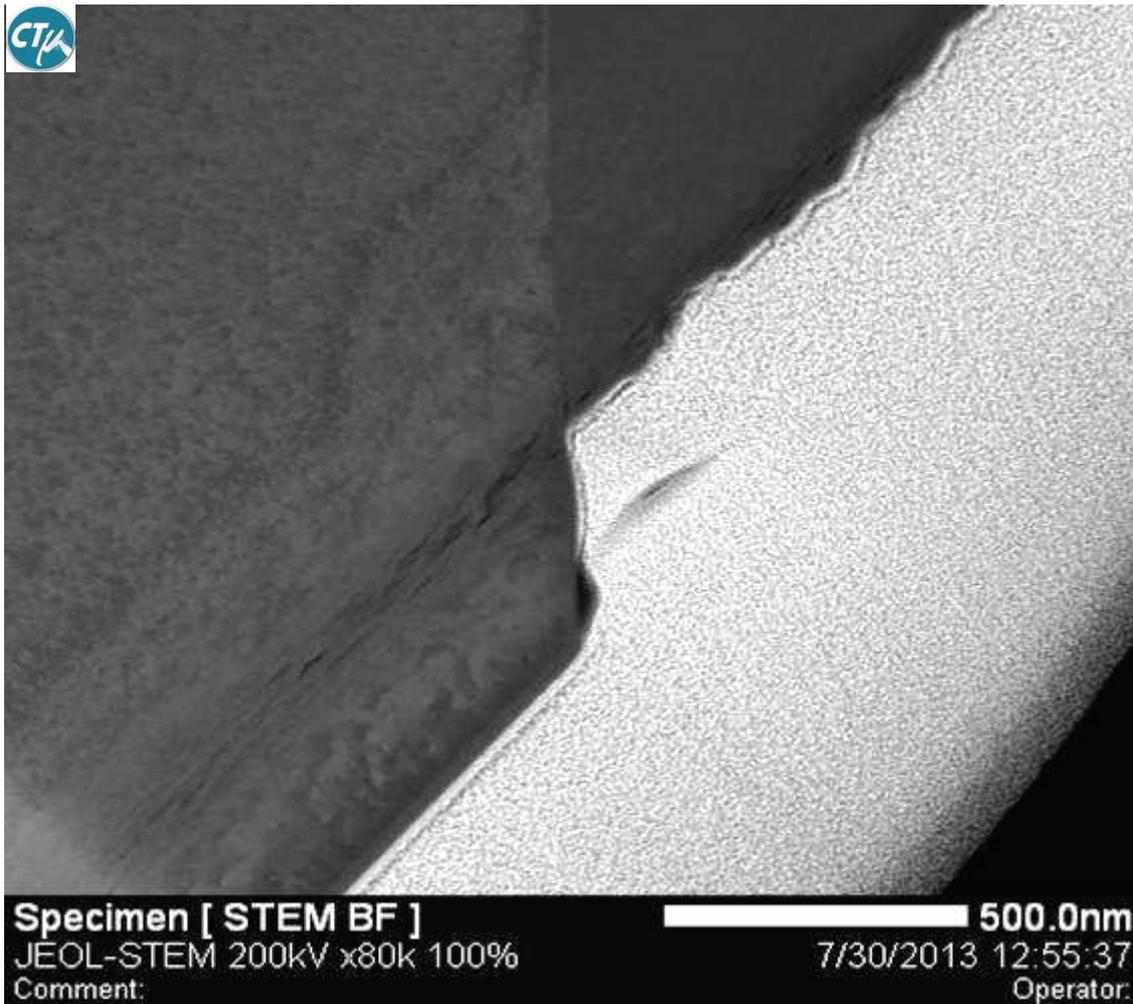


**Figure V.11: Etat de surface de l'échantillon a) nano b) micro et c) macro après irradiation à 1000°C à la fluence  $\Phi^{Ar}$ .**

## Microstructure Macro

Une lame mince a été réalisée sur l'échantillon macro de TiC irradié à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C (figure V.11 c)) sur une zone de transition entre un grain délaminé et un grain intact. Une analyse STEM de cette lame mince est représentée en figure V.12.

D'après ce cliché, l'épaisseur de matière délaminée au cours de l'irradiation avoisine les 230 nm (proche du  $R_p$ ), profondeur à laquelle on observe des microfissures étendues sur le grain intact. Cette délamination coïncide avec la présence d'un joint de grain et témoigne donc d'un éventuel rôle joué par ce dernier.



**Figure V.12: Image STEM de l'échantillon Macro après irradiation à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C. Focus sur une zone de transition entre un grain délaminé et un grain intact.**

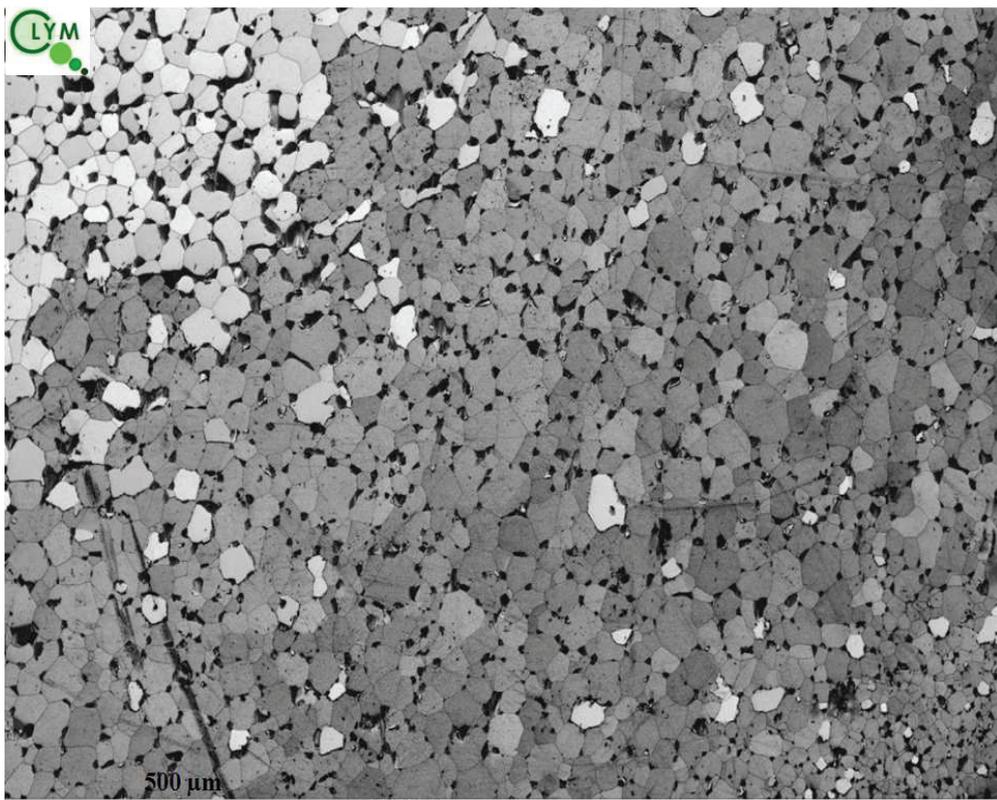
### *Analyse EBSD*

On peut se demander si les délaminations observées sur l'échantillon macro vont dépendre de l'orientation cristallographique de chaque grain. La technique EBSD va nous permettre de répondre à cette question.

La technique EBSD conduit dans le cas de nos échantillons, sous une tension d'accélération des électrons de 10 kV, à une profondeur sondée de l'ordre de 100 nm.

Cette technique, permettant de sélectionner des zones spécifiques de la surface, nous nous sommes focalisés sur l'échantillon macro qui présente des tailles de grains supérieures à 20  $\mu\text{m}$ . En effet, la présence de gros grains facilite la détermination des différentes orientations cristallines qui leur sont associées. L'analyse étant assez lourde à mettre en place, nous avons choisi de travailler préférentiellement sur l'échantillon irradié à 1000°C sous  $\Phi^{\text{Ar}}$  (conditions les plus extrêmes).

La figure V.13 montre une cartographie dite « en contraste de bandes » pour l'échantillon macro irradié sous forte fluence  $\Phi^{\text{Ar}}$  à haute température. Les grains qui n'ont pas été délaminés au cours de l'irradiation apparaissent en clair et présentent donc une bonne qualité de diffraction. Précisons que la qualité de la diffraction peut être atténuée, entre autres, par la déformation du réseau et la rugosité de surface. Ainsi, les grains non délaminés coïncident probablement avec des contraintes mécaniques plus faibles que pour les autres grains.

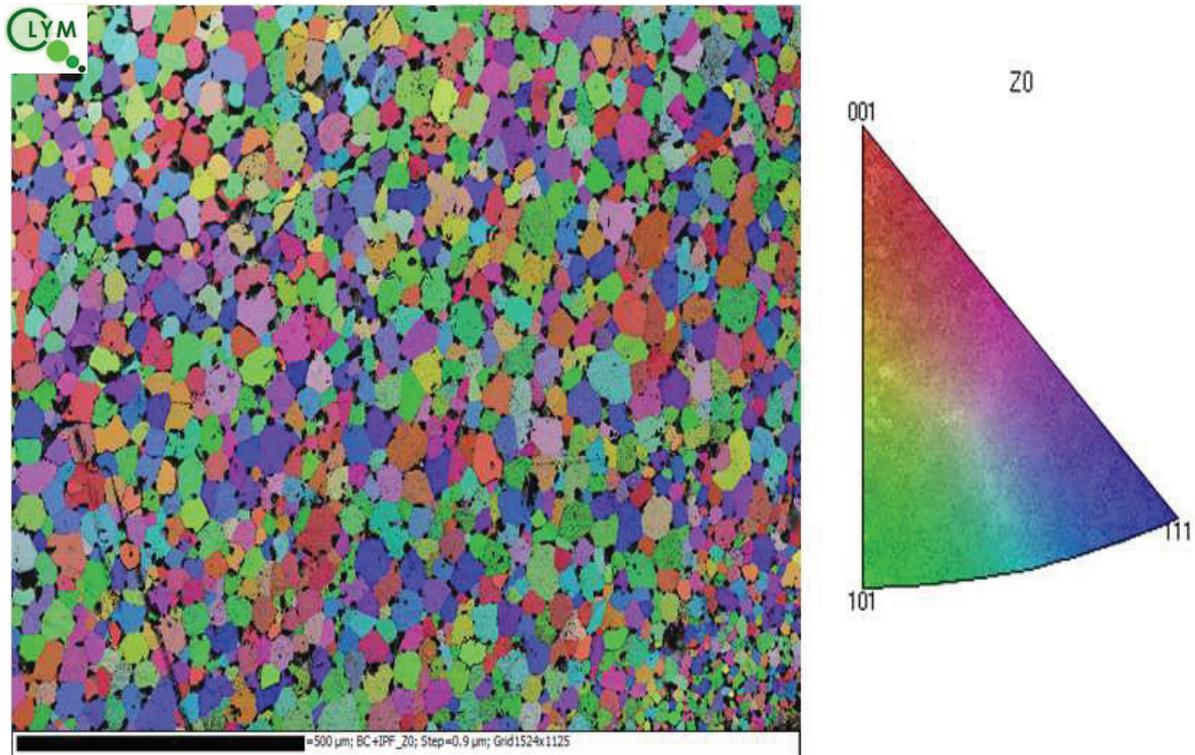


**Figure V.13: Cartographie en contraste de bandes obtenue par EBSD sur l'échantillon macro irradié à la fluence  $\Phi^{\text{Ar}}$  à 1000°C.**

Le traitement des données EBSD permet également de réaliser des cartographies avec un code de couleurs lié à la figure de pole inverse dans la direction Z (qui est l'axe d'irradiation) comprenant les grains délamérés et non délamérés (cf. figure V.14).

Cette figure de pole inverse montre la présence de cristallites orientées selon les directions  $\langle 100 \rangle$   $\langle 101 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  parallèles à l'axe d'irradiation à savoir l'axe 'Z'.

Les orientations de ces cristallites sont perpendiculaires aux plans (100) (101) et (111) qui ont produit ces diffractions.



**Figure V.14: Figure de pole inverse associée à l'ensemble de la cartographie en contraste de bandes de l'échantillon macro irradié à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C.**

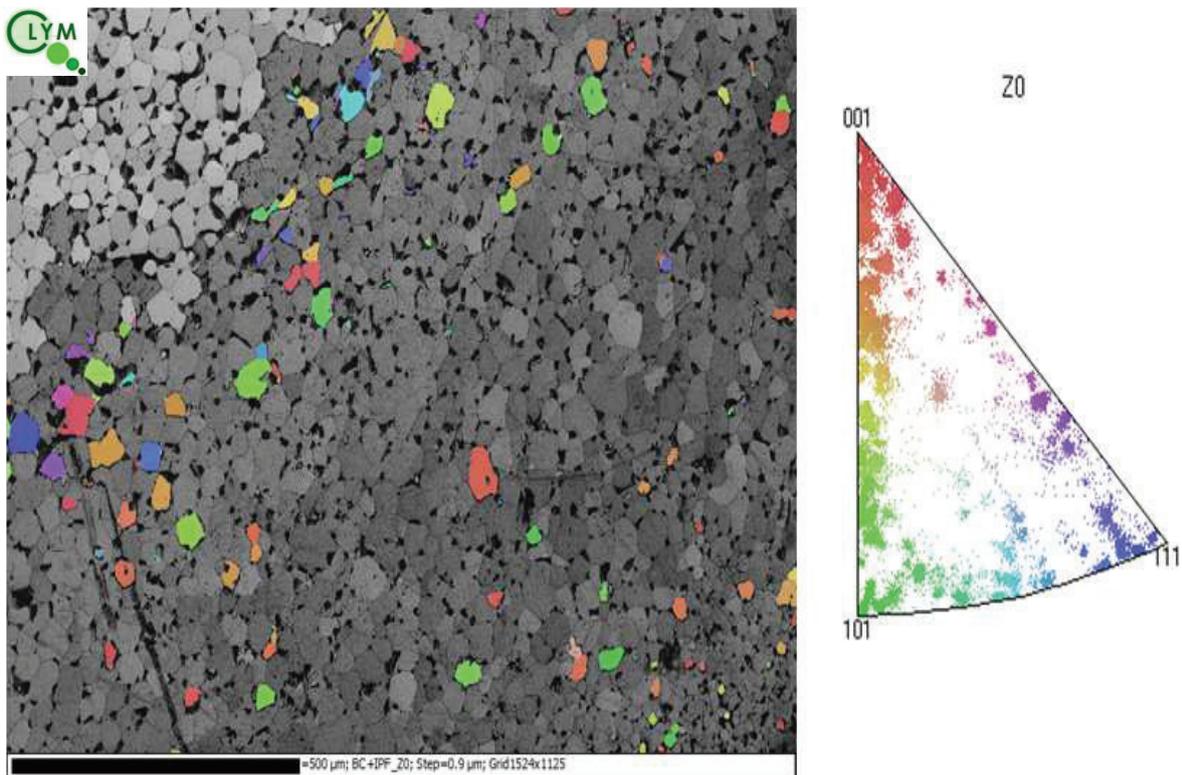
A l'aide d'un seuillage, nous avons sélectionné les grains non arrachés en laissant volontairement ceux qui se trouvent en haut à gauche de la figure V.15. En effet, cette zone est très probablement non irradiée car seul le bord de l'échantillon a été irradié.

On observe dans cette figure V.15, la figure de pole inverse associée aux grains non délaminés de l'échantillon. On déduit de cette figure que les cristaux dont les directions cristallographiques  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 101 \rangle$  sont alignées suivant l'axe 'Z' ont tendance à mieux résister à l'irradiation que l'orientation  $\langle 111 \rangle$ .

Une hiérarchie dans la sensibilité des grains à être délaminés peut être établie selon l'ordre suivant : orientations de grains  $\langle 111 \rangle$   $\langle 101 \rangle$   $\langle 100 \rangle$ .

Une autre cartographie a été réalisée dans une autre zone et témoigne de la même tendance.

A nouveau, l'orientation  $\langle 111 \rangle$  se distingue des autres. Le plan (111), perpendiculaire à cette orientation, est particulier. En effet, il s'agit du plan le plus dense, comptant la plus forte densité d'atomes de Ti et de C.

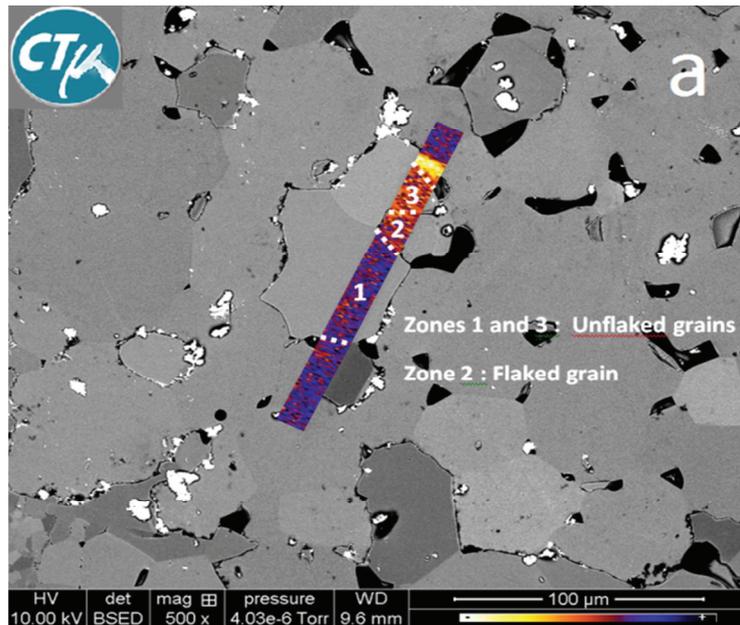


**Figure V.15: Figure de pole inverse associée aux grains non délaminés de l'échantillon macro irradié à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C.**

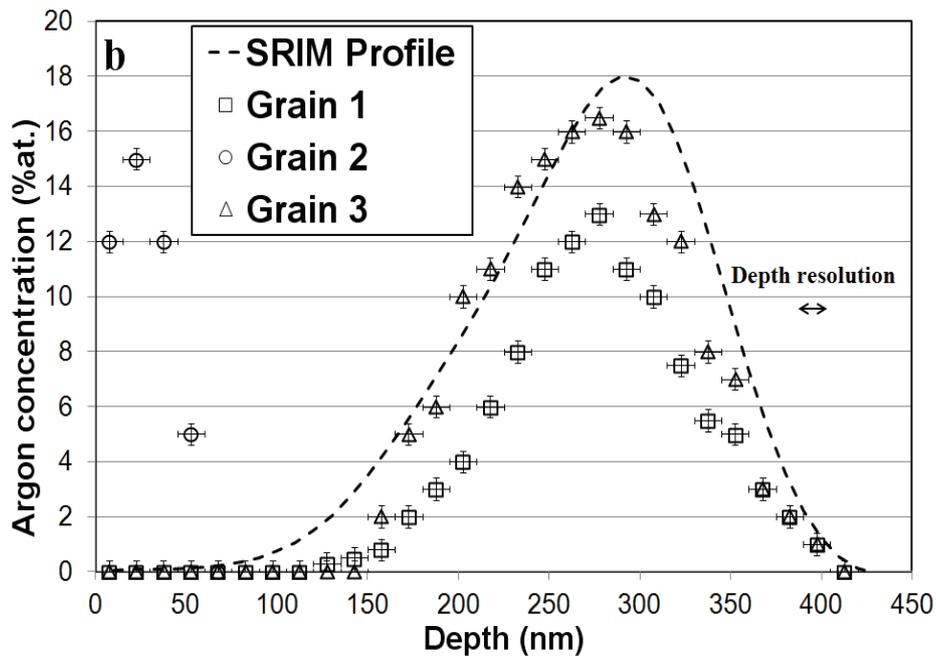
### *Profils en argon post-irradiation : analyse par micro-RBS*

Le suivi de la concentration d'argon en fonction de la profondeur a été réalisé localement sur l'échantillon macro afin d'observer les différences de teneur entre un grain délaminé et un grain intact.

Pour ce faire, une cartographie linéaire a été effectuée par Micro-Rutherford Backscattering Spectrometry sur l'échantillon macro et est représentée en figure V.16 a). Celle-ci contenait des grains délamérés et non délamérés.



\*unflaked grain/ flaked grain: grain non délamine/ grain délaminé

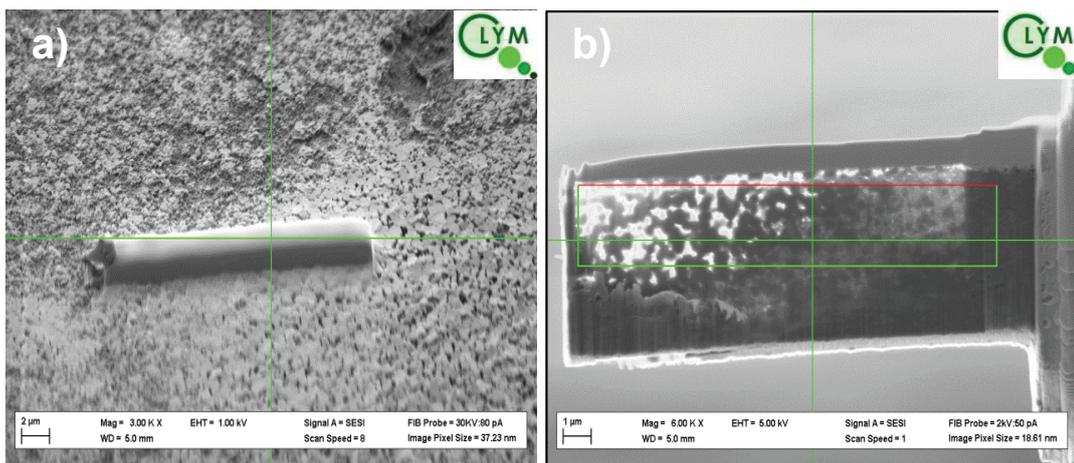


**Figure V.16:** a) Cartographie linéaire en argon ( $\mu$ RBS) avec la zone analysée observée par MEB-SE b) profil de concentration en argon en fonction de la profondeur selon le grain analysé.

Les profils de concentration en argon en fonction de la profondeur pour les grains 1 à 3 ont été extraits de la cartographie et sont représentés dans la figure V.16 b). On observe dans le cas du grain 2 qui est délaminé, que le profil de concentration en Ar est décalé vers la surface du grain. On a donc un mécanisme de transport de l'argon vers la surface. L'effet de la pression interne en argon sous la surface va produire cette délamination. L'épaisseur de la couche de diffusion de l'argon à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$  est d'environ 260 nm, elle est déduite de ces profils en faisant la différence entre la profondeur maximale d'implantation en Ar pour les grains 1 et 3 (~ 280 nm) et celle du grain 2 (~ 20 nm). Les profils de concentration en Ar des grains 1 et 3 sont centrés autour de 280 nm et donc proches du profil initial simulé par SRIM 2008<sup>®</sup> affichant un  $R_p$  d'environ 290 nm. Lorsque l'on compare, en relatif, l'aire des courbes 1 et 2 à celle de la courbe 3 (proche du profil SRIM) on en déduit une perte d'Ar de 80% dans le cas du grain 2 et de 30% dans le cas du grain 1 comparé au grain 2 (mécanisme de relâchement de l'argon).

### Microstructure Nano

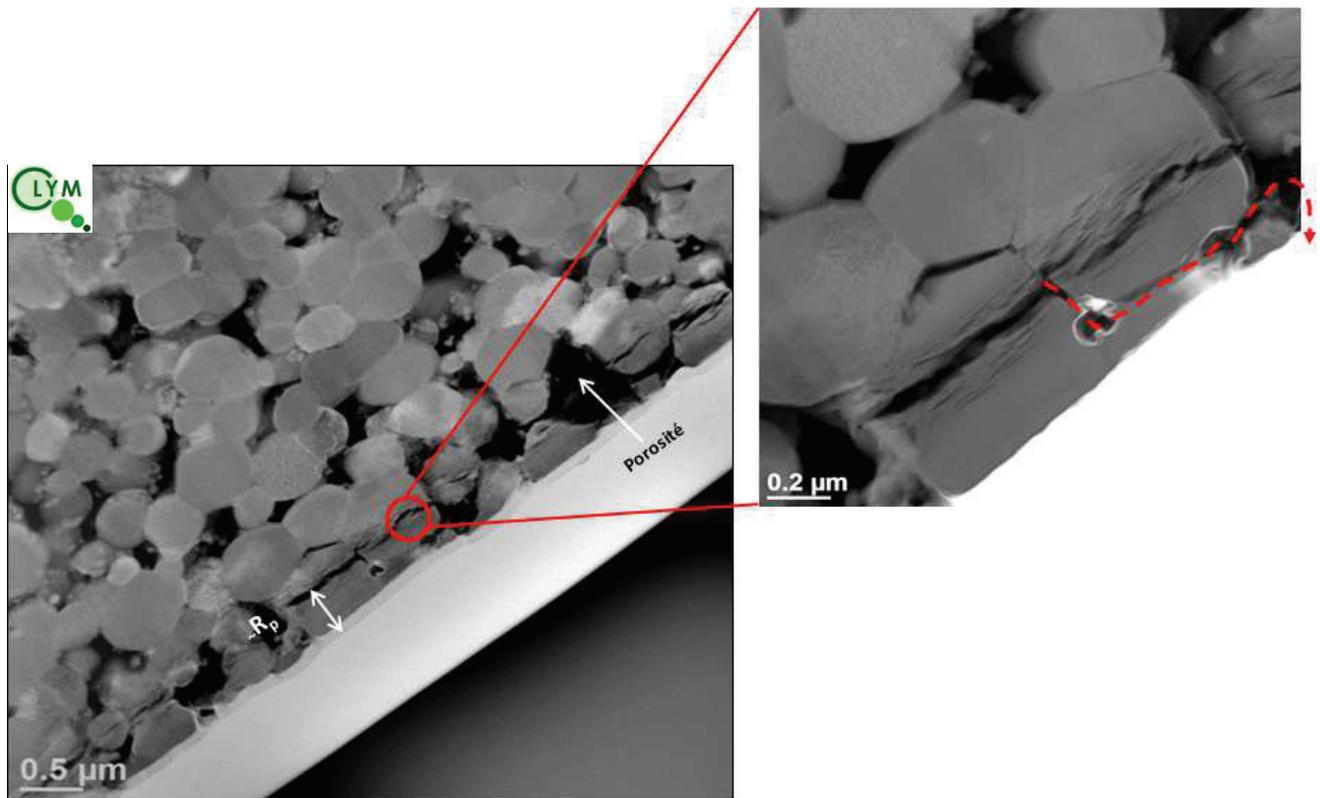
Une lame FIB, observée en figure V.17b) par MEB-SE, a été réalisée sur une zone « à cheval » entre une zone cohésive et une zone creusée présentant une forte rugosité de surface (cf. figure V.17a)).



La figure V.18 présente un cliché MET de l'échantillon nano après irradiation à 1000°C à la fluence  $\Phi^{Ar}$  avec un zoom sur une zone à taille de grains supérieure à 100 nm. On observe, dans ce cas précis, la présence de microfissures massives qui traversent entièrement les grains à hauteur du  $R_p$ .

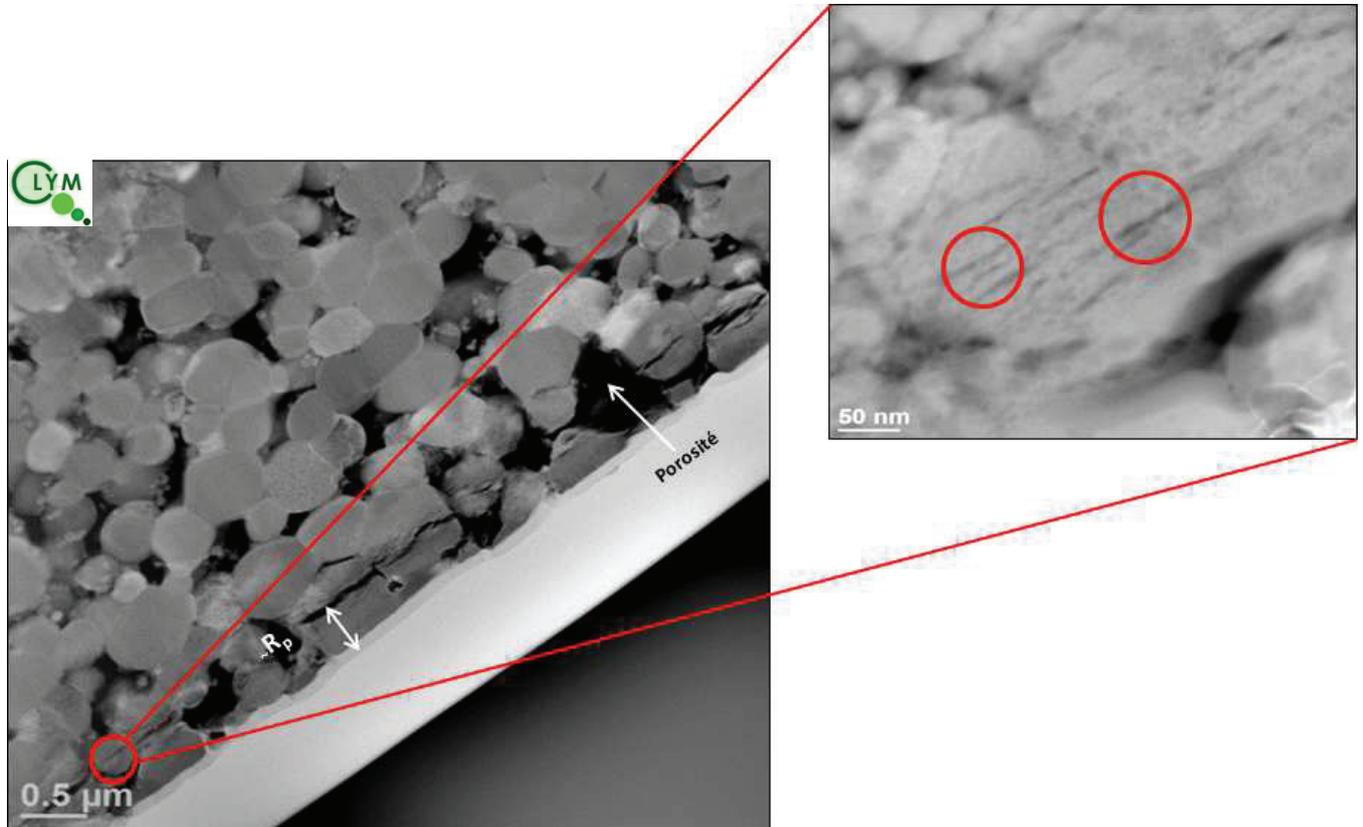
Pour rappel on observait, pour les grains de taille supérieure à 100 nm après l'irradiation à température ambiante, la présence de nanofissures éparses. Ceci souligne l'effet de la température qui accroît la coalescence des bulles d'argon et donc la fissuration.

On observe également, en surface de l'échantillon, l'absence de gonflement résultant de la forte porosité du nanomatériau (10%). En effet la présence de porosité intergranulaire ouverte sur la surface permet l'évacuation de l'argon (comme indiqué en pointillés rouges) et soulève l'importance de l'étanchéité des joints de grains sur la rétention des gaz.



**Figure V.18: Image MET de l'échantillon Nano après irradiation à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C. Focus sur des grains de taille supérieure à 100 nm.**

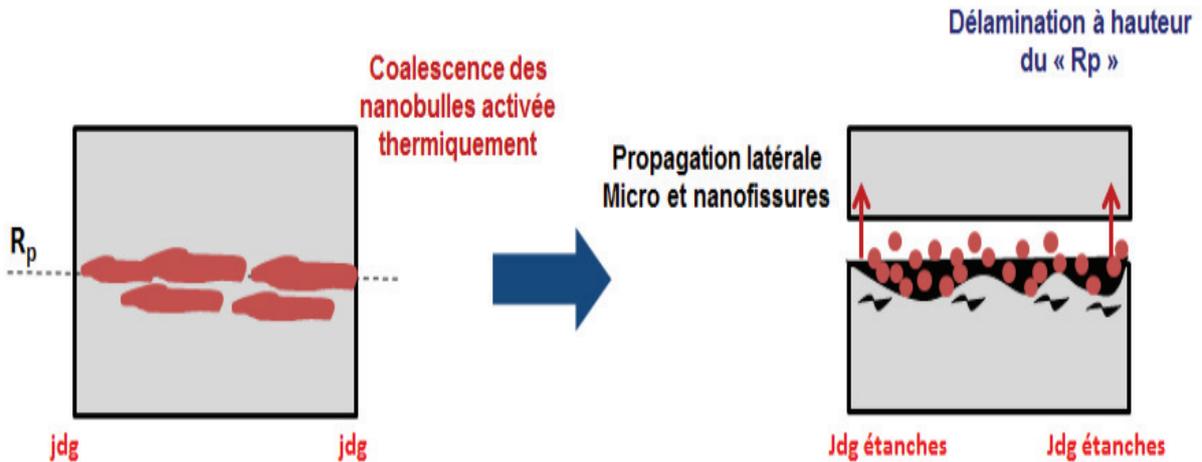
La figure V.19 présente un cliché MET de l'échantillon nano après irradiation à 1000°C à la fluence  $\Phi^{Ar}$  avec un zoom sur une zone à taille de grains inférieure à 100 nm. On observe, dans ce cas particulier, la présence de nanofissures plus éparées (cercles rouges) et beaucoup moins interconnectées à hauteur du  $R_p$ . L'absence de fissuration massive traduit potentiellement une meilleure résistance à la fissuration des grains de taille inférieure à 100 nm.



**Figure V.19: Image MET de l'échantillon Nano après irradiation à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C. Focus sur des grains de taille inférieure à 100 nm.**

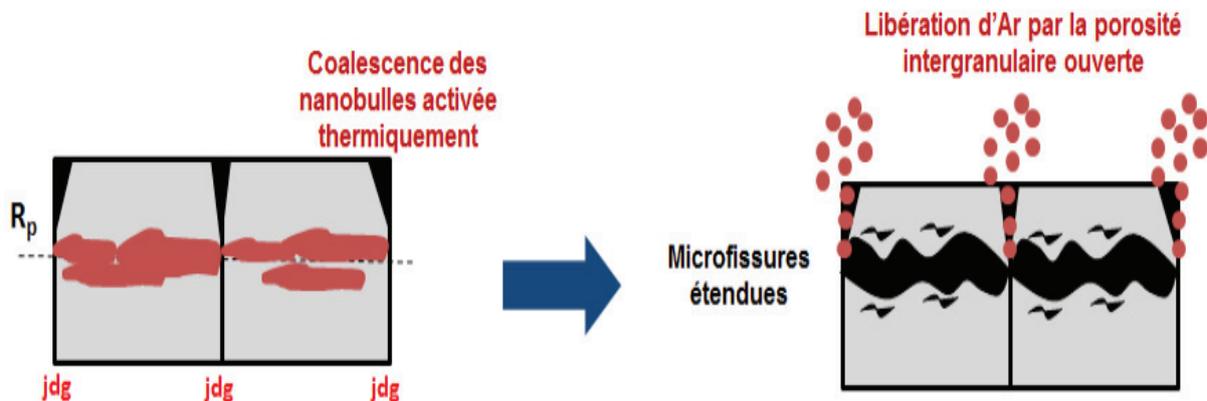
**En résumé pour les irradiations à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$**

Concernant l'échantillon macro (cf. figure V.20), l'implantation d'argon à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$  a induit la présence de nanobulles à hauteur du maximum d'implantation ( $R_p$ ). La forte coalescence de ces nanobulles, activé thermiquement à 1000°C, a entraîné la formation de nano et de microfissures qui se propagent latéralement jusqu'à atteindre les joints de grains. Du fait de la bonne étanchéité des joints de grains, lorsque la pression interne devient trop forte sous l'effet de la coalescence des nanobulles d'argon à 1000°C, une délamination du grain macro se produit à hauteur du  $R_p$ . Cette délamination aboutit à la libération massive d'argon.



**Figure V.20: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon macro suite à l'irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .**

Concernant l'échantillon nano dans le cas de grains de taille supérieure à 100 nm (cf. figure V.21), l'implantation d'argon à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$  a induit la présence de nanobulles à hauteur du  $R_p$ . La forte coalescence de ces nanobulles, activé thermiquement à 1000°C, a entraîné la formation de nano et de microfissures qui se propagent latéralement jusqu'à atteindre les joints de grains. La forte porosité intergranulaire ouverte du nanomatériau a induit la libération d'argon par cette dernière et justifie l'absence de délamination.



**Figure V.21: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon nano suite à l'irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .**

### 5.1.2.3 Traitement thermique post irradiation à 1000°C

On peut se demander si une irradiation à 1000°C conduit aux mêmes effets que celle menée à la température ambiante puis chauffée à 1000°C. Cette expérience a été réalisée sur un échantillon macro irradié à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$  puis recuit à 1000°C sous un vide secondaire pendant une durée équivalente à celle de l'irradiation.

Pour rappel après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$ , on avait la présence de cloques sous la surface. Après recuit, on observe par MEB-SE (cf. figure V.22 a)) et par MEB en mode topographique (cf. figure V.22 b)) la présence de cratères de 1 à 5  $\mu\text{m}$  résultant de l'exfoliation de ces cloques (cercle vert en figure V.22 b)).

On observe également la présence de quelques délaminations éparses (cercle rouge en figure V.22 b)) beaucoup moins étendues qu'après irradiation à 1000°C.

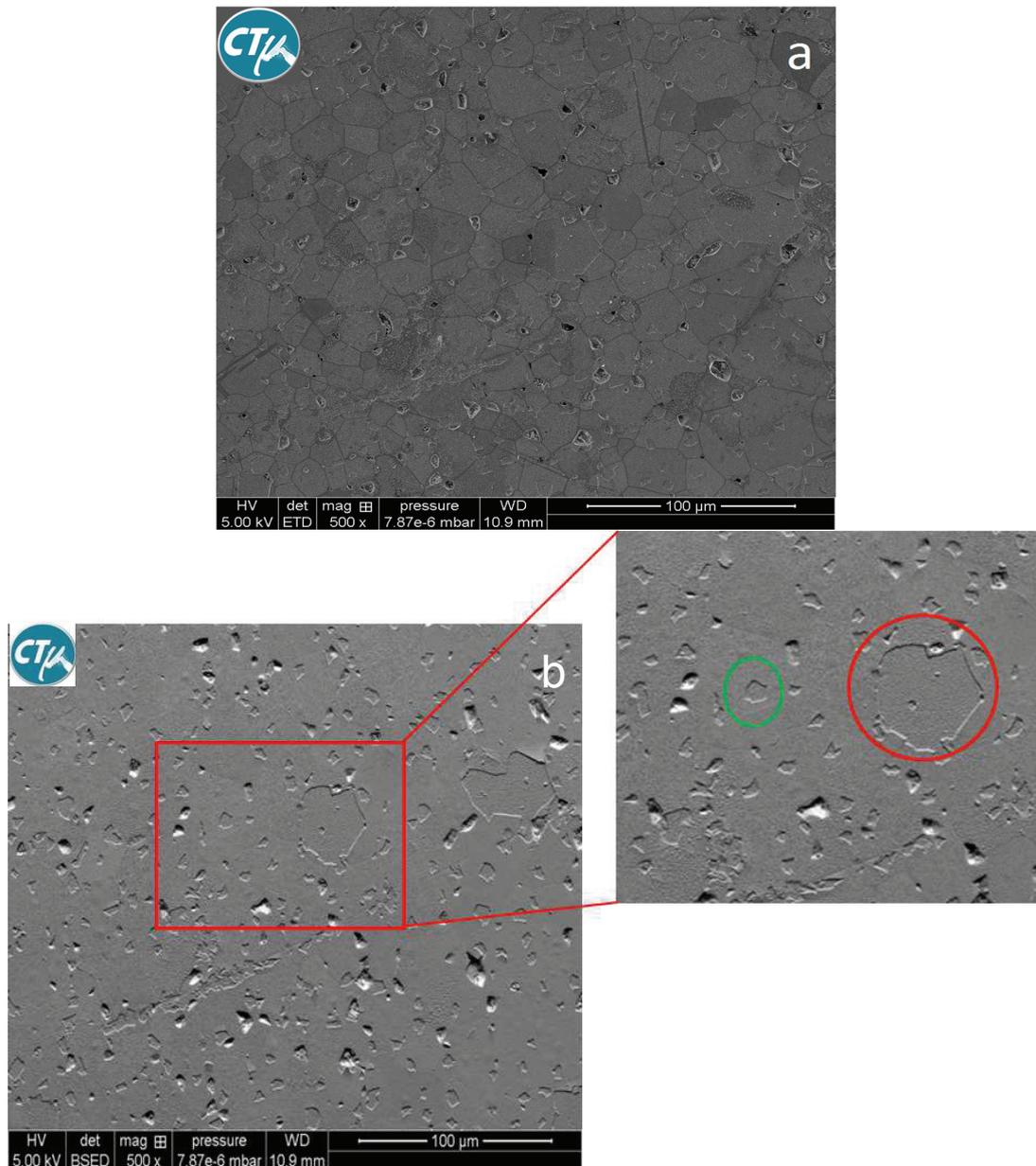
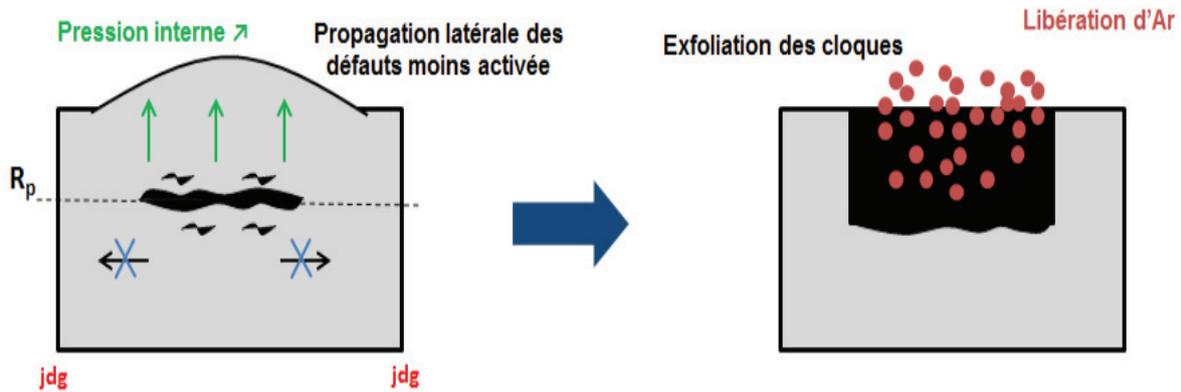


Figure V.22: Microstructure macro après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$  puis recuit à 1000°C: a) SEM-SE and b) SEM-Topographique.

### En résumé pour le traitement thermique post-irradiation à 1000°C

Concernant l'échantillon macro, l'irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$  a induit la présence de défauts (nanofissures et microfissures remplies d'argon) à hauteur du  $R_p$ . Le recuit à 1000°C a induit une expansion verticale de ces défauts qui accroît la pression interne. En revanche, la mobilité latérale de ces défauts semble moins activée qu'après une irradiation simultanée à 1000°C. En effet, on observe en majorité des exfoliations de cloques induisant la libération d'argon et très peu de délaminations qui indiquent que les défauts atteignent très peu les joints de grains.



**Figure V.23: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon macro suite au traitement thermique post-irradiation à 1000°C.**

On constate donc qu'irradier à 1000°C ne conduit pas aux mêmes effets qu'irradier à température ambiante puis chauffer à 1000°C. Ces expériences ont permis de mettre en évidence une synergie entre les effets d'irradiation et ceux associés à la température.

## 5.2 Etude de l'oxydation du TiC au cours des irradiations en $\text{Ar}^+$

La distribution en profondeur de la concentration en oxygène des microstructures nano et micro a été obtenue par NBS avec des particules  $\alpha$  de 7,5 MeV. Ces profils déterminés sur une profondeur de l'ordre de 700 nm ont été réalisés avant et après irradiation à température ambiante ou à 1000°C.

Pour les trois microstructures étudiées, les cristallites d'oxydes présentes en surface après irradiation ont été observées au MEB.

### 5.2.1 Profils de concentration en oxygène par RBS

#### Microstructure nano

La figure V.24 présente l'évolution de la concentration atomique en oxygène pour l'échantillon nano pré-irradié (c'est-à-dire poli et recuit et avant irradiation) et après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{\text{Ar}}$ .

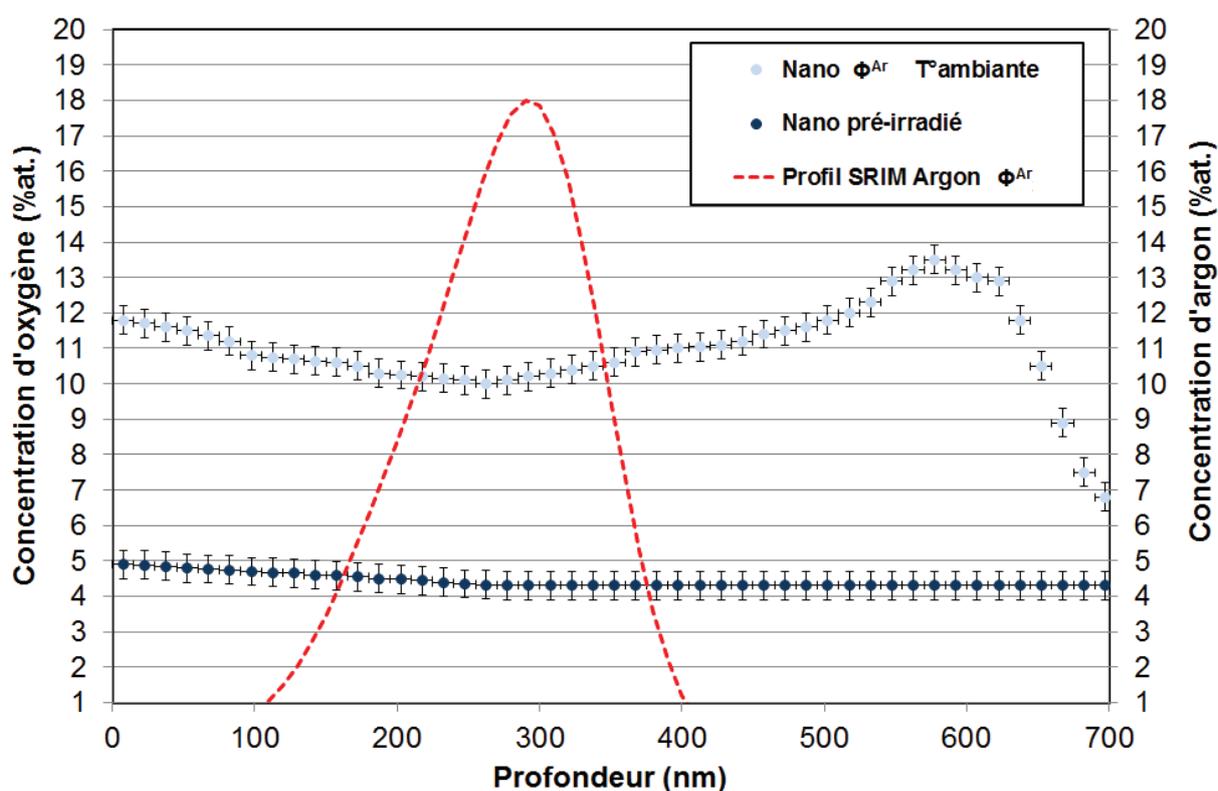


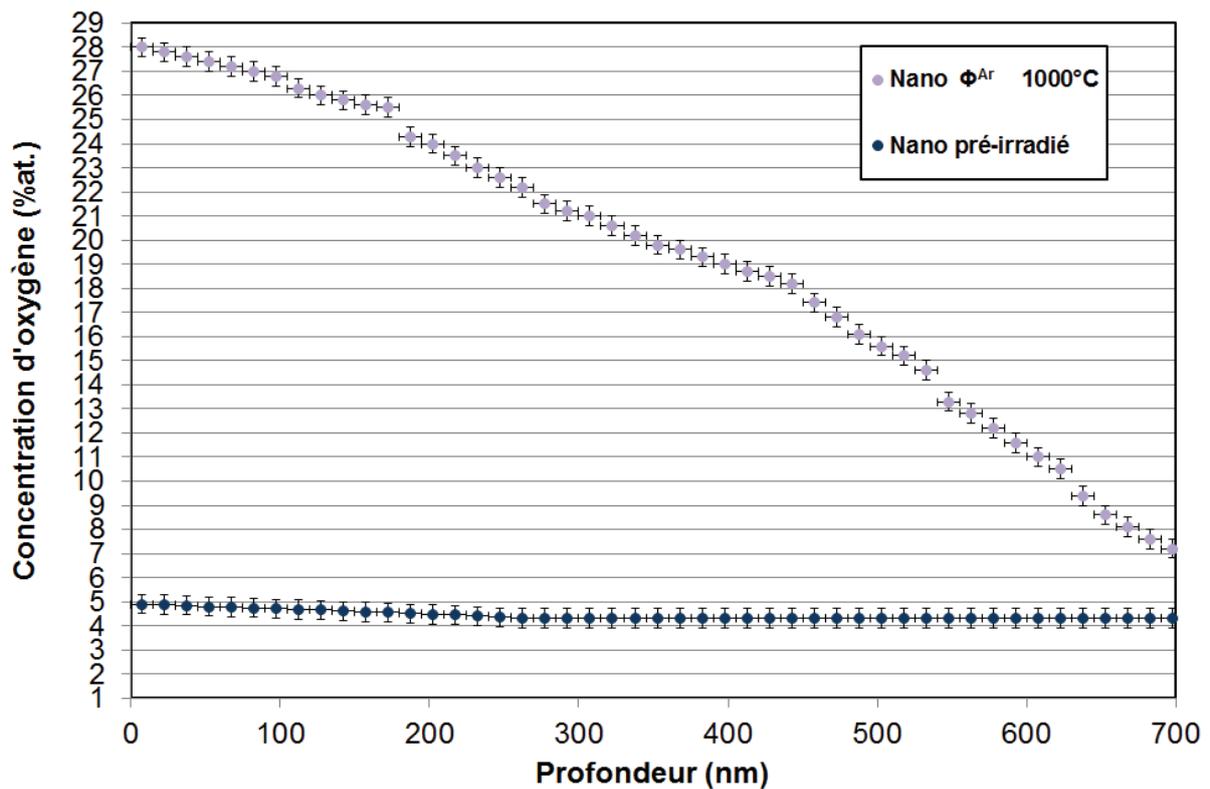
Figure V.24: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon nano pré-irradié et après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{\text{Ar}}$ .

La teneur en oxygène semble doubler après irradiation par des ions  $\text{Ar}^+$  à température ambiante en passant de 5% at. en surface avant irradiation à 12 % at. après irradiation.

On observe également une déplétion en oxygène à une profondeur d'environ 260 nm pour l'échantillon nano irradié avec un minimum de concentration en oxygène de l'ordre de 10% atomique. Cette profondeur correspond à la profondeur du maximum d'implantation des ions  $\text{Ar}^+$ . Comme nous l'avons vu précédemment par MET, des microfissures sont créées à cette

profondeur à cause du gonflement de la microstructure induit par la pression d'argon. Ainsi, la présence de bulles d'argon autour du Rp induit cette déplétion en oxygène. On peut également affirmer que, pour une profondeur avoisinant les 700 nm, la concentration en oxygène avoisine les 7% at. et s'approche de la concentration de l'échantillon avant irradiation.

La figure V.25 présente l'évolution de la concentration atomique en oxygène dans l'échantillon nano pré-irradié et après irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .



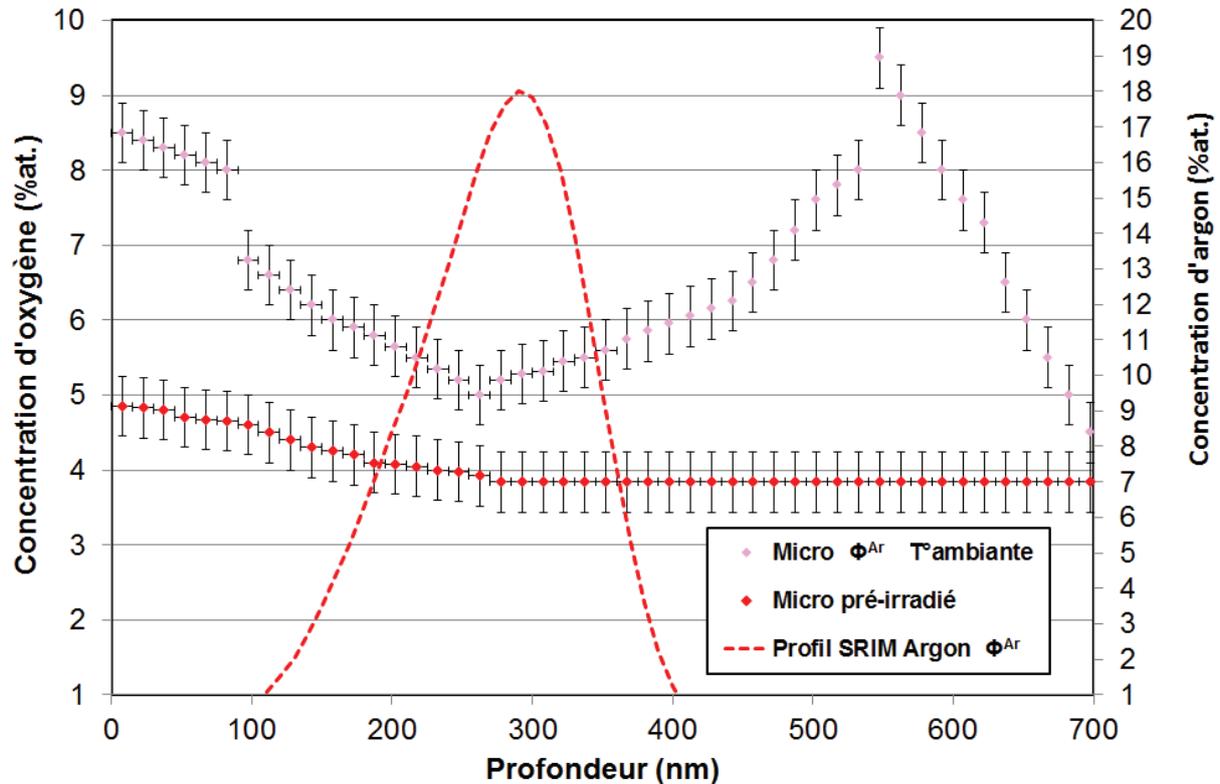
**Figure V.25: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon nano pré-irradié et après irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .**

On constate que l'oxydation est beaucoup plus forte qu'à température ambiante puisque le taux d'oxygène atteint 28 % at. en surface. La teneur en oxygène diminue lorsque la profondeur augmente pour atteindre une teneur proche de l'état observé avant irradiation à une profondeur d'environ 700 nm.

A 1000°C, on n'observe pas la déplétion en oxygène précédemment constatée à température ambiante. En effet, à 1000°C, la mobilité de l'argon s'accroît ce qui entraîne une évacuation possible de l'argon par les fissurations créées au maximum d'implantation ainsi que par les joints de grains. De plus la forte porosité inhérente au matériau de microstructure nanométrique favorise l'évacuation massive d'argon.

### Microstructure micro

La figure V.26 présente l'évolution de la concentration atomique en oxygène pour l'échantillon micro pré-irradié et après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$ .



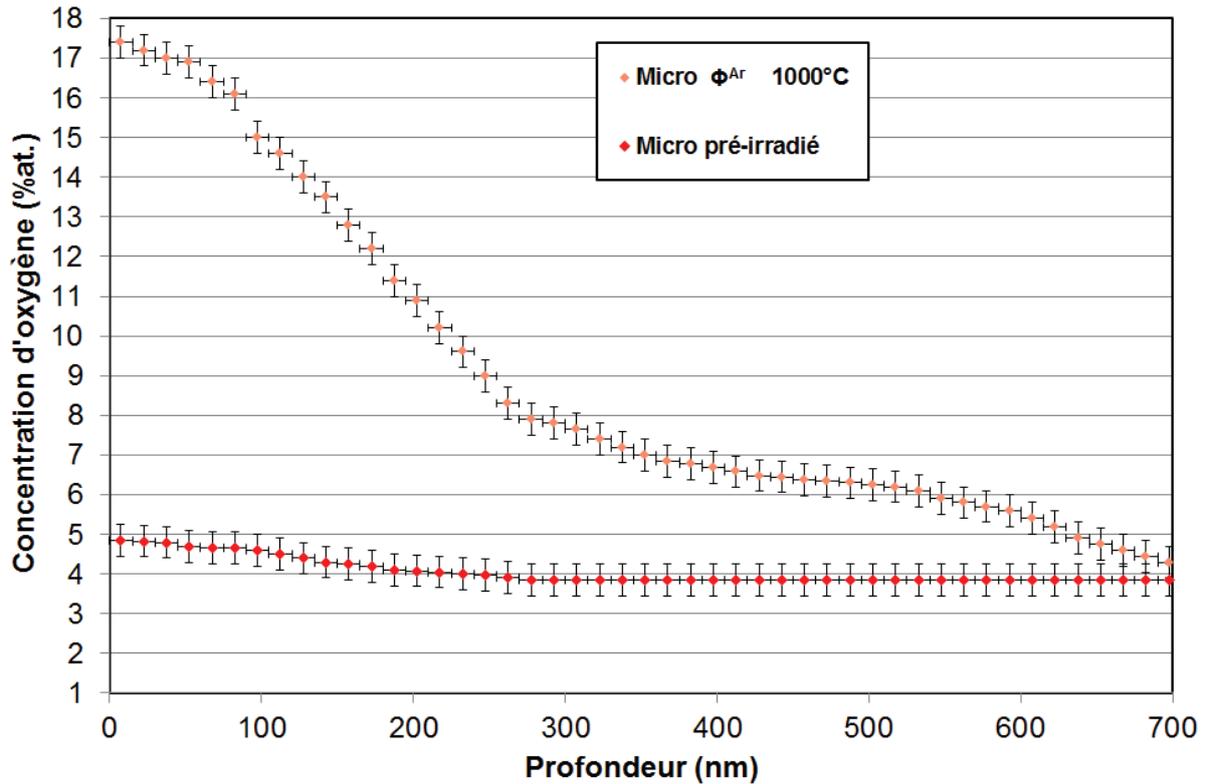
**Figure V.26: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon micro pré-irradié et après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$ .**

De la même manière que pour l'échantillon nano, on observe pour l'échantillon micro, une augmentation globale de la concentration en oxygène avec l'irradiation en ions  $Ar^+$  à température ambiante. Le taux d'oxygène en surface passe de 5 % at. avant irradiation à  $\approx 8$  % at. après irradiation. Cependant, cette augmentation du taux d'oxygène est moindre pour l'échantillon micro que pour l'échantillon nano, ce qui indique une forte propension de l'échantillon nano à s'oxyder comparé à l'échantillon micro.

On observe également une déplétion en oxygène après irradiation avec un minimum de concentration valant 5% at. pour une profondeur d'environ 260 nm.

Pour une profondeur d'environ 700 nm, la concentration en oxygène se stabilise autour de 4 à 5% atomique à hauteur de l'échantillon avant irradiation.

La figure V.27 présente l'évolution de la concentration atomique en oxygène dans l'échantillon micro pré-irradié et après irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .



**Figure V.27: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon micro pré-irradié et après irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .**

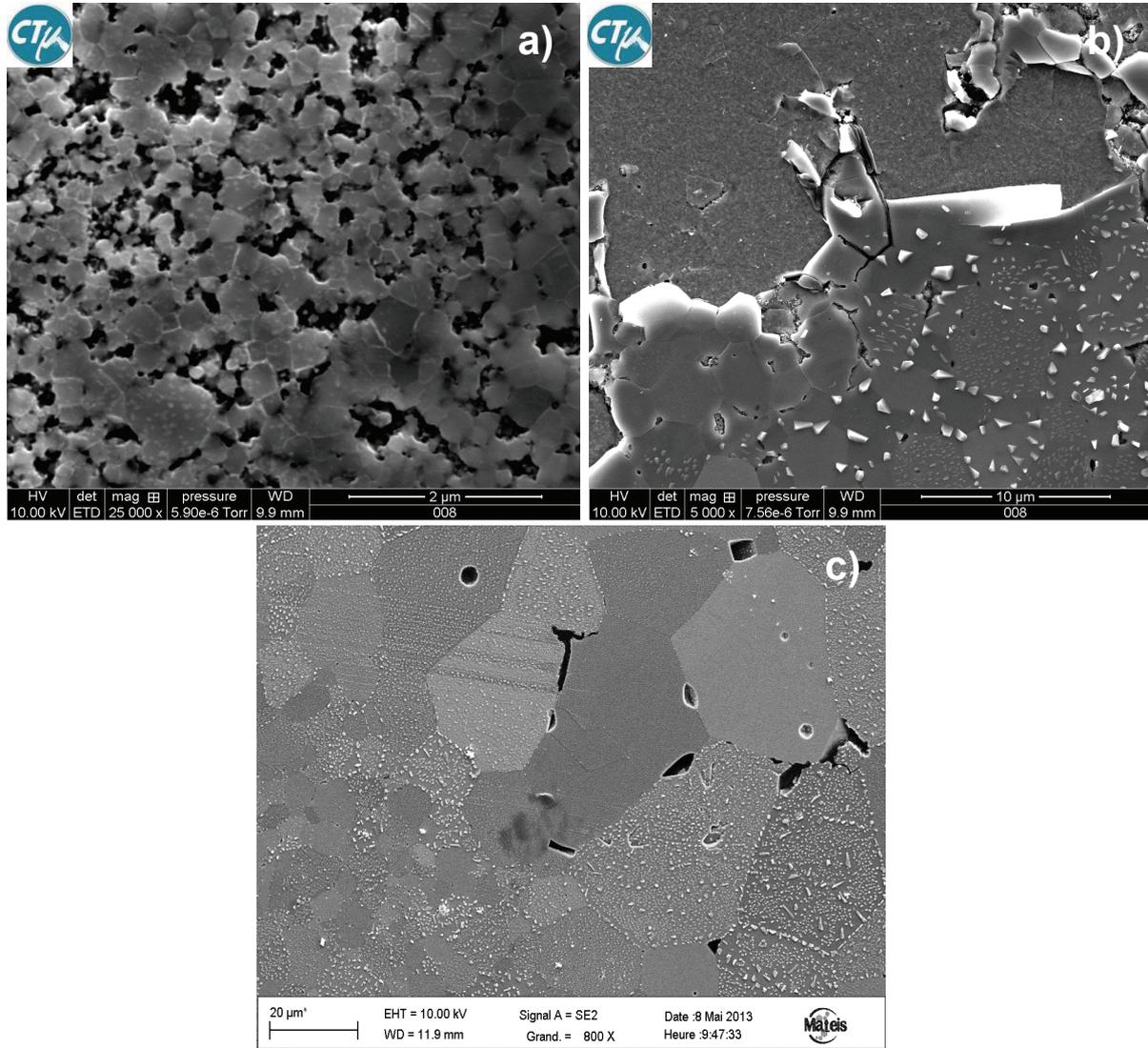
Tout comme pour la microstructure nano, l'oxydation est plus forte à 1000°C (18% at. en surface) qu'à température ambiante (9% at. en surface) ce qui confirme l'impact du facteur température sur l'oxydation des échantillons.

La microstructure micro se distingue de la microstructure nano par des taux d'oxygène en surface moindres ce qui vient confirmer la plus forte propension de la microstructure nanométrique à s'oxyder.

La concentration atomique en oxygène décroît depuis la surface jusqu'à une profondeur d'environ 700 nm pour atteindre une valeur d'environ 4% atomique comparable à l'état observé avant irradiation.

### 5.2.2 Observations morphologiques après irradiation sous $\Phi^{Ar}$ à 1000°C

Les échantillons nano, micro et macro irradiés à 1000°C sous la fluence  $\Phi^{Ar}$  présentent des cristallites oxydes en surface qui ont été observées par MEB-SE et sont représentées en figure V.28 :



**Figure V.28: Cristallites en surface observées par MEB-SE pour l'échantillon a) nano, b) micro et c) macro après irradiation à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ .**

L'oxydation des microstructures nano, micro et macro va s'initier par la croissance de cristallites de taille sub-nanométrique à micrométrique présentes au sein des grains mais aussi aux joints de grains (présence d'un liseré visible pour l'échantillon nano).

On observe une orientation des cristallites selon les grains avec des tailles variables et donc des cinétiques de croissance différentes. Certains grains sont dépourvus d'oxydes ce qui indique une anisotropie selon l'orientation cristalline du grain considéré. Ce phénomène avait déjà été souligné pour TiN mais aussi pour TiC dans une étude précédente menée par EBSD [Gavarini].

Un certain nombre de résultats complémentaires obtenus au cours de cette thèse, non présentés dans ce manuscrit, ont fait l'objet d'un article soumis à « Journal of Applied Physics » et résumé ci-dessous.

**Title :** Titanium carbide surface modifications under rare gas irradiation at high fluence

**Authors :** S. Gavarini<sup>a, c</sup>, N. Millard-Pinard<sup>a</sup>, V. Garnier<sup>b</sup>, M. Gherrab<sup>a, b</sup>, J. Baillet<sup>a</sup>, L. DERNONCOURT<sup>a</sup>, C. Peaucelle<sup>a</sup>, X. Jaurand<sup>c</sup>, T. Douillard<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3, UMR5822, IPNL, F-69622 Lyon, France

<sup>b</sup> INSA de Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Université de Lyon, Université Lyon 1, CTμ, 69622 Villeurbanne Cedex, France

**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 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> ions or 800 keV <sup>129</sup>Xe<sup>++</sup> ions. The irradiation fluence varied from 6×10<sup>16</sup> to 3.2×10<sup>17</sup> at.cm<sup>-2</sup>. 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 (<100nm) 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 fluencies. 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. In this article, we highlight the role played by gastight grain boundaries and porosity to explain the distinct behavior of microstructures.

### **Conclusion du chapitre**

Les irradiations en ions  $^{40}\text{Ar}^+$  de 500 keV ont été réalisées sur les 3 microstructures nano, micro et macro de TiC à température ambiante et à 1000°C sous une fluence de  $3.2 \pm 0.2 \times 10^{17}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Des traitements thermiques post-irradiations sur les échantillons irradiés à température ambiante ont permis d'étudier les effets de synergie entre température et irradiation.

Concernant les irradiations à température ambiante, on a observé, pour l'échantillon macro, la présence de cloques d'argon (de 1 à 5 µm de diamètre) sous la surface. De même qu'un gonflement localisé lié à la présence de microfissures sous la surface contenant de l'argon et induisant une forte pression interne. La relative étanchéité des joints de grains réduit la libération d'argon.

On observe pour les microstructures nano et micro, une décohésion de certains grains et un creusement des joints de grains qui se traduisent par une augmentation de la rugosité de surface. Dans le cas de l'échantillon nano, la forte porosité intergranulaire ouverte a induit la libération d'argon et justifie l'absence de gonflement de la surface par une relaxation des contraintes internes.

Concernant les irradiations à 1000°C, on a observé en surface pour les échantillons micro et macro, la présence de délaminations de grains voir d'ensembles de grains. Ces délaminations sont plus étendues dans le cas de l'échantillon macro avec un arrachement de matière qui suit le contour des grains et témoigne donc du rôle du joint de grain.

Concernant l'échantillon macro, l'implantation d'argon à 1000°C a induit la présence de nanobulles à hauteur du maximum d'implantation ( $R_p$ ). La forte coalescence de ces nanobulles, activé thermiquement à 1000°C, a entraîné la formation de nano et de microfissures qui se propagent latéralement jusqu'à atteindre les joints de grains. Du fait de la bonne étanchéité des joints de grains, lorsque la pression interne devient trop forte sous l'effet de la coalescence des nanobulles d'argon à 1000°C, une délamination du grain macro se produit à hauteur du  $R_p$ . Cette délamination aboutit à la libération massive d'argon.

Pour l'échantillon nano on observe, de la même manière qu'à température ambiante, une augmentation de la rugosité de surface. La forte coalescence de ces nanobulles, activé thermiquement à 1000°C, a entraîné la formation de nano et de microfissures qui se propagent latéralement jusqu'à atteindre les joints de grains. La forte porosité intergranulaire ouverte du nanomatériau a induit la libération d'argon par cette dernière et justifie l'absence de délamination.

Un post-traitement thermique à 1000°C, après irradiation à température ambiante a été réalisé sur l'échantillon macro. Le recuit à 1000°C a induit une expansion verticale de ces défauts qui accroît la pression interne. En revanche, la mobilité latérale de ces défauts semble moins activée qu'après une irradiation simultanée à 1000°C. En effet, on observe en majorité des exfoliations de cloques induisant la libération d'argon et très peu de délaminations qui indiquent que les défauts atteignent très peu les joints de grains.

Pour les trois microstructures étudiées, une forte oxydation en surface des échantillons a été observée avec des tailles de cristallites variables selon la taille et l'orientation des grains. Les analyses NBS ont montré une plus forte tendance de la microstructure nano à s'oxyder. Cette forte oxydation pour l'échantillon nano, liée à la surface spécifique élevée des nanograins, se caractérise par l'oxydation continue de certains joints de grains (liseré visible) et la présence de cristallites de tailles sub-nanométriques pas toujours observables par MEB.

L'absence de cristallites pour certains grains est liée à leur orientation cristallographique. En effet, il a été montré par Gavarini *et al.* [Gavarini] que ces cristaux d'oxyde correspondaient à TiO, voire à des oxydes de degré supérieur selon le stade auquel se trouve l'oxydation (de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à TiO<sub>2</sub>). Il a également été démontré que certaines orientations cristallines sont préférentiellement oxydées. Ainsi l'orientation <111> semble la plus préservée avec des cristaux d'oxyde de très petite taille.

## Références Chapitre V

- [Bès.c] R. Bes, C. Gaillard, N. Millard-Pinard, S. Gavarini, P. Martin, S. Cardinal, C. Esnouf, A. Malchère, A. Perrat-Mabilon. Xenon behavior in TiN: a coupled XAS/TEM study *J. Nucl. Mater.*, 434 (2013) 56–64.
- [Chen] J. Chen, P. Jung, H. Trinkaus, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2709.
- [Dautray] R. Dautray, J. Friedel and Y. Bréchet *C. R. Physique* 13 (2012) 480–518
- [Dickerson] C. Dickerson, Y. Yang, T. R. Allen. Defects and microstructural evolution of proton irradiated titanium carbide. *Journal of Nuclear Materials* 424 (2012) 62–68.
- [Gavarini] S. Gavarini, R. Bes, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, C. Peaucelle, A. Perrat-Mabilon, V. Garnier, and C. Gaillard, “A comparative study of TiN and TiC: Oxidation resistance and retention of xenon at high temperature and under degraded vacuum”, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 014-906.
- [Hojou.d] K. Hojou, S. Furuno, K.N. Kushita, N. Sasajima and K. Izui, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 141 (1998) 148-153.
- [SRIM] Stopping and Range of Ions in Matter: <http://www.srim.org>.
- [Zinkle] S. J. Zinkle, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 286 (2012) 4-19.

## Discussion/Conclusion et perspectives

Cette étude se place dans le cadre du développement de nouveaux matériaux de structure, présents dans l'assemblage combustible des futurs réacteurs dits de 4<sup>ème</sup> génération. Ces matériaux pourront se présenter sous forme de revêtements ou de matériaux massifs composites assurant le gainage du combustible.

Dans cette étude, nous avons choisi de nous intéresser au candidat potentiel qu'est le carbure de titane. TiC est une céramique réfractaire notamment réputée pour ses propriétés thermiques, ses propriétés mécaniques et son inertie chimique.

L'impact de la microstructure sur les propriétés du matériau, et en particulier la résistance à l'irradiation couplée à l'effet de la température et la rétention de produits de fission gazeux, est un aspect primordial qui a fait l'objet de cette thèse. Une attention particulière a également été portée tout au long de l'étude au comportement à l'oxydation du TiC puisque l'on sait que cet aspect est susceptible d'influencer fortement les propriétés du matériau en conditions réacteur normales ou accidentelles.

La première étape de ce travail de thèse consistait à maîtriser la phase d'élaboration du dit matériau en débutant par un travail de caractérisation des poudres utilisées. Nous avons choisi de travailler sur plusieurs lots de poudres commerciales de TiC d'une part, nanométriques (taille de cristallites comprise entre 40 et 130 nm) et d'autre part, micrométriques (taille de cristallites comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ ) afin de comparer leurs comportements.

Une étude comparative de l'oxydation sous air des nanopoudres et des micropoudres de TiC montre que l'oxydation complète des nanopoudres est plus rapide et se termine à plus basse température comparé aux micropoudres. Cette différence pourrait être liée au parcours de diffusion de l'oxygène de la surface de chaque grain vers son centre. La surface spécifique des nanopoudres, 50 fois plus importante que celle des micropoudres, contribue à leur plus rapide oxydation.

Les mêmes réactions d'oxydation sont observées pour les nanopoudres et les micropoudres :  $\text{TiC} \rightarrow \text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$  avec la formation successive des oxydes suivants :  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  et  $\text{TiO}_2$ . Ce qui indique un mécanisme d'oxydation similaire pour les deux types de poudre mais avec un décalage en température pour la formation des différents oxydes. L'association entre ces réactions et les diagrammes ATD/ATG a été rendu possible par de la DRX en température et ces corrélations ont permis de clarifier certains points qui étaient mal compris à notre connaissance dans la littérature. Le rôle de l'oxygène piégé dans les poudres s'est avéré négligeable dans le processus d'oxydation comparé à la diffusion de l'oxygène à travers la poudre [Gherrab].

Une étape importante dans l'élaboration d'une céramique de TiC nanostructurée est celle de la dispersion des nanopoudres qui se fait généralement en milieu aqueux. Dans l'eau, le taux d'oxydation des nanopoudres (principalement en  $\text{TiO}_2$  sous forme anatase) croît graduellement avec le temps d'exposition et est accompagnée d'une forte diminution de la taille des cristallites. La cinétique d'oxydation dans l'eau étant relativement lente pour des temps d'expositions courts (1 jour), celle-ci ne va pas nous gêner pour le temps de préparation de la dispersion. Cependant, les nanopoudres ont facilement tendance à former des agrégats/agglomérats (dont le nombre et la force de liaison dépend de la voie de synthèse de la nanopoudre) rendant la dispersion difficile. Un protocole de dispersion (pH, ultrasons, dispersant) qui a été validé sur un lot de nanopoudre commerciale n'a pas donné de résultats

probants pour un lot supposé identique et commandé en plus grande quantité chez le même fournisseur. La différence de qualité des lots de nanopoudres, liée à la présence d'agrégats à fortes liaisons, n'a pas permis de mener à bien l'étape de dispersion. Malgré cette étape non aboutie, nous avons choisi de poursuivre nos travaux en nous focalisant sur l'étude du processus de frittage.

Deux techniques de frittage ont été comparées, le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) et le frittage HP (Hot Press). Les résultats nous ont orientés vers la technique de frittage SPS car celle-ci a permis d'obtenir des échantillons de meilleure densité avec un grossissement de grains moindre que par HP. L'optimisation de différents paramètres du cycle SPS a permis de contrôler la taille de grain après frittage malgré la forte présence d'agrégats dans la poudre de départ aboutissant à certaines hétérogénéités locales de la microstructure. Ces paramètres optimisés ont permis d'accroître la densité des échantillons de TiC jusqu'à 97.3%.

Afin d'obtenir 3 microstructures types, les paramètres du SPS ont été adaptés. Ces microstructures sont : la microstructure notée « nano » caractérisée par une taille de grains d'environ 340 nm et une densité de 90% ; la microstructure « micro » avec une taille de grains avoisinant les 1  $\mu\text{m}$  et une densité de 97.3% ; la microstructure « macro » caractérisée par une taille de grains moyenne de 25  $\mu\text{m}$  et une densité de 95.6%.

La concentration atomique en carbone obtenue par la méthode nucléaire d'analyse NBS (Nuclear Backscattering Spectrometry) s'est avérée identique pour les échantillons nano, micro et macro ( $\approx 40\%$  at.) et comparable à la composition en carbone de la poudre initiale. La concentration atomique en oxygène quant à elle, fut comparable pour les échantillons nano et micro ( $\approx 4\%$  at.) et largement inférieure pour l'échantillon macro ( $\approx 1.8\%$  at.).

Le taux d'oxygène est resté relativement faible pour les trois microstructures en comparaison avec la valeur obtenue pour la poudre ( $\approx 10\%$  at.) probablement en raison de l'atmosphère réductrice imposée durant le frittage. L'échantillon macro, synthétisé en imposant un palier de 10 heures à la température de 1975°C (comparé à un palier d'1 heure pour les autres microstructures), comprend moins d'oxygène que les autres microstructures ce qui tend à confirmer la forte réduction de l'oxygène par l'environnement graphite du SPS.

Des irradiations externes en  $^{40}\text{Ar}^+$  de 500 keV ont été réalisées sur les 3 microstructures (nano, micro, macro) de TiC. La fluence d'irradiation sélectionnées  $\Phi^{\text{Ar}}$  ( $3.2 \pm 0.2 \times 10^{17} \text{ Ar/cm}^2$ ) correspond à une quantité très élevée de dpa (350 dpa). Les irradiations ont été réalisées à température ambiante et à 1000°C. Des traitements thermiques post-irradiations sont venus compléter l'étude.

Pour les irradiations à température ambiante, on observe, pour l'échantillon macro, la présence de cloques d'argon (de 1 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre) sous la surface.

Des cloques similaires (« blisters ») ont été observées lors d'une étude de *Reboh et al.* [Reboh] sur des substrats de silicium orienté (001). Ces cloques résultaient de l'implantation d'hélium et/ou d'hydrogène à haute énergie ( $\text{He}^+$ : 345 keV /  $\text{H}^{2+}$ : 336keV) et basse énergie ( $\text{He}^+$ : 33 keV /  $\text{H}^{2+}$ : 60 keV). L'implantation de ces éléments produit des cavités remplies de gaz, et regroupées sous forme de plaquettes, qui induisent des fissurations (nanofissures et microfissures). Ainsi, lorsque l'épaisseur des fissures est négligeable devant leur longueur, une déformation de la surface se produit.

Des fluences plus faibles en argon seraient nécessaires pour déterminer la valeur seuil d'apparition des cloques sous la surface. Enfin des cloques ont parfois été observées très proches des joints de grains pour la microstructure macro, ce qui indique que le joint de grain

peut être assez étanche vis-à-vis du gaz sous-jacent dans la mesure où il ne comporte pas de porosité.

Les échantillons ont également été irradiés à 1000°C sous la même fluence. Il est intéressant de constater que ces échantillons ne se comportent pas de la même façon que ceux ayant été irradiés à l'ambiante. En effet, la formation de cloques sous la surface n'est pas observée.

Pour ce qui est des microstructures micro et macro, on observe des délaminations sur des zones étendues qui sont le signe de la présence de défauts étendus sous la surface.

Ces délaminations semblent se manifester lorsque la taille des fissures (liée à la coalescence de bulles à 1000°C) est comparable à la taille de grain. Le rôle du joint de grain est donc primordial dans ce processus ce qui explique que la microstructure nano se comporte différemment (voir plus-loin).

Un traitement thermique à haute température (1000°C pendant 10h sous un vide secondaire) a également été effectué sur l'échantillon macro présentant des cloques sous la surface après irradiation à température ambiante. Ces traitements thermiques ont abouti à de l'exfoliation de nombreuses cloques laissant apparaître des cratères formés en surface ainsi que quelques rares délaminations.

L'orientation cristalline semble jouer un rôle vis-à-vis de la résistance à l'irradiation. En effet, il a été remarqué que certains grains ne présentent aucune trace de cloques à température ambiante et que d'autres ne sont pas délaminés à 1000°C. Il a été démontré par EBSD que les grains délaminés lors des irradiations à 1000°C correspondaient le plus souvent à l'orientation (111), qui correspond aux plans les plus denses en atomes. Cela vient confirmer le rôle important joué par l'orientation cristalline sur le comportement du matériau TiC, matériau dont les propriétés sont anisotropes.

Cet aspect avait déjà été évoqué dans une précédente étude concernant l'oxydation de TiN et TiC. Il avait été montré que l'orientation (111) était la plus résistante à l'oxydation avec une croissance de cristaux oxydes épars et de très petite taille [Gavarini]. Dans le cas de la résistance à la délamination, d'autres propriétés mécaniques sont en jeu, notamment le module d'Young qui dépend de l'orientation cristalline et qui joue un rôle sur les contraintes internes lors des irradiations et aussi sur la propagation des fissures parallèlement à la surface. Il est ainsi probable que l'orientation (111) se distingue des autres du point de vue des propriétés mécaniques, ce qui conduit à une délamination favorisée de ces grains.

On peut supposer que l'obtention d'échantillons texturés (dépôts minces par exemple) selon cette orientation pourrait ainsi présenter un intérêt et conduire à des propriétés améliorées, selon certains aspects, par rapport à des échantillons non texturés ou texturés selon d'autres orientations.

L'apport d'une microstructure à grains submicroniques a également été évoquée au cours de cette étude. Dans le cas de l'échantillon nano de TiC irradié sous  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C, on observe, malgré l'abrasion de certains grains et/ou joints de grains, une surface exempte de délaminations d'ensembles de grains. Cette « nanostructure » est également caractérisée par la présence au parcours projeté ( $R_p$ ) de nano et microfissures massives pour des grains allant d'environ 200 à 500 nm. Les grains de taille inférieure à 100 nm semblent mieux résister à la fissuration avec la présence nanofissures plus éparées observées par MET.

De nombreuses études ont démontré que la présence de grains nanométriques ou submicroniques pouvait améliorer les propriétés mécaniques des céramiques [Yvon] [Vassen.a)] [Vassen.b)]. De plus, la diminution de la taille de grain confère à la plupart des

matériaux polycristallins des propriétés de superplasticité à haute température [Andrievski] ce qui est un atout pour limiter la propagation de microfissures dans des matériaux soumis à des températures élevées.

Enfin, dans notre cas, la forte porosité (ouverte en surface) du matériau permet au gaz implanté de s'échapper. En revanche, c'est aussi cela qui évite le gonflement du matériau et limite sa détérioration. On peut ainsi supposer que l'utilisation de nanograins avec une porosité fermée puisse présenter un intérêt dans la rétention des gaz de fission, tout en favorisant l'évacuation des défauts via les joints de gains et donc la préservation de l'intégrité globale du matériau.

Les profils NBS obtenus sur les microstructures nano et micro montrent que la teneur en oxygène augmente sur les premières centaines de nm après irradiation à température ambiante sous  $\Phi^{Ar}$ . L'augmentation est plus importante pour l'échantillon nano mais ne dépasse pas 10% atomique dans tous les cas. L'observation de la surface des échantillons confirme la présence d'îlots oxydes ( $Ti_xO_y$ ) déjà observés dans une précédente étude menée sur TiN et TiC [Gavarini]. Les échantillons ne sont donc pas recouverts d'une couche homogène d'oxydes dans les premiers stades de l'oxydation. Il a été montré que pour des conditions plus oxydantes ( $P_{O_2} > 2.10^{-6}$  mbars à 1000°C pendant 10h), les cristaux voient leur taille augmenter jusqu'à recouvrir progressivement toute la surface. Comme indiqué précédemment, la forme et la répartition des îlots d'oxydes semblent dépendre du grain considéré. Une étude EBSD précédente a montré que cela était lié à l'orientation cristallographique des dits grains.

Après irradiation en argon à 1000°C sous  $\Phi^{Ar}$ , la taille des cristallites d'oxydes a augmenté ce qui se traduit par une teneur moyenne en oxygène bien supérieure : 18% atomique au maximum en surface pour la microstructure micro et 28 % atomique pour la microstructure nano. Cette forte oxydation a cependant été observée ultérieurement sur les échantillons recuits à 1000°C pendant 10 heures hors faisceau dans l'enceinte d'irradiation. Il a ainsi été conclu que l'atmosphère de la chambre était relativement oxydante à haute température, ce qui ne permet pas de conclure quant au rôle de l'irradiation elle-même sur l'oxydation du matériau. Ce qui s'est avéré en revanche, c'est une oxydation plus importante pour la microstructure nano par rapport à la microstructure micro et ce, quelles que soient les conditions d'irradiation. La porosité de surface, notamment aux joints de grains, est probablement responsable de la pénétration facilitée de l'oxygène qui se traduit par un liseré visible aux joints de grains pour l'échantillon nano. Ce liseré n'a pas été observé sur les autres microstructures.

Pour conclure, et dans le cadre d'une possible application en réacteur de ce matériau TiC, signalons que les extrapolations sont complexes et qu'il convient d'être prudent même si quelques tendances ont été soulignées dans cette étude. Dans les réacteurs du futur, le caloporteur en contact avec la céramique contiendra probablement des traces d'oxygène et les interactions avec les matériaux de l'assemblage vont conduire à une oxydation de surface. Nous avons montré que la présence de porosités ou bien de joints de grains nombreux et peu denses conduisait à une oxydation plus importante. La présence d'oxydes dans ces porosités et aux joints de grains pourrait jouer un rôle et une étude des comportements à l'oxydation des différentes microstructures dans des conditions plus oxydantes (formation d'une couche épaisse d'oxyde protectrice ou non) pourrait être nécessaire. En effet, dans le cas du carbure de silicium SiC, par exemple, cette couche d'oxydes peut devenir passivante dans certaines conditions [Charpentier]. Concernant l'apport des nanograins, on peut conclure quant à l'intérêt d'une nanostructure comportant de la porosité fermée vis-à-vis de la rétention des gaz de fission. De plus, cette nanostructure favorise l'évacuation des défauts via les joints de

grains et permet donc de préserver l'intégrité globale du matériau (limitation du gonflement). L'obtention par frittage d'une telle nanostructure homogène nécessiterait néanmoins de bien maîtriser les conditions de synthèse et notamment la délicate étape de dispersion en utilisant des poudres nanométriques sans agrégats.

Parmi les perspectives à donner à ce travail, on peut citer les points importants suivants :

- Il serait intéressant de comparer le comportement de l'argon et du xénon avec celui de l'hélium qui est produit en réacteur lors de la désintégration  $\alpha$ .
- L'étude EBSD doit également être poursuivie, afin d'évaluer le rôle des orientations cristallographiques sur le comportement à l'irradiation de chaque grain.
- Une comparaison entre des échantillons de TiC et de SiC nanostructurés sur l'ensemble des thèmes énoncés plus haut pourrait faire l'objet d'une prochaine étude, en vue notamment d'une possible association dans un nanomatériau composite (thèse de J. Baillet démarrée à l'IPNL en 2013 sur SiC).

## Références Discussion/Conclusion et perspectives

- [Andrievski] R.A. Andrievski, A.M. Glezer. Strength of nanostructures. *Physics-Uspekhi* 2009; 52(4): 315-34.
- [Bès] R. Bès. Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-1, 2010.
- [Charpentier] L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, F. Audubert. High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen – Part 1: Sintered  $\alpha$ -SiC. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 2653–2660.
- [Gavarini] S. Gavarini, R. Bes, N. Millard-Pinard, S. Cardinal, C. Peaucelle, A. Perrat-Mabilon, V. Garnier, and C. Gaillard, “A comparative study of TiN and TiC: Oxidation resistance and retention of xenon at high temperature and under degraded vacuum”, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 014-906.
- [Gherrab] M. Gherrab, V. Garnier, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, S. Cardinal. Oxidation behavior of nano-scaled and micron-scaled TiC powders under air. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* xxx (2013) xxx–xxx.
- [Reboh] S. Reboh. Defect engineering in H and He implanted Si. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2008.
- [Vassen.a)] R. Vassen and D. Stöver, “Processing and properties of nanophase non-oxide ceramics”, *Mater. Sci. Eng. A301* (2001) 59–68.
- [Vassen.b)] R. Vassen, A. Kaiser and D. Stöver, “Potential of nanocrystalline low-Z materials for plasma facing, structural applications in fusion reactors”, *J. Nucl. Mater.* 233-237 (1996) 708-712.
- [Yvon] P. Yvon and F. Carré, “Structural materials challenges for advanced reactor systems”, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 217-222.

## Liste des figures

Figure I.1: Section efficace de fission de l'uranium 235 et du plutonium 239 en fonction de l'énergie du neutron incident [NNDC].	18
Figure I.2: Rendement de fission en fonction du nombre de masse des PFs dans le cas de l'uranium 235 fissionné par des neutrons thermiques [Bemporad].	19
Figure I.3: Cycle du combustible nucléaire [Carré.a)].	22
Figure I.4: Eléments de structure d'un REP [Clefs.a)].	27
Figure I.5: Combustible à plaques et à aiguilles envisagés dans le RNR-G [CEA].	36
Figure I.6: Combustible TRISO envisagé dans le RTHT [DEN].	37
Figure II.1: Diffractomètre de rayons X Brüker - montage $\theta$ - $\theta$ [Brüker].	46
Figure II.2: Conditions de Bragg pour la diffraction [Esnouf].	47
Figure II.3: Diffractogramme DRX typique d'une nanopoudre de TiC dans la gamme d'angle ( $2\theta$ ) variant entre $20^\circ$ et $120^\circ$ .	48
Figure II.4: Support et four pour la DRX en température [Brüker].	49
Figure II.5: Diffractomètre de rayons X Brüker - montage faisceau parallèle [Brüker].	50
Figure II.6: Incidence des rayons-X rasante [Renaud].	50
Figure II.7: Potentiel Zêta [Malvern].	51
Figure II.8: Granulomètre laser [Malvern].	52
Figure II.9: Analyseur ASAP 2010 [Micromeritics].	53
Figure II.10: Appareil ATD-ATG 92-18 [SETARAM].	56
Figure II.11: Dosage du carbone par l'appareil EMIA 320 [Horiba].	57
Figure II.12: Dosage de l'oxygène et de l'azote par l'appareil EMGA 820 [Horiba].	57
Figure II.13: Eléments constitutifs d'un Microscope Electronique à Balayage [GNMEBA].	58
Figure II.14: Schéma des interactions électrons-matière [GNMEBA].	59
Figure II.15: Eléments constitutifs d'un MET [Colliex].	61
Figure II.16: Modes BF, ADF et HAADF du STEM [Thomas].	63
Figure II.17: Cône de diffraction des électrons [König].	64
Figure II.18: Spectre RBS typique obtenu avec des $\alpha$ incidents de 2,5 MeV pour un échantillon de TiC irradié en Xe.	66
Figure II.19: Spectre RBS typique obtenu avec des $\alpha$ incidents de 2,5 MeV pour un échantillon de TiC irradié en Ar.	67
Figure II.20: Fonctions d'excitation de la réaction nucléaire résonante $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha')^{12}\text{C}$ [Chevarier].	68
Figure II.21: Fonctions d'excitation de la réaction nucléaire résonante $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha')^{16}\text{O}$ [Chevarier].	69
Figure II.22: Spectres expérimentaux obtenus par NBS avec des $\alpha$ incidents de 5,7 MeV et 7,5 MeV sur du TiC.	69

Figure II.23: Technique de frittage SPS.....	72
Figure II.24: Technique de frittage HP.....	73
Figure II.25: Technique de post-frittage HIP.....	74
Figure II.26: Chambre d'irradiation développée à l'IPNL.....	76
Figure II.27: Evolution de la perte d'énergie induite par des collisions électroniques et balistiques en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar <sup>+</sup> .....	77
Figure III.1: a) b) c) d) Images MET des nanopoudres commerciales Nano-1, 2,3 et 4 respectivement et e) f) Images MEB des micropoudres commerciales Micro-1 et 2.....	82
Figure III.2: Diffractogrammes DRX de la nanopoudre Nano-2 et de la micropoudre Micro-2 dans la gamme d'angle (2θ) variant entre 20° et 120°.....	86
Figure III.3: Evolution du paramètre de maille de TiC <sub>x</sub> NyOz en fonction de la teneur atomique en C.....	87
Figure III.4: Evolution du taux d'oxydation en fonction de la température ATG.....	89
Figure III.5: Evolution du flux de chaleur en fonction de la température ATD.....	90
Figure III.6a): Diffractogrammes en température pour Nano-2 dans la gamme d'angle 23,5°-29,5°.....	92
Figure III.6b): Diffractogrammes en température pour Nano-2 dans la gamme d'angle 32,5°-38,5°.....	92
Figure III.6c): Diffractogrammes en température pour Micro-2 dans la gamme d'angle 23,5°-29,5°.....	93
Figure III.6d): Diffractogramme en température pour Micro-2 dans la gamme d'angle 32,5°-38,5°.....	93
Figure III.7: Evolution du taux d'oxydation en fonction de la température ATG après 24h dans H <sub>2</sub> O à 25°C et 80°C.....	98
Figure III.8: Evolution du flux de chaleur en fonction de la température ATD après 24h dans H <sub>2</sub> O à 25°C et 80°C.....	99
Figure III.9: Diffractogrammes DRX de la nanopoudre Nano-2 non-exposée et exposée 24h dans H <sub>2</sub> O à 25°C et 80°C dans la gamme d'angle (2θ) variant entre 20° et 120°.....	100
Figure III.10: Diffractogrammes DRX de la nanopoudre Nano-2 non-exposée et exposée 1 jour, 7 jours, 1 mois et 3 mois dans H <sub>2</sub> O à 25°C dans la gamme d'angle (2θ) variant entre 20° et 120°.....	102
Figure III.11: a) Nanograin de TiC observé par MET après 3 mois dans H <sub>2</sub> O à 25°C et b) Cartographie EDS en oxygène de ce même nanograin.....	104
Figure III.12: a) PEI b) PEO c) PAA.....	105
Figure III.13: Potentiel zêta en fonction du pH pour des suspensions contenant 0,01% vol. de TiC Nano-2 et 2% massique de PAA après 3min d'ultrasons à 100W.....	106
Figure III.14: Distribution granulométrique avant et après 2h40 d'ultrasons à 100W d'une barbotine contenant 1% vol. de TiC Nano-2 dans de l'eau, 2% massique de PAA à un pH de 8.5.....	108

<b>Figure III.15 Distribution granulométrique avant et après 6h30 d’ultrasons à 100W d’une barbotine contenant 1% vol. de TiC Nano-3 dans de l’eau, 2% massique de PAA à un pH de 8.5.</b> .....	<b>109</b>
<b>Figure III.16: Distribution granulométrique avant et après 6h05 d’ultrasons à 100W d’une barbotine contenant 1% vol. de TiC Nano-1 dans de l’eau, 2% massique de PAA à un pH de 8.5.</b> .....	<b>110</b>
<b>Figure IV.1: Evolution du retrait en fonction de la température de frittage par SPS.</b> .....	<b>116</b>
<b>Figure IV.2: Cycles SPS et HP en température et en pression en fonction du temps, les symboles indiquent les températures <math>T_f</math> de préparation des différents échantillons.</b> .....	<b>117</b>
<b>Figure IV.3: Densité relative en fonction de la température de frittage.</b> .....	<b>118</b>
<b>Figure IV.4: Faciès de rupture de l’échantillon préparé par SPS le moins dense à 1475°C (94%) a) et b) et le plus dense à 1975°C (96.1%) c) et d).</b> .....	<b>119</b>
<b>Figure IV.5: Faciès de rupture de l’échantillon préparé par HP à 2100°C (94.6%) a) et b).</b> .....	<b>120</b>
<b>Figure IV.6: Bandes de croissance anormales de grains a) SPS 1975°C et b) HP 2100°C.</b> .....	<b>121</b>
<b>Figure IV.7: Dépendance en température de la vitesse de densification et de la vitesse de croissance des grains pour un matériau dont l’énergie d’activation de densification est supérieure à l’énergie d’activation de grossissement de grain [Demuynck].</b> .....	<b>122</b>
<b>Figure IV.8: Evolution de la densité relative en fonction du cycle SPS.</b> .....	<b>124</b>
<b>Figure IV.9: Surface polie de l’échantillon obtenu par le cycle SPS n°5 + 2H de HIP à 1975°C sous une pression isostatique en Ar a) vue d’ensemble, b) zone peu dense et c) zone dense.</b> .....	<b>127</b>
<b>Figure IV.10: Surface polie de l’échantillon obtenu par le cycle SPS n°5 + 15H de HIP à 1975°C sous une pression isostatique en Ar de 180 MPa.</b> .....	<b>129</b>
<b>Figure IV.11: Cycle micro en température et en pression en fonction du temps.</b> .....	<b>131</b>
<b>Figure IV.12: Cycle macro en température et en pression en fonction du temps.</b> .....	<b>132</b>
<b>Figure IV.13: Cycle nano en température et en pression en fonction du temps.</b> .....	<b>133</b>
<b>Figure IV.14: Surface polie du même échantillon micro a) polissage mécano-chimique et b) polissage mécano-chimique + vibratoire.</b> .....	<b>135</b>
<b>Figure IV.15: a) Etat de surface de l’échantillon micro après polissage mécano-chimique et vibratoire et b) Distribution moyenne du diamètre des grains pour l’échantillon micro.</b> .....	<b>136</b>
<b>Figure IV.16: a) 1<sup>ère</sup> pastille SPS ‘macro’ avant polissage mécano chimique et vibratoire et b) aspect schématique d’une pastille ‘macro’ synthétisée par SPS avec des zones macro en périphérie de l’échantillon.</b> .....	<b>137</b>
<b>Figure IV.17: a) Etat de surface de l’échantillon macro après polissage mécano-chimique et vibratoire et b) Distribution moyenne du diamètre des grains pour l’échantillon macro.</b> .....	<b>138</b>
<b>Figure IV.18: a) Etat de surface de l’échantillon nano après polissage mécano-chimique et vibratoire et b) Distribution moyenne du diamètre des grains pour l’échantillon nano.</b> .....	<b>139</b>
<b>Figure IV.19: Diagrammes DRX en incidence rasante (GIXD) des frittés nano, micro et macro.</b> .....	<b>140</b>
<b>Figure IV.20: Profil expérimental obtenu par NBS à 5,7 MeV et profil simulé par SIMNRA® dans le cas de l’échantillon micro.</b> .....	<b>141</b>

<b>Figure IV.21: Profil expérimental obtenu par NBS à 7,5 MeV et profil simulé par SIMNRA® dans le cas de l'échantillon micro.....</b>	<b>142</b>
<b>Figure IV.22: Evolution de la concentration atomique d'oxygène en fonction de la profondeur après traitement du spectre expérimental à 7.5 MeV par SIMNRA®. ....</b>	<b>143</b>
<b>Figure V.1: Evolution de la perte d'énergie induite par des collisions électroniques et balistiques en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar<sup>+</sup> [SRIM]. ....</b>	<b>148</b>
<b>Figure V.2: Simulation du nombre de dpa ainsi que du profil de concentration en Ar en fonction de la profondeur de pénétration des ions Ar<sup>+</sup> [SRIM]. ....</b>	<b>149</b>
<b>Figure V.3: Etat de surface de l'échantillon a) nano b) micro et c) macro après irradiation à température ambiante a la fluence <math>\Phi^{Ar}</math>. ....</b>	<b>150</b>
<b>Figure V.4: Cartographie MEB-EDS présentant des zones enrichies en argon à l'emplacement des cloques. ....</b>	<b>151</b>
<b>Figure V.5: a) Image MEB-SE et b) image MET de l'échantillon Macro après irradiation à fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à température ambiante. ....</b>	<b>151</b>
<b>Figure V.6: a) Image MET d'une microfissure b) cartographie STEM-EDX en argon c) image MET zoomée au dessus de la fissure sur l'échantillon Macro après irradiation sous la fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à température ambiante. ....</b>	<b>152</b>
<b>Figure V.7: Découpe FIB d'une lame mince sur l'échantillon nano irradié à <math>\Phi^{Ar}</math> à température ambiante. ....</b>	<b>153</b>
<b>Figure V.9: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon macro suite à l'irradiation à température ambiante sous <math>\Phi^{Ar}</math>. ....</b>	<b>154</b>
<b>Figure V.10: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon nano suite à l'irradiation à température ambiante sous <math>\Phi^{Ar}</math>. ....</b>	<b>154</b>
<b>Figure V.11: Etat de surface de l'échantillon a) nano b) micro et c) macro après irradiation à 1000°C à la fluence <math>\Phi^{Ar}</math>. ....</b>	<b>155</b>
<b>Figure V.12: Image STEM de l'échantillon Macro après irradiation à la fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à 1000°C. Focus sur une zone de transition entre un grain délaminé et un grain intacte. ....</b>	<b>156</b>
<b>Figure V.13: Cartographie en contraste de bandes obtenue par EBSD sur l'échantillon macro irradié à la fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à 1000°C. ....</b>	<b>157</b>
<b>Figure V.14: Figure de pole inverse associée à l'ensemble de la cartographie en contraste de bandes de l'échantillon macro irradié à la fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à 1000°C. ....</b>	<b>158</b>
<b>Figure V.16: a) Cartographie linéaire en argon (<math>\mu</math>RBS) avec la zone analysée observée par MEB-SE b) profil de concentration en argon en fonction de la profondeur selon le grain analysé. ....</b>	<b>160</b>
<b>Figure V.17: Découpe FIB d'une lame mince sur l'échantillon nano irradié à <math>\Phi^{Ar}</math> à 1000°C. ..</b>	<b>161</b>
<b>Figure V.18: Image MET de l'échantillon Nano après irradiation à fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à 1000°C. Focus sur des grains de taille supérieure à 100 nm. ....</b>	<b>162</b>
<b>Figure V.19: Image MET de l'échantillon Nano après irradiation à fluence <math>\Phi^{Ar}</math> à 1000°C. Focus sur des grains de taille inférieure à 100 nm. ....</b>	<b>163</b>
<b>Figure V.20: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon macro suite à l'irradiation à 1000°C sous <math>\Phi^{Ar}</math>. ....</b>	<b>164</b>

<b>Figure V.21: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon nano suite à l'irradiation à 1000°C sous <math>\Phi^{Ar}</math>.....</b>	<b>164</b>
<b>Figure V.22: Microstructure macro après irradiation à température ambiante sous <math>\Phi^{Ar}</math> puis recuit à 1000°C: a) SEM-SE and b) SEM-Topographique.....</b>	<b>165</b>
<b>Figure V.23: Représentation schématique des mécanismes se produisant au sein de l'échantillon macro suite au traitement thermique post-irradiation à 1000°C.....</b>	<b>166</b>
<b>Figure V.24: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon nano pré-irradié et après irradiation à température ambiante sous <math>\Phi^{Ar}</math>.....</b>	<b>167</b>
<b>Figure V.25: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon nano pré-irradié et après irradiation à 1000°C sous <math>\Phi^{Ar}</math>.....</b>	<b>168</b>
<b>Figure V.26: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon micro pré-irradié et après irradiation à température ambiante sous <math>\Phi^{Ar}</math>.....</b>	<b>169</b>
<b>Figure V.27: Evolution de la concentration en oxygène en fonction de la profondeur pour l'échantillon micro pré-irradié et après irradiation à 1000°C sous <math>\Phi^{Ar}</math>.....</b>	<b>170</b>
<b>Figure V.28: Cristallites en surface observées par MEB-SE pour l'échantillon a) nano, b) micro et c) macro après irradiation à 1000°C sous <math>\Phi^{Ar}</math>.....</b>	<b>171</b>

# Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1 : Inventaire des principaux PFs et rendements de fission cumulés pour l'uranium 235 [Nichols].....</b>	<b>19</b>
<b>Tableau I.2 : Coefficient de ralentissement et nombre de collisions sur le modérateur pour passer d'un neutron rapide à un neutron thermique [Marguet]. .....</b>	<b>20</b>
<b>Tableau I.3 : Pouvoir de modération et efficacité du modérateur [Marguet]. .....</b>	<b>20</b>
<b>Tableau I.4 : Les six systèmes sélectionnés dans le Forum Génération IV. ....</b>	<b>29</b>
<b>Tableau I.5 : Caractéristiques des réacteurs de génération IV [GIF] [DEN] [Clefs.c)] [Carré.b)] [Maloy]. .....</b>	<b>30</b>
<b>Tableau II.1: Protocole de polissage des échantillons de TiC.....</b>	<b>75</b>
<b>Tableau III.1: Composition des micropoudres Micro-1 et Micro-2 (le complément massique jusqu'à 100 % correspond au titane).....</b>	<b>80</b>
<b>Tableau III.2: Surfaces spécifiques et tailles de cristallites obtenues pour chaque lot de poudre. ....</b>	<b>84</b>
<b>Tableau III.3: Compositions atomiques en C, O et N pour chaque lot de poudre en considérant une composition atomique en Ti de 1. Paramètres de mailles déduits des diffractogrammes DRX. ....</b>	<b>85</b>
<b>Tableau III.4: Gammes de stabilité en température des différentes phases au cours de l'oxydation.....</b>	<b>95</b>
<b>Tableau III.5: Tailles de cristallites et surfaces spécifiques correspondantes obtenues par TOPAS® pour Nano-2 non exposée à H<sub>2</sub>O et après 24H dans H<sub>2</sub>O à 25°C et 80°C. ....</b>	<b>101</b>
<b>Tableau III.6: Tailles de cristallites et surfaces spécifiques correspondantes obtenues par TOPAS® pour Nano-2 non exposée et exposée 1 jour, 7 jours, 1 mois et 3 mois dans H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>103</b>
<b>Tableau IV.1: Influence de différents paramètres au cours du cycle SPS à 1975°C.....</b>	<b>123</b>
<b>Tableau IV.2: Paramètres du cycle SPS micro (équivalent au cycle n°5 du tableau IV.1).....</b>	<b>131</b>
<b>Tableau IV.3: Paramètres du cycle SPS macro.....</b>	<b>132</b>
<b>Tableau IV.4: Paramètres du cycle SPS nano. ....</b>	<b>133</b>
<b>Tableau V.1: Résumé des conditions d'irradiation et calculs théoriques par simulation SRIM 2008 ®.....</b>	<b>148</b>

## Annexes

### Annexe 1 : Comparaison des frittages SPS et HP

Deux expériences ont été effectuées l'une par SPS l'autre par HP afin d'étudier le comportement d'une nanopoudre au frittage en étudiant le retrait en fonction de la température.

Pour ces deux expériences la montée en température s'est faite en 5°C/min sous une pression de 80 MPa, jusqu'à une température finale de frittage de 1700°C par SPS et 2100°C par HP (température maximale).

Dans le cas de l'expérience SPS, on observe que la première étape, caractérisée par la formation de ponts entre les particules, s'achève par un début de retrait autour de 800°C. On observe ensuite au cours de la deuxième étape, qui est celle de la densification, que le retrait commence à se stabiliser autour de 1475°C.

Par HP la première étape s'achève autour de 1100°C par HP. Au cours de la deuxième étape on n'observe pas de stabilisation du retrait à 2100°C qui est la température maximale atteinte.

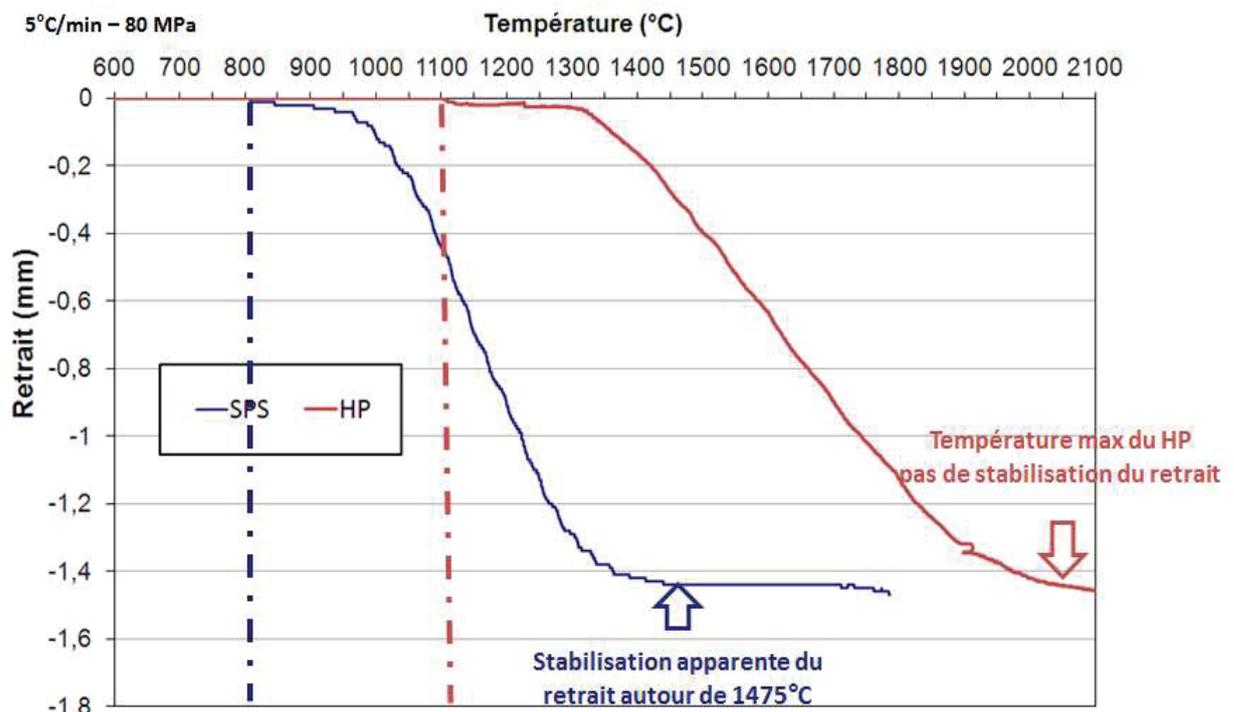


Figure 1: Evolution du retrait en fonction de la température d'une poudre nanométrique de TiC par frittage SPS et HP.

On observe une différence de cinétique de densification entre les techniques de frittage SPS et HP.

## Annexe 2 : Evaluation de la porosité de l'échantillon nano

Deux expériences ont été débutées afin d'évaluer de manière précise la quantité de porosité ouverte du matériau « nano » ainsi que la distribution en taille des pores. Ces expériences n'ont pas eu le temps d'aboutir et le taux de porosité de 10% annoncé dans le manuscrit résulte de la mesure de la densité géométrique.

### Pycnométrie Hélium

La pycnométrie hélium est une technique non destructive qui permet de déterminer le volume exact d'une poudre ou d'un matériau à porosité ouverte dont la masse est connue. L'hélium est bien souvent utilisé par pycnométrie de par son faible diamètre atomique (256 pm) permettant ainsi de pénétrer les porosités de petite taille.

La mesure repose sur l'injection d'hélium à une pression donnée dans une enceinte de référence. L'hélium passe ensuite dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon où sa pression est de nouveau mesurée.

La loi de Boyle-Mariotte permet alors de remonter au volume de l'échantillon :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 (V_0 + V_1 - V_E)$$

$$V_E = V_0 + V_1 \left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)$$

Avec  $P_1$  la pression d'hélium dans l'enceinte de référence,  $P_2$  la pression d'hélium dans l'enceinte de mesure,  $V_1$  le volume de l'enceinte de référence,  $V_0$  le volume de l'enceinte de mesure et  $V_E$  le volume de l'échantillon. On déduit ensuite à partir du volume de l'échantillon et de sa masse, la masse volumique et donc la densité du matériau étudié.

### Porosimétrie Mercure

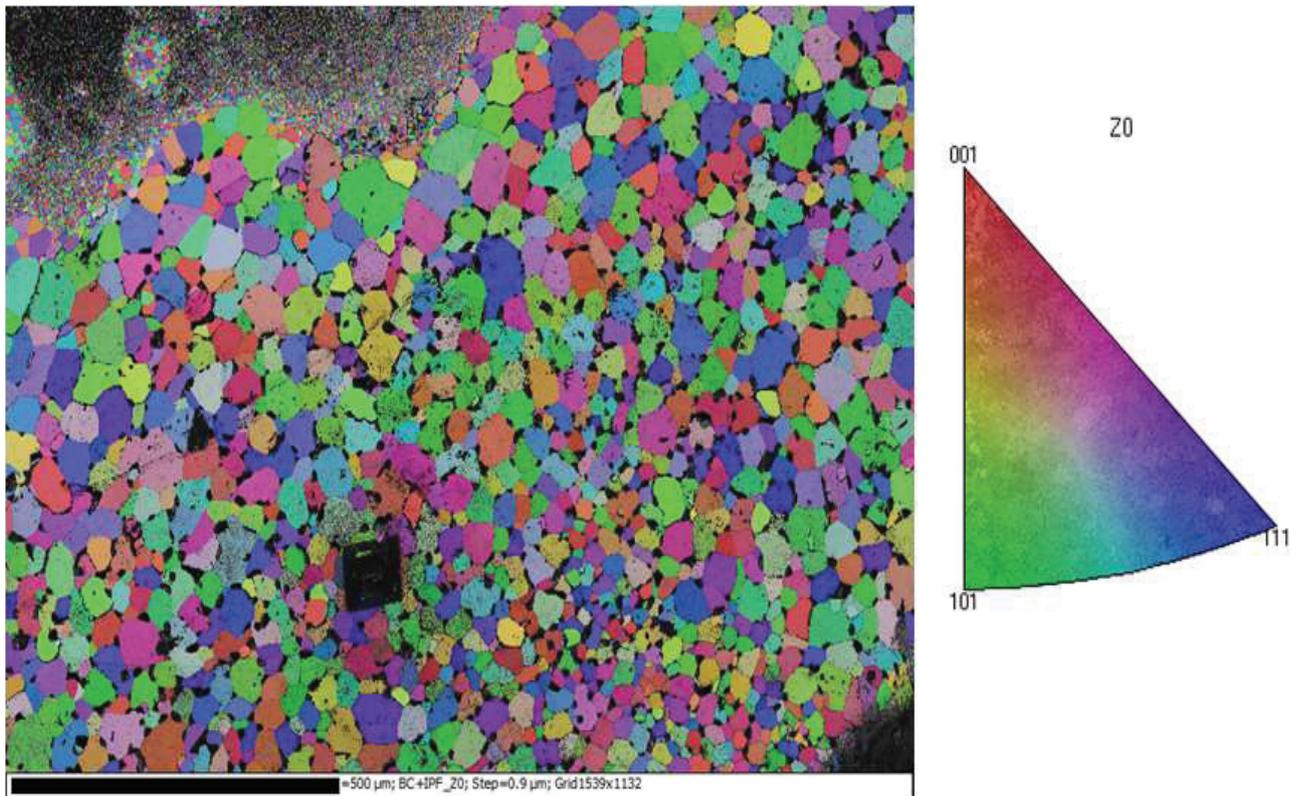
La porosimétrie mercure est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer de manière quantitative la structure poreuse des solides en partant de l'hypothèse de pores cylindriques. Cette technique permet de caractériser des pores de tailles comprises entre 0.003  $\mu\text{m}$  et 360  $\mu\text{m}$ . Les données récoltées permettent de remonter à la distribution de la taille des pores, la surface totale de pores, le diamètre de pore moyen ainsi que la densité du matériau. Les expériences de porosimétrie mercure se sont déroulées sur un AutoPore IV 9500 Series de Micromeritics®.

Le principe de cette technique repose sur l'intrusion de mercure dans les pores d'un échantillon déposé dans un pénétromètre sous vide. Le pénétromètre est constitué d'un long tube rempli de mercure dont la hauteur varie en fonction de l'intrusion. Une étape de dégazage de l'échantillon est réalisée afin d'éliminer les espèces adsorbées en surface qui peuvent gêner l'intrusion du mercure. L'application d'une pression pouvant aller de 0 à 414 MPa par l'intermédiaire d'un fluide hydraulique permet de faire rentrer le mercure dans le pénétromètre puis dans les pores de l'échantillon. La pression nécessaire pour faire entrer le mercure dans les pores de l'échantillon est inversement proportionnelle à la taille des pores. Ce qui implique donc que la pression nécessaire à l'intrusion du mercure dans un nanopore sera plus importante que pour un micropore. Cette technique permet de déterminer uniquement les caractéristiques d'une porosité ouverte et est destructive.

### Annexe 3 : EBSD

Des expériences EBSD ont également été effectuées sur une deuxième zone de l'échantillon macro irradié sous une fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C.

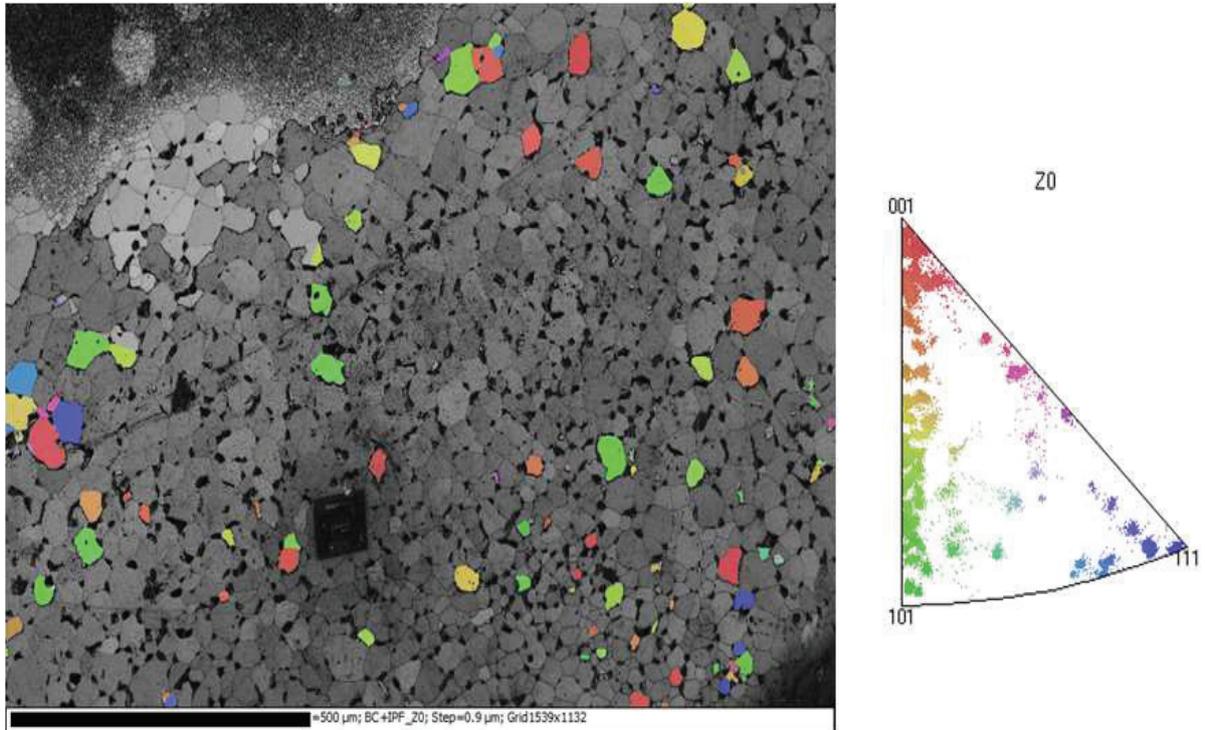
La figure de pole inverse ci-dessous montre la présence de cristallites orientées selon les directions  $\langle 100 \rangle$   $\langle 101 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  parallèles à l'axe d'irradiation à savoir l'axe 'z'. Les orientations de ces cristallites sont perpendiculaires aux plans (100) (101) et (111) qui ont produit ces diffractions.



**Figure 1: Figure de pole inverse associée à l'ensemble de la cartographie en bande de contraste de l'échantillon de TiC macro irradié à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C.**

On va maintenant, par un seuillage, sélectionner les grains non arrachés en laissant volontairement ceux qui se trouvent en haut gauche de la figure.

On observe ci-dessous, dans la figure de pole inverse associée aux grains non délamérés de l'échantillon, que les cristaux dont les directions cristallographiques  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 101 \rangle$  sont alignées suivant z ont tendance à mieux résister à l'irradiation que l'orientation  $\langle 111 \rangle$ .



**Figure 2: Figure de pole inverse associée aux grains non délamérés de l'échantillon de TiC macro irradié à la fluence  $\Phi^{Ar}$  à 1000°C.**

Cette deuxième zone analysée vient confirmer les tendances observées dans la première zone de l'échantillon et présentée dans le chapitre V.