



HAL
open science

Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B₄C

Vianney Motte

► **To cite this version:**

Vianney Motte. Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B₄C. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1229 . tel-01718444

HAL Id: tel-01718444

<https://theses.hal.science/tel-01718444v1>

Submitted on 27 Feb 2018

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

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



N° d'ordre NNT :

2017LYSE229

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon (ED 52)

Spécialité de doctorat : Physique des matériaux

Soutenue publiquement le 10 novembre 2017, par :

Vianney Motte

Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B₄C

Devant le jury composé de :

M.	G.	Panczer	Professeur des Universités, Lyon	Président
Mme.	M.F.	Beaufort	Directrice de Recherche CNRS, Poitiers	Rapporteur
M.	G.	Sattonnay	Maître de Conférences, Paris-Sud	Rapporteur
Mme.	C.	Bisor	Ingénieure de Recherche CEA, Saclay	Examinatrice
M.	A.	Maitre	Professeur des Universités, Limoges	Examinateur
M.	T.	Sauvage	Ingénieur de Recherche CNRS, Orléans	Examinateur
Mme.	N.	Moncoffre	Directrice de Recherche CNRS, Lyon	Directrice de thèse
M.	D.	Gosset	Ingénieur de Recherche CEA, Saclay	Encadrant

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier formellement mais non sans sincérité les membres du jury, notamment Marie-France Beaufort et Gaël Sattonnay pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, Caroline Bisor, Thierry Sauvage et Alexandre Maitre pour avoir bien voulu en être examinateurs et enfin Gérard Panczer qui a été examinateur et président du jury. Merci à tous pour vos remarques et questions. Cet exercice difficile qu'est la soutenance restera un bon souvenir que je n'oublierai pas.

Je remercie aussi tout particulièrement Nathalie Moncoffre qui a accepté de diriger cette thèse. Malgré la distance entre Saclay et Lyon, tu as toujours été présente, bienveillante, et j'ai apprécié nos discussions. Tu as toujours fait l'effort de m'intégrer auprès des nombreuses personnes que tu connais dans le milieu. Merci pour tes corrections et conseils, à chaque fois très constructifs, pour le manuscrit et la présentation orale. J'ai eu de la chance de t'avoir comme directrice de thèse. Au passage, je remercie l'équipe ACE de l'IPNL pour leurs conseils et leur accueil : Yves, Nelly, Nicolas B, Guillaume (merci à toi pour nos échanges sur le B₄C et bravo pour ta thèse), Nicolas G et Lola.

Mais tout ce travail n'aurait pas existé sans Dominique Gosset, mon encadrant CEA. Tu as osé redémarrer la thématique B₄C au CEA et on a pu créer des collaborations avec plusieurs laboratoires. Merci d'avoir déniché mon dossier (qui était passé hors radar du CEA) et d'avoir si bien préparé le stage de M2. Les premiers résultats sont arrivés rapidement et nous ont motivés pour continuer sur 3 années supplémentaires. Je te remercie donc pour ta persévérance, ta présence, ta patience (oui, tu as eu du courage de corriger tous les rapports CEA et les 200 pages de ce manuscrit) et pour toutes nos discussions, que ce soit sur le travail ou d'autres sujets tels que les énergies, la montagne, etc. Je suis ravi d'avoir été ton premier thésard !

Je souhaite ensuite remercier tous les laboratoires avec qui nous avons collaboré. C'était d'ailleurs une des parties de mon travail que j'ai préférée ! J'ai adoré venir discuter et travailler avec vous tous :

- CEMHTI Orléans (NRA) : grâce à votre disponibilité et votre professionnalisme, nous avons pu obtenir des résultats clés pour ce travail. Je vous remercie aussi pour votre accueil, très sympathique, qui a rendu ces déplacements à Orléans vraiment plaisants. Merci aussi d'être venus jusqu'à Bordeaux faire des nuits blanches pour m'aider et jusqu'à Saclay pour la soutenance.
- JANNUS (implantations) : j'ai eu la chance d'avoir de nombreuses heures de faisceau qui m'ont ensuite permis de faire de belles observations MET. Je remercie plus particulièrement Gaëlle Gutierrez pour les cartographies Raman, son aide, ses conseils et sa bonne humeur. (Bien sûr, je n'oublie pas les autres avec qui on a partagé des bonnes bières et cafés alsaciens aux colloques IBAF).
- LA2M (partie professionnelle, les autres remerciements sont à la fin) dont notamment Stéphane Urvoy pour son aide pour le polissage (n'oublions pas que le B₄C est particulièrement dur !!) ; Sylvie Doriot pour la formation MET même si je n'ai jamais obtenu des images aussi belles que celles que tu as prises pour moi au début; Benoit Arnal pour la formation au FIB que j'ai beaucoup utilisé.

- CENBG/AIFIRA (μ -NRA) : merci à Stéphanie Sorieul et Laurent Daudin pour leur accueil et leur expertise. La semaine a été éprouvante avec ces nuits plutôt courtes mais j'en garde un bon souvenir.
- CENBG/PIAGARA pour la désorption. Merci à Eric Gilabert d'avoir bien voulu faire quelques essais de désorption en fin de thèse. La manip a bien marché et est prometteuse pour la suite du travail.
- LTMEEX (frittage SPS) : merci à Aurélien Jankowiak et Nicolas Lochet pour leur aide. Grâce à vous, nous avons pu travailler sur du B₄C de différentes granulométries et donc avoir des résultats plus diversifiés.
- SRMP (calculs ab-initio) : merci à Guido Roma, Jean-Paul Crocombette, Anton Schneider et Kevin Gillet pour nos échanges. Les premiers résultats sont très intéressants et nous attendons la suite !
- Enfin : le LEEL pour la NRA du stage de M2 et principalement Suzy Surblé qui nous a obtenu notre premier résultat ayant fait l'objet d'une publi, le SPCTS pour leur connaissance sur le B₄C et la galette de HD20, l'institut Pprime pour la tentative de EELS, et l'IEMN Lille dont David Troadec pour les lames FIB lorsque j'en avais trop à faire.

La thèse n'aurait pas pu se faire sans le soutien financier du projet MACNA et donc je remercie Marion Le Flem pour le début de thèse puis Caroline Bisor. Merci aussi à Xavier Tiratay pour son intérêt et son implication dans ce travail. Je tiens aussi à remercier Philippe Chapelot (chef du SRMA puis du DMN), Laurence Portier (chef du SRMA), Jean-Luc Béchade (ancien chef du LA2M) et Jean Henry (chef du LA2M).

Le reste des remerciements est consacré aux personnes qui ont rendu ces 3 années de travail aussi sympas au jour le jour dont le LA2M, que je vais séparer par groupe de cantine.

Je commence par les « microscopistes » : Benoit (continue tes blagues), Sylvie (encore merci pour le MET), Amélie (bon mariage !), Jean (à quand le bio à la cantine ?), Marie-Pierre (une cousine éloignée ?), Joël M (on annonce une pénurie de danette...), Fabien (pour les cours théoriques sur le MET), Alexandra (pour le MET 2100), Joël R (continue tes roadtrips avec la tente sur la voiture, c'est trop bien !) et Thierry (grâce à toi je sais changer une chambre à air... ce qui me sera bien utile). Merci à tous pour nos discussions qui ont rendu ces repas animés et agréables.

Ensuite je passe du côté « métallo » que je vais séparer en 2 sous-groupes :

Les footeux : Yann (merci pour le repas à la rotonde et les cadeaux), Thomas (200 millions pour Neymar ??!!), Didier (l'équipe bretonne à presque 100% mais qui marche), Elodie (que Baptiste a déjà décrite dans ses remerciements), Stéphane (merci d'avoir bien voulu commander tous les disques diamantés... j'ai coûté cher au labo) et Raphaëlle (merci pour m'avoir aidé à lancer la ligue MPG et merci d'avoir supprimé les blancs pendant les pauses café). Merci à tous pour l'ambiance et la bonne humeur générale. Et je vous remercie de m'avoir laissé la 1^{ère} place sur MPG, c'est sympa !

Les non-footeux : tout d'abord, désolé d'avoir ramené l'esprit foot au labo... Françoise (merci pour le MEB), Jean-Chrome (parce que le chrome c'est la vie), France (c'est quoi la prochaine expo sympa ?), Dominique (à quand les prochaines photos de tes weekend de ski ?), Véronique (merci d'animer si bien la sécurité au labo), Julie (merci pour les kinder !) et Caroline (pour être la seule à comprendre la thèse de Paul). C'était aussi un plaisir de vivre ces pauses café et déjeuners avec vous ! Bien sûr je n'oublie pas les deux poissons rouges MET (alias Perlite) et feu MEB (alias martensite) ainsi que les petits nouveaux qui n'ont pas (encore ?) de nom.

Je n'oublie surtout pas non plus les secrétaires du LA2M qui nous facilitent énormément la vie : Liliane qui m'a accueilli au labo et Karine, ma ch'ti préférée du CEA (merci biloute !).

Halala ça devient long ces remerciements mais les thésards me mettent la pression, je suis obligé de faire une section pour eux... et puis c'est vrai que grâce à eux, ces 3 années étaient encore plus agréables ! Pour ne rendre personne jaloux, je vous classe par éloignement géographique croissant depuis mon bureau : Merci à Emilie (pour les parties de golf), Pierre (pour les conseils sur MPG), Gabriel (bon courage à toi !), Benjamin (le plus belge, un vrai dikkenek), Marine (pour toutes ses perles), Bertrand (car il a de l'HU-MOUR), Isabelle (pour ses sursauts), Olivier C (pour le calendrier de bières), Gilles (car il a un rire qui met de bonne humeur), Olivier T (pour le miel délicieux), Amal (pour les trop bonnes pâtisseries tunisiennes), Baptiste (pour son amour des reportages d'Arte), Sylvain (pour avoir fini sa thèse rapidement, ce qui nous a permis de mieux bosser), Paul (pour avoir fait une thèse compliquée de thermo), Adrien (pour avoir accepté de prendre des guppys), Georges (pour avoir amené de l'exotisme), Alexia (pour m'avoir apporté des calories quand j'en manquais), Esther (pour la semaine trop cool à Rosas), et enfin Eric (qui m'a initié au volley). Comme l'a dit le brillant scientifique Pierre Lapouge : « Merci à tous. Vraiment. ».

Et enfin, il me reste à remercier toutes les personnes en dehors du travail qui m'ont permis de passer 3 années trop cool à Paris. Je remercie mes amis (lycée, prépa, ICAM) dont quelques-uns sont venus à ma soutenance. Je souhaite remercier grandement mes parents (et ma fratrie) et futurs beaux-parents pour leur soutien et le pot de thèse du ch'nord mémorable ! Et dernièrement (le meilleur pour la fin), je remercie ma fiancée Capucine qui commence à mieux expliquer que moi mon sujet de thèse et avec qui je vais partir en vélo dans les Andes pour oublier un peu le carbure de bore, faire des kilomètres, et des rencontres. Merci à toi pour ton soutien sans faille de tous les jours !

Résumé

Le carbure de bore B_4C est une céramique couramment utilisée comme absorbant neutronique pour la régulation de la puissance des réacteurs nucléaires. Les réactions d'absorption neutronique, de type (n,α) sur l'isotope bore-10, conduisent à la production de grandes quantités d'hélium (jusqu'à $10^{22}.cm^{-3}$). Il en résulte du gonflement induit par la formation de bulles hautement pressurisées, puis de la microfissuration. L'analyse de la littérature montre que les mécanismes de diffusion de l'hélium et les premières étapes de la formation des bulles sont mal connus.

L'objectif de notre étude est d'étudier le comportement de l'hélium dans le carbure de bore, en réalisant une analyse paramétrique. Pour cela, des échantillons de B_4C fritté à partir de différentes poudres ont été implantés en hélium dans des accélérateurs d'ions à différentes concentrations et températures, ce afin de simuler l'hélium produit en réacteur. Les analyses se sont ensuite principalement appuyées sur deux techniques de caractérisation :

- L'analyse par réactions nucléaires ou NRA (Nuclear Reaction Analysis) qui est une technique d'analyse par faisceau d'ions. La réaction ${}^3He(d,{}^4He){}^1H$ utilisée permet d'obtenir des profils d'hélium dans le matériau.
- La Microscopie Electronique en Transmission (MET) qui permet d'observer les amas potentiels d'hélium dans le matériau.

Nous avons tout d'abord mis en évidence l'influence de la concentration d'hélium implanté : plus elle est élevée, plus la densité d'amas dans la zone implantée est élevée ; puis celle de la température d'implantation : plus cette dernière est élevée, plus la température seuil de germination des amas est élevée et leur densité réduite. Nous en avons déduit que ces différences étaient dues à l'influence de l'endommagement résiduel, plus faible à haute température. Des doubles implantations d'or et d'hélium ont confirmé que l'endommagement créé par les ions Au avait un effet significatif sur la germination des amas, en abaissant le seuil de température de leur apparition et en augmentant leur densité.

Ensuite, nous avons mis en évidence le rôle des joints de grains qui se sont révélés être de véritables pièges pour hélium. Nous avons démontré que l'hélium ne diffuse pas dans ni à travers ces joints de grains jusqu'à des températures de l'ordre de $1200^\circ C$.

Enfin, l'élargissement des profils d'hélium après traitements thermiques, dans la gamme de température $600-800^\circ C$, a permis de déterminer un coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans le B_4C , paramètre inconnu dans la littérature, ainsi qu'une énergie d'activation :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a/kT), \text{ avec } D_0 = 6,03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (\pm 50\%) \text{ et } E_a = 2,03 \pm 0,18 \text{ eV.}$$

L'ensemble de ce travail a permis de mieux appréhender le comportement de l'hélium dans le carbure de bore qui sera utilisé dans les dispositifs de contrôle de la puissance et les protections neutroniques du réacteur ASTRID, projet français de réacteur à spectre neutronique rapide refroidi au sodium. Les résultats obtenus permettent ainsi de tirer des indications utiles à la conception des éléments absorbants neutroniques du réacteur.

Abstract

Boron carbide B_4C is a ceramic commonly used as a neutron absorber to control the power of nuclear power plants. The neutron absorption reactions, (n,α) type on the boron-10 isotope, lead to the production of large quantities of helium (up to $10^{22} \cdot \text{cm}^{-3}$). This results to swelling induced by the formation of highly pressurized bubbles, followed by microcracking. Analysis of the literature shows that helium diffusion mechanisms and the early stages of bubble formation are poorly understood.

The goal of our work is to study the behaviour of helium in boron carbide, by carrying out a parametric analysis. For this purpose, samples of B_4C , sintered from different powders, were implanted in helium with ion accelerators at different concentrations and temperatures, in order to simulate the helium produced in the reactor. The analyses were then mainly based on two characterization techniques:

- Nuclear Reaction Analysis (NRA), which is an ion beam analysis technique. The ${}^3\text{He}(d,{}^4\text{He}){}^1\text{H}$ reaction used allows obtaining helium profiles in the material.
- The Transmission Electron Microscope (TEM), which allows observation of potential helium clusters in the material.

We first demonstrated the influence of the concentration of implanted helium: the higher it is, the higher the density of clusters in the implanted area; then the influence of the implantation temperature: the higher it is, the higher the threshold temperature for cluster nucleation and the lower the density. We have deduced that these differences were due to the influence of the residual damage, which is lower at high temperature. Dual gold and helium implantations confirmed that damage caused by Au ions had a significant effect on cluster nucleation, lowering the temperature threshold of their occurrence and increasing their density.

Next, we have highlighted the role of grain boundaries which have proved to be very efficient traps for helium. We have demonstrated that helium does not diffuse into these grain boundaries at temperatures up to 1200°C .

Finally, the broadening of the helium profiles after heat treatments, in the temperature range $600\text{-}800^\circ\text{C}$, allowed us to determine an apparent diffusion coefficient of helium in B_4C , still unknown in the literature:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a/kT), \text{ with } D_0 = 6.03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (\pm 50\%) \text{ and } E_a = 2.03 \pm 0.18 \text{ eV}.$$

This work allowed us to better understand the behaviour of helium in boron carbide, which will be used in power control devices and neutron protections for the ASTRID reactor, a French sodium fast-neutron reactor project. The results thus allow obtaining useful indications for the design of the neutron absorber elements of the reactor.

Table des matières

Introduction.....	15
Chapitre I. Le carbure de bore : généralités, propriétés, applications et comportement sous irradiation.....	19
I.1. Le carbure de bore : généralités, propriétés et applications	20
I.1.1. Généralités	20
I.1.2. Propriétés	23
I.1.3. Applications du B ₄ C	25
I.2. Les réacteurs à neutrons rapides et le choix des absorbants	26
I.2.1. Le forum Gen-IV	26
I.2.2. Les RNR-Na	27
I.2.3. ASTRID	31
I.2.4. Les absorbants.....	31
I.3. Comportement du carbure de bore sous irradiation	34
I.3.1. Réactions entre carbure de bore et neutrons.....	34
I.3.2. Changement des paramètres de maille et de son volume.....	36
I.3.3. Conductivité thermique et microfissuration	38
I.3.4. Comportement des produits de captures	40
I.3.5. Endommagement aux particules chargées	45
I.4. Comportement de l'hélium dans le carbure de bore	49
I.4.1. Les bulles d'hélium	50
I.4.2. Conséquences de la présence des bulles	57
I.4.3. Hypothèses et analyses des mécanismes de diffusion.....	64
I.4.4. L'hélium dans d'autres matériaux	65
I.5. Conclusion et ouverture sur l'étude	71
Chapitre II. Protocole expérimental : préparation des échantillons et techniques d'analyse	73
II.1. Protocole expérimental	74
II.2. Préparation des échantillons	75
II.2.1. Matériaux étudiés	75
II.2.2. Frittage	77
II.2.3. Polissage	81
II.3. Description des plateformes d'implantation.....	82
II.3.1. JANNUS Saclay [178].....	82

II.3.2.	Site cyclotron, CEMHTI Orléans.....	84
II.3.3.	AIFIRA CENBG	84
II.4.	Analyse de l'hélium par NRA.....	85
II.4.1.	Choix de la réaction nucléaire pour la NRA.....	85
II.4.2.	Choix des énergies des deutons et de l'hélium-3.....	87
II.4.3.	Géométrie de l'installation DIADDEM pour l'étude NRA avec un macro-faisceau	92
II.4.4.	NRA avec un micro-faisceau sur la plateforme AIFIRA.....	93
II.5.	Observation de l'hélium au MET	97
II.5.1.	Préparation des lames minces au FIB.....	97
II.5.2.	Observations MET	99
II.5.3.	Paramètres des implantations pour l'étude de l'hélium au MET	99
II.6.	Désorption thermo-programmée	106
II.7.	Spectrométrie Raman.....	106
Chapitre III.	Comportement de l'hélium dans la zone implantée.....	109
III.1.	Rôle de la concentration d'hélium sur son comportement	110
III.1.1.	Recuit 800°C 1h	110
III.1.2.	Recuit 1100°C 1h	114
III.2.	Rôle de la température d'implantation de l'hélium sur son comportement.....	115
III.2.1.	Implantations à RT versus implantations à 500°C-600°C	116
III.2.2.	Implantations à 500°C versus implantations à 800°C	120
III.3.	Influence de l'endommagement créé par l'or sur le comportement de l'hélium	122
III.3.1.	Pouvoirs d'arrêt du B ₄ C vis à vis de l'hélium et de l'or.....	123
III.3.2.	Rôle de la température lors de la double implantation simultanée d'or et d'hélium	124
III.3.3.	Influence du séquençage lors de la double implantation d'or et d'hélium à 500°C	136
III.4.	Comportement de l'hélium à très haute température	143
III.5.	Résumé.....	145
Chapitre IV.	Le rôle des joints de grains sur la mobilité de l'hélium	149
IV.1.	Observations des joints de grains au MET	150
IV.1.1.	Implantation de l'hélium à température ambiante	150
IV.1.2.	Implantation de l'hélium à 500°C.....	151
IV.1.3.	Implantation de l'hélium à 800°C.....	153
IV.1.4.	Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à température ambiante.....	154
IV.1.5.	Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à 500°C	154
IV.1.6.	Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à 800°C	155
IV.2.	Effet des recuits à hautes températures et longues durées sur les profils d'hélium.....	157
IV.3.	Rôle de la taille de grains sur la mobilité de l'hélium	159

IV.3.1.	Observations MET des microstructures fines implantées en hélium.....	159
IV.3.2.	Comparaison NRA/MET des petites microstructures.....	160
IV.3.3.	Comportement de l'hélium dans du B ₄ C à gros grains.....	161
IV.4.	L'hélium dans les joints de grains à très haute température	162
IV.5.	Conclusion	163
Chapitre V.	Evaluation d'un coefficient de diffusion de l'hélium dans le B₄C, mécanismes de diffusion et de germination, conséquences en réacteur	165
V.1.	Etude de la diffusion de l'hélium.....	166
V.1.1.	Evaluation d'un coefficient de diffusion apparent par NRA.....	166
V.1.2.	Mesures de relâchement d'hélium par TDS.....	171
V.1.3.	Evaluation d'une énergie d'activation de l'hélium par calculs DFT.....	173
V.1.4.	Discussion sur les énergies d'activation	178
V.2.	Etude de la présence d'hélium dans les grains en dehors de la zone implantée	179
V.2.1.	Observations MET	180
V.2.2.	Analyse de l'hélium par NRA avec un macro-faisceau	181
V.2.3.	Analyse de l'hélium par NRA avec un micro-faisceau	182
V.3.	Observations MET de B₄C implanté en hélium à haute énergie	183
V.3.1.	Implantations à 500°C	184
V.3.2.	Implantations à 800°C	186
V.4.	Hypothèses sur les mécanismes de germination des amas.....	187
V.4.1.	Analyse des différents faciès de bulles (recuits jusqu'à 1100°C)	188
V.4.2.	Analyse des variations des largeurs des bandes de bulles.....	190
V.4.3.	Analyse des différences de densité de bulles dans la zone implantée	190
V.4.4.	Hypothèses sur le comportement de l'hélium à très haute température	191
V.5.	Conséquences en réacteur.....	192
V.5.1.	L'hélium dans les barres de commandes et PNS.....	193
V.5.2.	L'hélium dans les PNL.....	194
V.6.	Conclusion	194
Conclusion générale		197
Annexe A.	L'interaction ions-matière	201
Annexe B.	Evaluation des dommages dans B₄C irradié aux neutrons	205
Références bibliographiques.....		213

Introduction

Avec un parc actuel de 58 réacteurs, la France a fait le choix de baser sa production d'électricité sur l'énergie nucléaire. Ce parc assure près de 75% de la production d'électricité, le reste venant principalement de l'énergie hydraulique (11%), les énergies thermiques (8%) et renouvelables (6%) assurant le complément, ce bouquet faisant de la France un des pays de l'OCDE les moins émetteurs de CO₂ par habitant. Les 58 réacteurs en fonctionnement sont des réacteurs à eau pressurisée (REP), dits de génération II. La génération III vise principalement à un renforcement de la sûreté. Elle est concrétisée par le réacteur EPR (European Pressurised Reactor), en construction en particulier à Flamanville. La ressource en uranium telle qu'utilisée dans les REP étant limitée, la France s'est engagée dans une démarche de nucléaire durable. Pour cela, elle s'est engagée dans le forum international « Génération IV¹ ». Ce forum, créé au début des années 2000, est une initiative regroupant 9 pays et l'Europe. Il est destiné à instaurer une coopération internationale dans le cadre de systèmes nucléaires dits de nouvelle génération. Ses principaux objectifs sont d'améliorer la sûreté des réacteurs, d'augmenter la résistance à la prolifération, d'optimiser le combustible, de réduire les déchets ultimes et enfin de réduire les coûts. Six prototypes de réacteurs ont alors été proposés pour répondre à ce cahier des charges.

Dans ce contexte, la France, de par son expérience déjà acquise sur les réacteurs Phénix et Superphénix, s'est positionnée sur un prototype de réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) avec le prototype ASTRID² dont le CEA en est le chef de projet.

Ce travail de thèse, qui s'est principalement déroulé sur le site de Saclay du CEA, s'inscrit dans ce cadre et plus précisément dans l'étude des matériaux envisagés pour constituer le cœur d'ASTRID.

Cette étude porte sur le carbure de bore B₄C, matériau couramment utilisé comme absorbant neutronique dans les dispositifs de contrôle de la puissance des REP et des RNR-Na³. Ce matériau est une céramique, extrêmement dure (d'où des contraintes fortes pour sa mise en forme), réfractaire, ayant une bonne inertie chimique, et avec une structure cristalline complexe. Son utilisation en tant qu'absorbant neutronique est permise par la bonne section efficace d'absorption neutronique de l'isotope bore-10, présent en quantité importante dans le matériau, pour la bonne tenue du B₄C en température et sous irradiation et pour son faible coût de fabrication (tant qu'il n'est pas nécessaire de modifier le rapport isotopique ¹⁰B/¹¹B, ce qui est souvent nécessaire en spectre neutronique rapide). Ainsi, dans ASTRID, le carbure de bore sera retrouvé dans les barres de commandes pour la régulation de la puissance du réacteur, et dans les protections neutroniques supérieures et latérales pour la sûreté (cœur dit « CSV » à faible coefficient de vidange sodium). Le B₄C est mis en œuvre sous forme de pastilles cylindriques obtenues par frittage sous charge à haute température, empilées dans des gaines cylindriques, elles-mêmes assemblées dans des dispositifs à géométrie hexagonale.

¹ Gen-IV, voir [1]

² ASTRID : Advanced Sodium Technology Reactor for Industrial Demonstration, voir [2]

³ RNR-Na : Réacteur à Neutrons Rapides refroidi au sodium (Na)

Le comportement du carbure de bore sous irradiation a été beaucoup étudié dans les années 70-80 : le bore-10, seul isotope du bore efficace pour l'absorption neutronique, produit du lithium et de l'hélium en absorbant un neutron (réaction (n,α)). L'hélium s'accumule dans le matériau sous forme de bulles hautement pressurisées qui conduisent à du gonflement puis de la microfissuration. Toutefois, la plupart des études portent sur du carbure de bore irradié en réacteur, l'objectif étant plutôt d'analyser le comportement global de l'élément absorbant en vue de garantir sa durée de vie. Ce faisant, l'ensemble des paramètres pouvant influencer le comportement du gaz dans le matériau sont généralement couplés et leurs gammes de variation imposées par le fonctionnement du réacteur : ceci interdit en pratique toute étude réellement paramétrique. De plus, les phénomènes de base tels que les mécanismes de diffusion et les premières étapes de la germination des amas sont peu connus. Avec l'augmentation des exigences de sûreté et de prédictibilité du fonctionnement des réacteurs et la quasi-disparition des réacteurs expérimentaux, cette méconnaissance devient peu acceptable. Ainsi, même s'il n'y a pas de réelles inquiétudes quant à la tenue des éléments absorbants (autres que des surcoûts potentiellement non négligeables), le réacteur ASTRID est prévu pour avoir des plages de fonctionnement assez différentes de celles réalisées dans Phénix et Superphénix. Il faut ainsi pouvoir garantir formellement la bonne tenue de l'absorbant sur des durées plus importantes. Le but de ce travail est donc de mieux connaître le comportement de l'hélium en mettant en évidence les paramètres qui influent sur son comportement tout en approfondissant la description des mécanismes de diffusion et de germination d'amas.

Pour réaliser cette étude, nous nous sommes appuyés sur le protocole expérimental suivant :

- (i) préparation des échantillons, pour obtenir des matériaux denses, purs, à microstructure contrôlée et avec une concentration minimale de défauts ;
- (ii) utilisation de l'implantation ionique pour introduire l'hélium dans le carbure de bore et simuler l'hélium créé en réacteur. Cette technique nous permet ainsi de maîtriser les paramètres importants que sont la profondeur, la concentration, la température, la présence contrôlée de défauts
- (iii) traitements thermiques pour activer la diffusion et/ou la germination d'amas ;
- (iv) Caractérisation aussi fine que possible de l'hélium. Pour cela, nous nous sommes principalement appuyés sur deux techniques d'analyse complémentaires :
 - L'analyse par réactions nucléaires (NRA) pour déterminer des profils d'hélium et leur évolution, avec la collaboration du CEMHTI (CNRS Orléans) et du CENBG (CNRS Gradignan).
 - L'observation d'amas d'hélium au microscope électronique en transmission (MET), réalisée au CEA-DEN/DMN/SRMA.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres :

- Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique du carbure de bore avant et après irradiation et une partie est spécifiquement dédiée au comportement de l'hélium. Une synthèse rapide du comportement de l'hélium dans d'autres matériaux a aussi été réalisée.
- Le chapitre II décrit le protocole et l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons et pour les analyses de l'hélium.

- Le chapitre III présente une partie des résultats. Nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'hélium dans la zone implantée en faisant varier les paramètres d'implantations et de recuits avec ou sans ajout de dommage par les ions Au.
- Le chapitre IV présente l'autre partie des résultats, en se focalisant sur l'hélium dans les joints de grains.
- Le chapitre V complète les résultats des chapitres précédents avec d'abord l'évaluation d'un coefficient de diffusion apparent, non connu dans la littérature. Ensuite, nous avons sondé la présence éventuelle d'hélium entre la zone implantée et les joints de grains. Enfin, une partie est consacrée à la discussion des mécanismes de diffusion et de germination d'amas. L'ensemble de ces résultats nous conduira finalement à extrapoler notre étude aux conséquences en réacteur, le taux de relâchement d'hélium conditionnant fortement le design des éléments absorbants.

Chapitre I. Le carbure de bore : généralités, propriétés, applications et comportement sous irradiation

I.1. Le carbure de bore : généralités, propriétés et applications	20
I.1.1. Généralités	20
I.1.2. Propriétés	23
I.1.3. Applications du B ₄ C	25
I.2. Les réacteurs à neutrons rapides et le choix des absorbants	26
I.2.1. Le forum Gen-IV	26
I.2.2. Les RNR-Na	27
I.2.3. ASTRID	31
I.2.4. Les absorbants.....	31
I.3. Comportement du carbure de bore sous irradiation	34
I.3.1. Réactions entre carbure de bore et neutrons.....	34
I.3.2. Changement des paramètres de maille et de son volume.....	36
I.3.3. Conductivité thermique et microfissuration	38
I.3.4. Comportement des produits de captures	40
I.3.5. Endommagement aux particules chargées	45
I.4. Comportement de l'hélium dans le carbure de bore	49
I.4.1. Les bulles d'hélium	50
I.4.2. Conséquences de la présence des bulles	57
I.4.3. Hypothèses et analyses des mécanismes de diffusion.....	64
I.4.4. L'hélium dans d'autres matériaux	65
I.5. Conclusion et ouverture sur l'étude	71

Ce premier chapitre est divisé en 5 parties. Nous présenterons tout d'abord le carbure de bore, qui est au cœur du sujet de cette thèse. Ensuite nous présenterons les réacteurs dits de génération IV, notamment les réacteurs à spectres neutroniques rapides refroidis au sodium, ce qui permettra d'introduire l'étude du comportement du carbure de bore sous irradiation. Une partie spécifiquement dédiée au comportement de l'hélium, créé sous irradiation, compose la quatrième partie. Une synthèse de ces éléments permet enfin d'en cerner les limitations et ouvrir sur la problématique et les objectifs de la thèse.

I.1. Le carbure de bore : généralités, propriétés et applications

I.1.1. Généralités

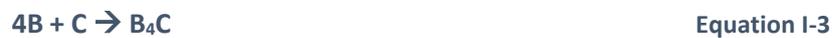
I.1.1.1. Formation, synthèse [3], [4]

Le carbure de bore, symbolisé généralement par la formule B_4C , est un matériau céramique n'existant pas à l'état naturel. Plusieurs procédés existent pour le produire, mais seuls deux moyens sont retenus à l'échelle industrielle :

- Réduction du sesquioxyde de bore par carbothermie via la réaction :



Ce procédé est endothermique et se déroule en deux étapes :



Le mélange B_2O_3 -C est placé dans un four à arc électrique. La zone centrale atteint des températures comprises entre 2200 et 2500°C. Le produit obtenu a une stœchiométrie d'environ $B_{4,3}C$ avec un peu de graphite⁴. Il doit ensuite être broyé, purifié puis granulé afin d'obtenir une poudre pure et la granulométrie fine requise par les applications nucléaires (le plus souvent, dans la gamme 0,5 – 5 μm). La pollution introduite pendant le broyage peut être en grande partie éliminée par lavage à l'acide. C'est la réaction la plus largement mise en œuvre actuellement.

- Réduction du sesquioxyde de bore par magnésiothermie en présence de carbone via la réaction :



La réaction, fortement exothermique, est réalisée vers 1200°C et conduit directement à une poudre frittée, ce sans quasiment de relâchement de CO. La granulométrie est sub-micronique (0,1 – 5 μm). Les résidus de magnésium ou les borures présents dans la poudre peuvent être lavés à l'acide sulfurique ou chlorhydrique puis à l'eau chaude. La poudre finale peut contenir environ 2% de graphite. Ce procédé n'est que rarement mis en œuvre. Cependant, il a été retenu pour fabriquer le carbure de bore pour les réacteurs Phénix et Superphénix.

Une fois les poudres fabriquées, les pastilles de carbure de bore sont obtenues par frittage des poudres, procédé qui sera décrit au chapitre 2.

I.1.1.2. Structure cristallographique et stœchiométrie

La structure du carbure de bore est connue depuis les années 1940 grâce à des études par diffraction des rayons X [3], [4]. Il s'agit d'un réseau rhomboédrique composé d'une chaîne centrale (dans l'axe [111] du rhomboèdre) et d'un icosaèdre presque régulier (polyèdre propre au bore, constitué de 12 atomes) à chacun de ses sommets. Comme le montre la Figure I-1, la structure du carbure de bore

⁴ On notera la différence de stœchiométrie du carbure de bore entre l'équation théorique et le produit obtenu ; ce point sera traité au paragraphe sur le diagramme de phase.

peut être aussi représentée selon une maille hexagonale. L'axe [111] du rhomboèdre devient alors l'axe [0001] de l'hexagone. Les paramètres de maille à la composition B₄C sont :

- En repère rhomboédrique : $a = 5,16 \text{ \AA}$; $\alpha = 65,7^\circ$
- En repère hexagonal : $a = 5,60 \text{ \AA}$; $c = 12,07 \text{ \AA}$

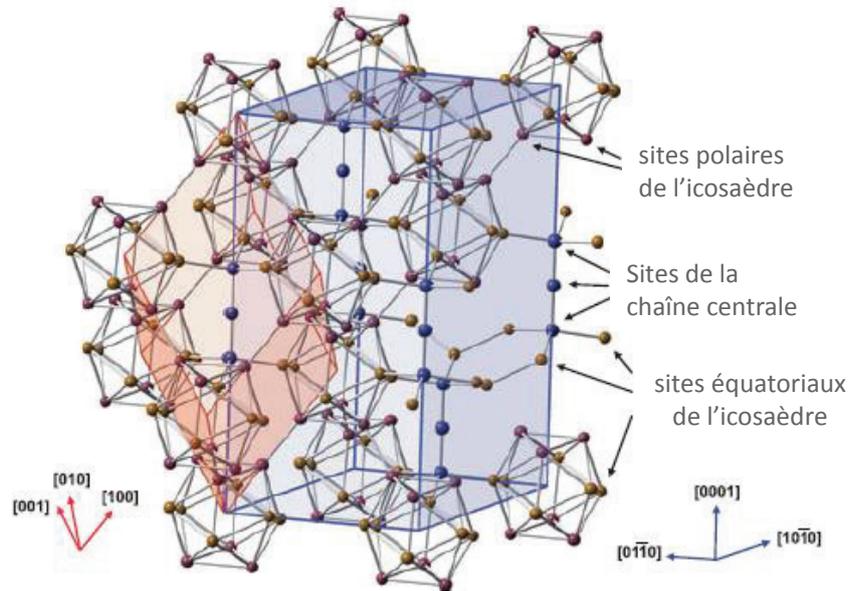


Figure I-1 : Schéma de la structure cristalline du carbure de bore. En rouge, la maille rhomboédrique ; en bleu, la maille hexagonale dite conventionnelle [7].

4 sites sont donc possibles pour les atomes de bore et de carbone :

- Dans les icosaèdres :
 - Site polaire : site où un atome est relié à un atome de l'icosaèdre voisin.
 - Site équatorial : site où un atome est relié à un atome de la chaîne centrale du rhomboèdre.
- Dans la chaîne centrale :
 - A l'extrémité de la chaîne
 - Au centre de la chaîne.

Les liaisons sont principalement covalentes, ce qui confère notamment au carbure de bore ses propriétés mécaniques et thermiques.

Selon Clark et al. [5], la chaîne centrale est constituée de 3 atomes de carbone et les icosaèdres de 12 atomes de bore, conduisant à la composition B₁₂C₃ soit B₄C. Mais avec l'arrivée de nouvelles technologies dans les années 1970 comme la résonance magnétique nucléaire [8] ou les spectroscopies infrarouge et Raman [9], les études ont montré que la chaîne centrale est en fait majoritairement C-B-C et que des atomes de bore dans les icosaèdres sont substitués par des atomes de carbone (principalement en sites polaires). Ainsi, pour le carbure de bore B₄C, la maille est en moyenne (B₁₁C)CBC. Cette structure, qui a depuis été retrouvée par des calculs ab-initio [10], [11], permet également de décrire toutes les compositions de la phase carbure de bore, qui s'étend approximativement de B₄C à B₁₀C, en modifiant les compositions des icosaèdres et de la chaîne centrale.

I.1.1.3. Diagramme de phase

Bien que la structure du carbure de bore et ses variations soient connues depuis longtemps, les limites de la phase carbure de bore n'ont jamais été bien définies. Dans la littérature, de nombreux diagrammes de phases du système B-C existent [12]–[20]. Tous s'accordent sur la limite de phase pauvre en carbone : 8,8%. La limite riche, elle, est admise entre 18 et 22%. Cette imprécision est due à la difficulté de différencier de façon expérimentale le carbone libre du carbone de la structure. De nouveaux outils tels que la microsonde électronique de Castaing [21], ou le recours à des calculs ab-initio ou à l'aide du programme de modélisation CALPHAD [22] ont permis de déterminer cette limite de phase à 18,8%, soit $B_{4,3}C$, comme le montre le diagramme de phase suivant :

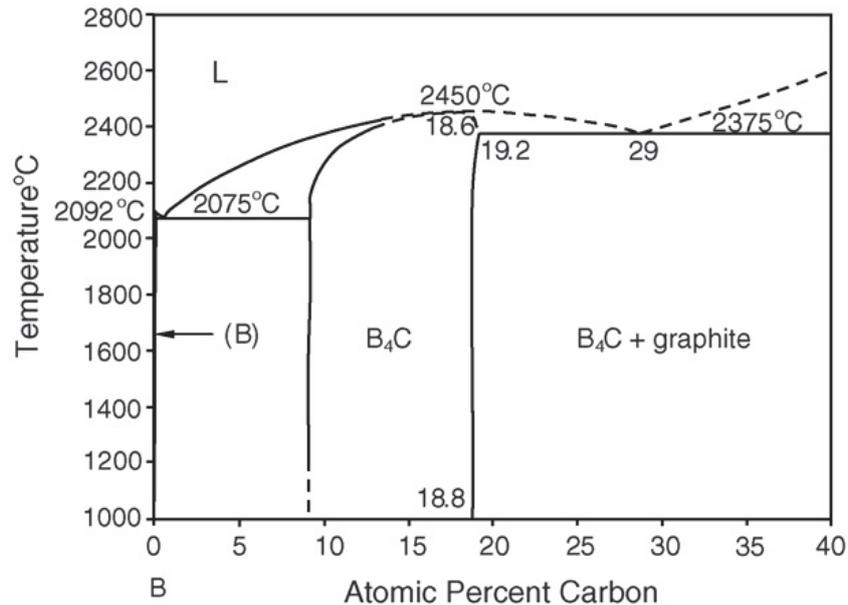


Figure I-2 : Diagramme de phase admis du carbure de bore [23].

De ce diagramme, on repère 3 domaines :

- Un domaine biphasé carbure de bore + bore ($[C] < 8,8\%$). Pour les matériaux frittés, le bore en excès est retrouvé dans les joints de grains [19].
- Un domaine monophasé de carbure de bore ($8,8\% < [C] < 18,8\%$).
- Un domaine biphasé carbure de bore + graphite ($[C] > 18,8\%$). Comme le bore en excès, le carbone se retrouve souvent dans les joints de grains [7], souvent sous forme de structure graphitique.

Dans la suite de l'étude, nous ne nous intéresserons qu'au composé limite de phase riche en carbone, qui est celui réalisé industriellement, et dénommé B_4C par simplicité.

I.1.1.4. Densité théorique

Le carbure de bore a une forte densité atomique, de l'ordre de $1,2 \times 10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$.

Connaissant la maille et ses paramètres, il est possible de calculer la masse volumique théorique :

$$\rho_{th} = \frac{N_B \times M_B + N_C \times M_C}{\frac{a^3}{2\sqrt{3}} \times N_A} \quad \text{Equation I-5}$$

Avec :

- N_B , le nombre d'atomes de bore par maille
- M_B , la masse molaire du bore = $e.M_{10B} + (1-e) M_{11B}$
Avec « e » la fraction isotopique de bore-10 = $^{10}B/(^{10}B+^{11}B)$ en fractions atomiques, dénommée également isotopie ou, par abus de langage « enrichissement ». Dans le bore naturel, $e \approx 19,8\%$. Le bore peut être enrichi ou appauvri selon l'utilisation voulue du carbure de bore (par exemple, ^{11}B pour la micro-électronique et ^{10}B pour le nucléaire).
- N_C , le nombre d'atomes de carbone par maille
- M_C , la masse molaire du carbone
- a et c les paramètres de maille en repère hexagonal
- N_A , le nombre d'Avogadro = $6,022.10^{23}$ /mole

Pour le composé $(B_{11}C)CBC$, la formule devient :

$$\rho_{th} = 2,5531 - 0,1824 \times e \quad \text{Equation I-6}$$

Avec « e » proche de 20% (bore naturel), on obtient :

$$\rho_{th} = 2,52 \text{ g/cm}^3 \quad \text{Equation I-7}$$

I.1.2. Propriétés

I.1.2.1. Propriétés mécaniques

- Dureté : le carbure de bore fait partie des matériaux dits « superdurs » ($H_v > 40$ GPa) ; il se situe 3^{ème} après le diamant et le nitrure de bore cubique BN. A des températures élevées ($> 1200^\circ\text{C}$), sa dureté devient meilleure que celle du diamant [3], [24]. L'augmentation de la concentration en lacunes fait baisser la dureté [25], [26] tandis que l'augmentation de la concentration en carbone (jusqu'à la limite de phase) l'améliore [18], [27]. Au-dessus de la limite de phase, sa dureté diminue à cause de la précipitation du graphite dans la matrice du carbure de bore [28].
- Ténacité et résistance à l'impact : avec un $KIC \approx 6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, le B_4C est fragile mais il est très résistant à l'impact (limite de Hugoniot $\approx 17\text{-}20$ GPa).
- Module d'élasticité : le module d'Young du carbure de bore varie selon la teneur en carbone entre 319 GPa (B_9C) et 472 GPa (B_4C). Il diminue également avec l'augmentation de la porosité [7], [29].

I.1.2.2. Propriétés électriques

Même s'il est admis que le carbure de bore est un semi-conducteur [7], [24], [30], son gap en énergie n'est pas exactement connu. Des mesures optiques ont trouvé une valeur de 2,09 eV [31] tandis que des calculs théoriques donnent des valeurs supérieures à 3 eV [30], [32]. Le carbure de bore a aussi pendant longtemps attiré les scientifiques dans le domaine de la conversion thermoélectrique à haute température car il a un pouvoir thermoélectrique élevé, augmentant avec la température [33]–[35].

I.1.2.3. Propriétés chimiques

Contrairement au bore pur, le carbure de bore a une faible réactivité chimique. Cependant, il s'oxyde assez facilement. Les poudres fines peuvent s'oxyder sous air humide, sous la forme de B_2O_3 , HBO_3 ou encore H_3BO_3 . Lors d'un cycle de frittage à chaud sous charge uniaxiale sous atmosphère oxydante,

l'oxydation commence vers 600°C. Il a été remarqué que la taille de grains joue un rôle sur l'oxydation : plus les grains sont petits et plus l'oxydation sera rapide [36].

I.1.2.4. Propriétés thermiques

Nous verrons plus tard que le gonflement des pastilles de carbure de bore utilisé en réacteur vient majoritairement de la production d'hélium. Cependant, il reste intéressant de connaître son coefficient de dilatation thermique. Ce dernier est mesuré par diffraction des rayons X et dépend de :

- La gamme de température : $5,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme 298 - 1213 K [37], [38].
- De la concentration en carbone : $5,65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (riche en carbone) et $5,87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (riche en bore), dans la gamme de températures 12-940°C [39].
- De la taille de grains : $7,76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (poudres nanométriques) et $7,06 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (poudres micrométriques) dans la gamme de températures 298-1773 K. Ceci est probablement dû à l'augmentation de l'énergie de surface des grains venant des poudres nanométriques [38].

Concernant sa conductivité thermique, étant un semi-conducteur, le carbure de bore a une faible conductivité thermique d'environ 30 W/m.K à température ambiante. Elle dépend de :

- La température : elle varie approximativement en $1/T$ [40], [41].
- La porosité : la conductivité thermique diminue fortement avec la densité (voir Figure I-3 qui présente des résultats de conductivité thermique du B_4C en fonction de la densité) [42].
- La densité de captures neutronique si le B_4C est utilisé en réacteur, point que nous aborderons au paragraphe I.3.3.

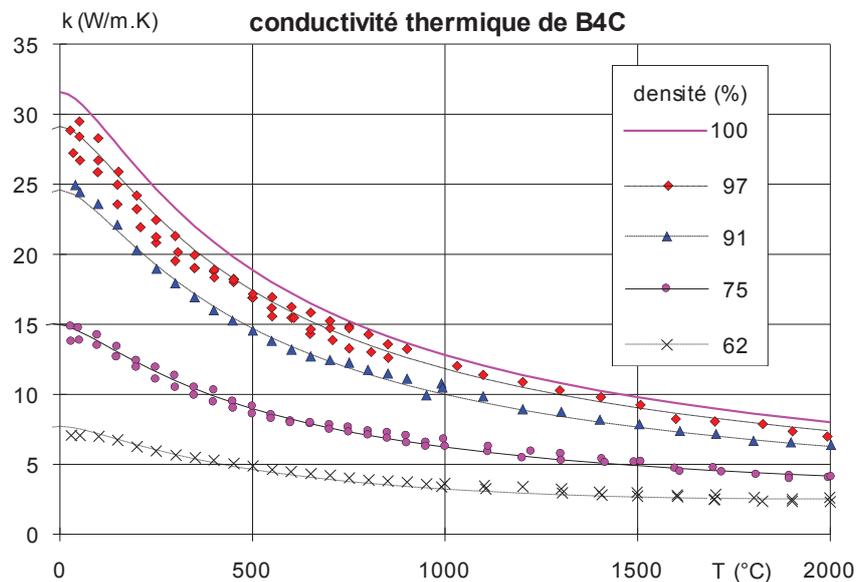


Figure I-3 : Mesures CEA de la conductivité thermique du B_4C en fonction de la température et de sa densité relative [43].

I.1.2.5. Propriétés vibrationnelles

D'après la théorie des groupes, le carbure de bore possède 30 modes de vibration dont 12 modes actifs en spectroscopie Raman, 14 en spectroscopie infrarouge et 4 optiquement inactifs [44]–[46]. Parmi ces 30 modes de vibration, 6 proviennent de la chaîne et 24 de l'icosaèdre [47]. Tous ces modes sont décrits dans la thèse de A. Jay [47] et de G. Victor [48]. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux modes

actifs en spectroscopie Raman puisqu'il s'agit d'une technique de caractérisation utilisée pour cette thèse et qui sera décrite au chapitre II.

La Figure I-4 présente un spectre Raman de B₄C vierge obtenu par G. Victor [48] à l'aide d'un laser Ar (2,41 eV soit 514 nm) :

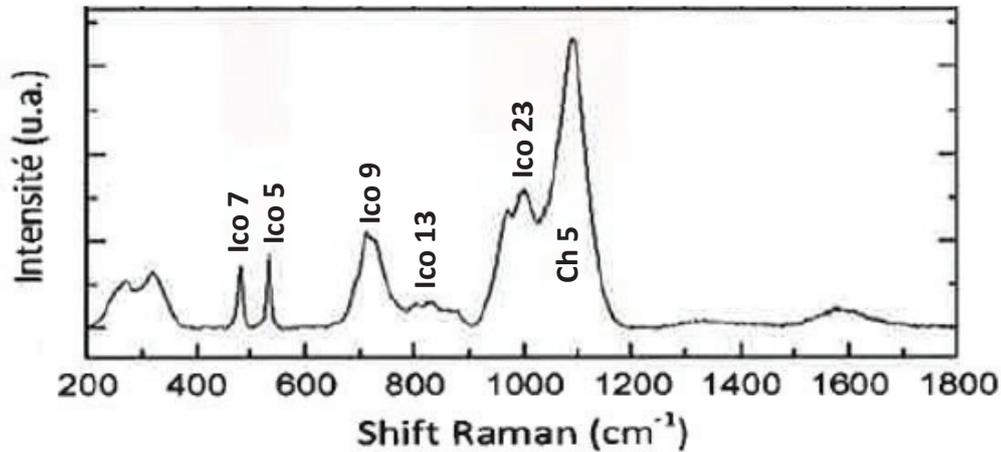


Figure I-4 : Spectre Raman obtenu par un spectromètre Raman laser Ar (2,41 eV, 514 nm) [48].

Trois zones se distinguent sur le spectre Raman du carbure de bore :

- 481-534 cm⁻¹ : deux modes harmoniques Ico 7 et Ico 5.
- 600-900 cm⁻¹ : premier massif avec 5 modes donc deux plus distincts Ico 9 et Ico 13.
- 900-1200 cm⁻¹ : deuxième massif regroupant 5 modes donc deux plus distincts Ico 23 et Ch 5.

Avec Ico : modes de vibration de l'icosaèdre et Ch : modes de vibration de la chaîne centrale. Les modes entre 200 et 400 cm⁻¹ et entre 800 et 900 cm⁻¹ correspondent à des modes anharmoniques (double-Raman), ils disparaissent à basse température. Ceux entre 1200 et 1700 cm⁻¹ correspondent au graphite (matériau biphasé).

I.1.3. Applications du B₄C

- **Dans l'industrie** : le carbure de bore, de par sa dureté exceptionnelle et sa grande résistance à l'usure, est un matériau de choix concurrent du diamant pour l'abrasion. De plus, c'est une céramique utilisée dans l'aéronautique et l'aérospatial du fait de ses propriétés mécaniques à haute température associées à sa légèreté. Sa résistance à l'impact très élevée le rend intéressant pour des applications militaires, comme matériau pour les blindages [49], [50].
- **Pour la fusion thermonucléaire contrôlée** : plusieurs études sur les matériaux [51] et essais effectués sur le JET (Tokamak) [52], [53] ont montré que l'interaction entre la surface des matériaux de la paroi interne des réacteurs à fusion et le plasma (disruptions) joue un rôle critique sur la tenue du réacteur. Les effets de cette réaction sont : l'introduction d'impuretés dans le plasma (pertes de puissances par rayonnement), des modifications importantes de la surface des matériaux (accélération de la production d'impuretés qui mènent à du cloquage) et la rétention des isotopes de l'hydrogène (diminution de la densité du plasma). Pour des raisons de résistance à la pulvérisation, résistance à l'érosion chimique [54], de rétention et de recyclage de l'hydrogène et de ses isotopes [55], [56], et la non-production de produits de

transmutation radioactifs par l'interaction avec les neutrons, le carbure de bore a fait l'objet d'évaluations approfondies en tant que matériau de première paroi des réacteurs à fusion.

- **Pour les réacteurs à fission** : le carbure de bore est très largement utilisé dans les réacteurs nucléaires en tant qu'absorbant neutronique pour des raisons qui seront explicitées au paragraphe I.2.4.2.

I.2. Les réacteurs à neutrons rapides et le choix des absorbants

I.2.1. Le forum Gen-IV

Le forum international génération IV (« Generation IV International Forum » ou « GIF » [1]) est une initiative des années 2000 du département de l'énergie des Etats-Unis destinée à instaurer une coopération internationale dans le cadre du développement des systèmes nucléaires de nouvelle génération (Figure I-5).

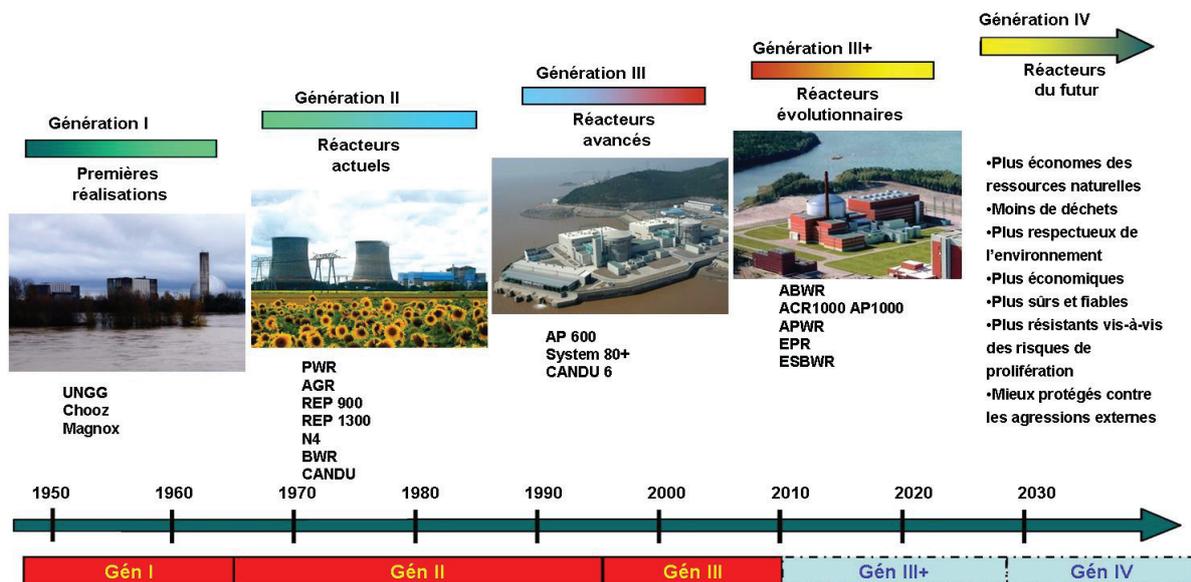


Figure I-5 : Calendrier prospectif des différentes générations de réacteurs [57].

Le forum international génération IV mise sur le nucléaire pour fournir une énergie électrique bas carbone. Ses objectifs sont alors de :

- Améliorer la **sûreté** nucléaire : les réacteurs Gen-IV devront avoir des normes de sûreté au moins aussi élevées que celles imposées pour les réacteurs EPR⁵ (3^{ème} génération).
- Améliorer la **résistance à la prolifération** en brûlant les stocks de plutonium et en produisant des combustibles usés difficiles à retraiter.
- **Optimiser le combustible et réduire les déchets** : en utilisant des neutrons rapides⁶, les réacteurs Gen-IV peuvent utiliser l'uranium appauvri comme combustible (la France en a déjà actuellement 290 kT en stock [58]). Le plutonium, produit dans les REP, sera aussi utilisé comme combustible (combustible MOX, mélange de PuO₂ et d'UO₂ en U appauvri). De plus, la mise en œuvre d'un cycle fermé permettra de diminuer la production de déchets et de brûler

⁵ EPR : European Pressurized Reactor

⁶ Dans les REP, Réacteurs à Eau Pressurisée, l'eau du caloporteur ralentit fortement les neutrons.

dans les cœurs les actinides mineurs fortement radioactifs (principalement ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{237}Np) [59].

- **Diminuer le coût** de construction et d'exploitation des réacteurs : l'utilisation de caloporteurs différents de l'eau (gaz, métaux liquides...) permet d'avoir une température en sortie de cœur plus élevée et donc d'augmenter le rendement thermodynamique.

Pour satisfaire ces objectifs, 9 pays (Etats-Unis, Suisse, Corée du Sud, Afrique du Sud, Japon, Canada, Brésil, Argentine, Russie) et l'Union Européenne se sont répartis 6 projets de réacteurs dits de génération IV :

- 3 réacteurs à spectres neutroniques rapides (RNR) :
 - Réacteur rapide à caloporteur gaz (RNR-gaz)
 - Réacteur rapide à caloporteur plomb (RNR-Pb)
 - Réacteur rapide à caloporteur sodium (RNR-Na)
- 3 autres réacteurs :
 - Réacteur à très haute température (VHTR)
 - Réacteur à eau supercritique (RESC)
 - Réacteur à sels fondus (RSF).

De par son expérience déjà acquise sur les réacteurs Phénix et Superphénix (RNR-Na), la France s'est positionnée sur le réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium avec le projet ASTRID (pour « Advanced Sodium Technology Reactor for Industrial Demonstration ») [2].

I.2.2. Les RNR-Na

I.2.2.1. Filière des RNR-Na

Depuis les années 50, 19 réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium ont été construits dans le monde (dont 6 encore en fonctionnement) et 2 sont en cours de construction.

En France, trois réacteurs ont vu le jour :

- RAPSODIE, de 1967 à 1983 ($P_{th}^7 = 40 \text{ MW}$; $P_e^8 = 0 \text{ MW}$) : réacteur expérimental.
- PHENIX, de 1973 à 2009 ($P_{th} = 563 \text{ MW}$; $P_e = 250 \text{ MW}$) : réacteur expérimental, également prévu pour produire de l'électricité. Il aura permis de résoudre de nombreux problèmes tels que ceux du confinement du cœur afin d'éviter les réactions entre le sodium et l'eau qui sont très exothermiques ou encore démontrer la faisabilité de l'incinération des PF à vie longue.
- SUPERPHENIX, de 1985 à 1997 ($P_{th} = 3000 \text{ MW}$; $P_e = 1240 \text{ MW}$) : réacteur prévu pour produire de l'électricité mais suite à de nombreux problèmes (techniques et politiques), il n'a fonctionné correctement qu'en fin d'exploitation et a été arrêté de façon anticipée.

I.2.2.2. Principales caractéristiques

Contrairement aux REP qui possèdent 3 circuits (d'eau), les RNR-NA en possèdent 4, comme le montre la Figure I-6.

- Circuit sodium primaire : le sodium dans le cœur du réacteur.

⁷ P_{th} = puissance thermique

⁸ P_e = puissance électrique

- Circuit sodium intermédiaire (concept qui n'existe pas dans les REP) qui part du cœur vers les générateurs de vapeur qui sont en dehors de la cuve. Ce circuit intermédiaire évite de faire circuler du sodium activé (voir ci-dessous) en dehors de la cuve et empêche ainsi toute interaction entre le sodium primaire, fortement activé, et le circuit d'eau (générateurs de vapeur en particulier).
- Circuit secondaire eau-vapeur : pour faire fonctionner les turbines.
- Circuit ouvert d'eau : pour refroidir le circuit eau-vapeur.

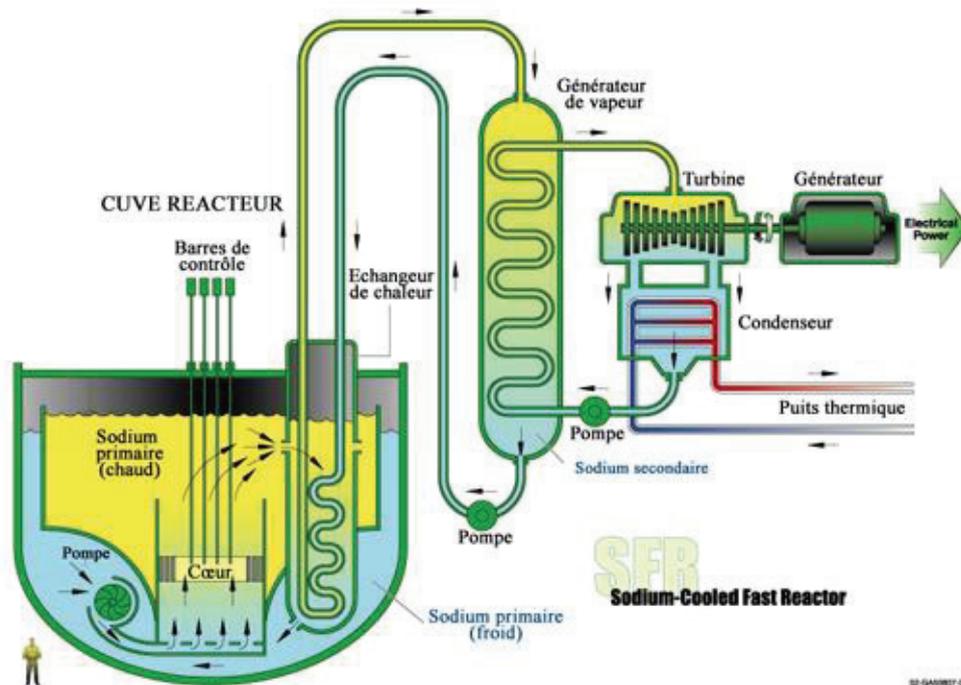


Figure I-6 : Schéma de principe d'un réacteur RNR-Na [60].

I.2.2.3. Intérêt des neutrons rapides

Pour rappel, dans les REP, lors de la réaction de fission de l'uranium par un neutron, des neutrons sont créés avec une énergie cinétique très importante, jusqu'à 10 MeV. L'eau, utilisée comme caloporteur, ralentit rapidement ces neutrons et ces derniers deviennent « thermiques » (de l'ordre de 10^{-2} eV). L'eau joue ainsi le rôle de modérateur. Quand nous regardons la courbe des sections efficaces de fission de l'uranium-235, l'uranium-238 et le plutonium-239 présentée en Figure I-7, nous pouvons comprendre pourquoi l'uranium-238 ne peut pas être utilisé en REP : il y a 6-7 ordres de grandeur entre la section efficace de fission de ^{235}U et ^{238}U à des énergies de neutrons faibles (neutrons thermiques). C'est pourquoi dans les REP, qui utilisent l'eau légère H_2O comme fluide caloporteur et comme modérateur, le combustible ne peut être que de l'uranium enrichi (sous forme de pastilles d'oxydes d'uranium UO_2) ou du MOX⁹. Ceci est un inconvénient car l'uranium fissile (^{235}U) constitue seulement 0,7% de l'uranium naturel (contre 99,3% d'uranium-238) et l'enrichissement est un processus complexe et onéreux.

⁹ MOX (Mixed Oxydes). Dans les REP, il est composé de 8,5% de plutonium-239 et de 91,5% d'uranium appauvri.

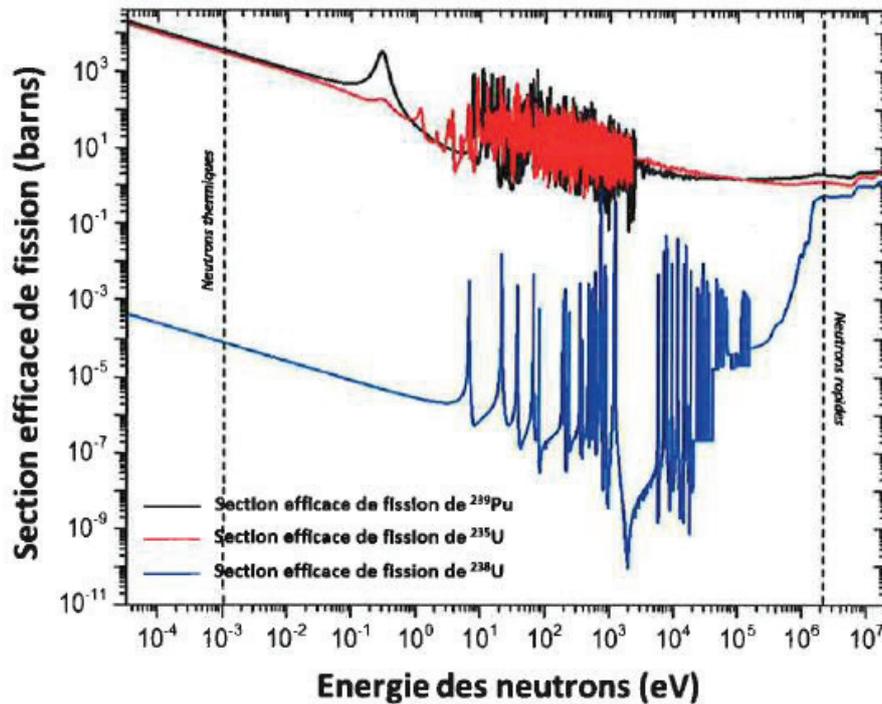


Figure I-7 : Sections efficaces de fission par un neutron de ^{235}U , ^{238}U et ^{239}Pu en fonction de l'énergie des neutrons [61].

Cependant, à des énergies où les neutrons sont dits rapides, vers 1-2 MeV, la section efficace de fission de l'uranium-238 devient proche de celle de l'uranium-235 et du plutonium-239. D'autre part, par captures neutroniques successives, l'uranium-238 se transforme en ^{239}Pu (c'est également le cas en REP), qui lui aussi est fissile, en émettant un nombre de neutrons élevé (2,33 dans le domaine rapide). De ce fait, l'uranium naturel (235 et -238) peut être utilisé à 100% en réacteur à neutrons rapides contre 0,7% en REP.

Pour que le réacteur soit bien optimisé, il faut que le nombre de neutrons produits par les fissions soit suffisant. On définit le facteur de reproduction η qui est le ratio des neutrons produits aux neutrons capturés. En réacteur rapide à combustible MOX, il doit être d'au moins égal à 2,3 [62]. Il en faut en effet en moyenne par fission :

- 1 neutron pour entretenir la réaction en chaîne (fission de ^{239}Pu ou ^{235}U).
- 1 neutron pour assurer la transmutation de ^{238}U en ^{239}Pu
- 0,3 neutron pour compenser les pertes stériles.

Connaissant ce facteur, il est alors possible de concevoir des réacteurs surgénérateurs ($\eta > 2,3$) pour créer plus de combustible fissile pour, par exemple, fabriquer le combustible des cœurs de démarrage de nouveaux réacteurs nucléaires (par exemple, réacteurs rapides ou à sels fondus au thorium), des réacteurs iso-générateurs ($\eta = 2,3$) ou des réacteurs sous-générateurs où le plutonium serait brûlé, permettant d'optimiser la ressource en combustible et de diminuer les stocks de déchets radioactifs à vie longue déjà existants.

Par ailleurs, l'utilisation des neutrons rapides permet également de brûler les actinides mineurs créés en réacteur puisqu'ils sont fissiles par des neutrons rapides. De même pour les isotopes pairs du plutonium [63].

Finalement, l'utilisation des neutrons rapides répond aux exigences du cahier des charges des réacteurs de génération IV sur la résistance à la prolifération, l'optimisation du combustible et la réduction des déchets.

I.2.2.4. Composants des RNR-Na

Les principaux composants d'un RNR-Na sont :

- **Combustible** : le MOX est le combustible de référence pour les RNR-Na car le facteur de multiplication de ^{235}U est insuffisant (1,88), il a une bonne tenue en réacteur et une bonne compatibilité avec le sodium. Les pastilles de MOX sont insérées dans le réacteur dans des gaines en acier assemblées en réseau hexagonal qui permettent d'avoir un meilleur taux de remplissage que le réseau carré des REP, ce qui est requis pour obtenir une densité de fissions suffisante.
- **Caloporteur** : le sodium a été choisi comme fluide caloporteur pour plusieurs raisons :
 - Propriétés physiques : le sodium est liquide entre 98 et 881,5°C, permettant une température plus élevée que l'eau en sortie du réacteur, une marge élevée avant ébullition en cas d'accident, et la conductivité thermique du sodium est 100 fois meilleure que celle de l'eau (76 W/m.K).
 - Propriétés chimiques : le sodium est non corrosif.
 - Propriétés neutroniques : le sodium est très faiblement modérateur comparé à l'eau qui joue ce rôle dans les REP et il absorbe peu les neutrons.
 - Coût : le sodium liquide provient de l'électrolyse du chlorure de sodium liquide et est donc disponible à faible coût.

Par contre, le sodium présente quelques inconvénients comme sa forte réactivité avec l'eau (ce qui pose des problèmes de sûreté) et il s'active sous irradiation (durée de demi-vie du ^{24}Na : 15h ; et durée de demi-vie du ^{22}Na (en quantité négligeable devant ^{24}Na) : 2,58 ans). Cette activation nécessite un circuit de sodium intermédiaire pour protéger le circuit secondaire (voir ci-dessus) et doit être prise en compte quant à la gestion du traitement du sodium lors du démantèlement.

En définitive, le sodium est un caloporteur de choix pour les réacteurs à neutrons rapides. En réacteur, il sera porté à chaud à ~500°C.

- **Barres de commande** : les barres de commande constituent un des moyens permettant de contrôler la puissance des réacteurs nucléaires en s'insérant plus ou moins dans le cœur. Elles comportent des matériaux dits « absorbants neutroniques » et elles permettent aussi de contrôler le facteur de reproduction η . Elles sont essentielles pour le pilotage des réacteurs et pour la sûreté [64] : elles peuvent en plus servir de barres d'arrêt en cas d'incident en tombant entièrement par gravité (dans le cas des RNR-Na). Tout comme le combustible, les barres sont de forme hexagonale [65]. Des dispositifs d'arrêt complémentaires sont également prévus en cas d'arrêt d'urgence.
- **Protections neutroniques** : situées au-dessus et en périphérie du cœur, elles visent à protéger les équipements proches (échangeurs intermédiaires, pompes, systèmes de commande). Dans ASTRID, les protections neutroniques supérieures ont de plus un rôle de sûreté important (élément clé du cœur dit CFV). Les protections neutroniques supérieures sont soumises à des conditions aussi sévères que les barres absorbantes, d'où des conceptions voisines. Les protections neutroniques latérales sont situées au-delà des réflecteurs et sont donc soumises

à des flux et des spectres neutroniques bien plus faibles mais doivent avoir une durée de vie comparable à celle du réacteur.

I.2.3. ASTRID

Comme cela a déjà été dit, la France a choisi dans le cadre Gen-IV de développer les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium pour son savoir-faire suite aux réacteurs Rapsodie, Phénix et Superphénix. Le CEA a été choisi pour mettre en place le projet de réacteur ASTRID.

Comme nous l'avons aussi vu précédemment, les réacteurs à neutrons rapides répondent déjà à une partie du cahier de charges imposé par le forum génération IV (optimisation du combustible et réduction des déchets). Pour remplir les autres points de ce cahier des charges, ASTRID devra répondre aux normes de sûreté imposées. Pour cela, un cœur innovant appelé « CFV » pour « Cœur à Faible effet de Vide sodium » a été développé. Ce cœur permettrait de prévenir l'effet de vide sodium (augmentation du facteur de reproduction η en cas de vidange intempestive du sodium) et donc de prévenir une potentielle fusion du cœur. Aussi, l'inspectabilité des structures en contact avec le sodium sera renforcée. ASTRID devra aussi être compétitif sur le prix final de l'électricité produite relativement aux réacteurs de 3^{ème} génération type EPR.

ASTRID aura une puissance électrique de 600 MW_e (1500 MW_{th}). Le combustible utilisé sera composé d'environ 20% de plutonium-239 et d'environ 80% d'uranium-238 (cf. paragraphe I.2.2.4). Il sera iso-générateur mais devra prouver des capacités de surgénérateur.

Un avant-projet sommaire a été délivré à l'ASN fin 2015. L'avant-projet détaillé devrait être rendu en 2019 pour un début de construction supposé être vers 2025.

I.2.4. Les absorbants

I.2.4.1. Introduction aux absorbants

Le choix des matériaux absorbeurs de neutrons pour les barres de commande est crucial. Les critères à prendre en compte sont :

- La section efficace d'absorption neutronique : elle doit être de minimum 100 barns¹⁰ pour des neutrons thermiques et de quelques barns pour des neutrons rapides [66]. Elle doit de plus être la plus uniforme possible sur tout le spectre d'énergie des neutrons pour faciliter la régulation de la puissance du réacteur.
- Le comportement en réacteur : bonne tenue mécanique, faible radiotoxicité, bonnes propriétés chimiques, mécaniques et physiques.
- La disponibilité et le coût : pour permettre aux réacteurs d'être compétitifs.

Voici certains des matériaux qui ont été envisagés comme absorbants neutroniques (les sections efficaces correspondantes sont présentées sur la Figure I-8) :

- AIC (alliage 80% Ag – 15% In – 5% Cd) : alliage actuellement utilisé dans les REP pour les barres de contrôle. Il est parfois couplé à du B₄C pour les fonctions d'arrêt [67]. Mais sa température de fusion (800°C) et sa section efficace de capture sont trop basses pour pouvoir être utilisé en RNR.

¹⁰ Le barn (« grange ») est l'unité de la section efficace. 1 barn = 10⁻²⁴ cm².

- Hafnium Hf [68] : sa section efficace élevée en spectre thermique en fait un matériau de choix comme absorbant. Mais sa faible disponibilité dans les années 1960 a nécessité de se tourner vers d'autres matériaux, AIC en particulier.
- Les terres rares sous la forme Eu_2O_3 , $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (ou 2TiO_2), $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [69]–[73] : de nombreux éléments de la famille des lanthanides ont une section efficace d'absorption neutronique relativement élevée dans le domaine des neutrons rapides. Cependant, leur activation sous irradiation ainsi que leur rareté et difficulté d'extraction n'en font pas des éléments de choix comme absorbant en réacteur. Le dysprosium, sous forme de titanate, est expérimenté dans les VVER (équivalents des REP) russes.
- Le bore : des deux isotopes naturels ^{10}B et ^{11}B , seul ^{10}B a une section efficace d'absorption neutronique significative. ^{10}B est l'absorbant de référence pour les barres de contrôle des réacteurs à neutrons rapides pour sa relativement bonne section efficace d'absorption neutronique en spectre rapide et pour les barres d'arrêt des REP pour son excellente section efficace d'absorption neutronique en spectre thermique. La courbe de section efficace d'absorption neutronique du ^{10}B associée aux spectres neutroniques des réacteurs rapides et thermiques est présentée en Figure I-9.
- HfB_2 [74], [75] : matériau encore à l'étude, cumulant les bonnes sections efficaces d'absorption neutronique du hafnium et du bore-10, une très bonne conductivité thermique et un point de fusion très élevé (3380°C).

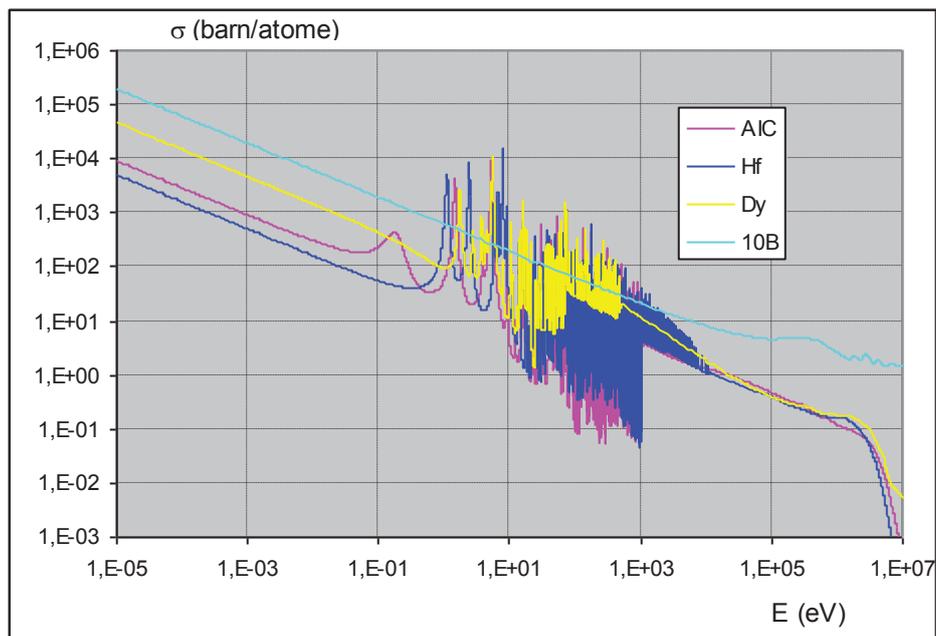


Figure I-8 : Courbes des sections efficaces d'absorption neutronique de différents éléments absorbants : AIC, Hf, Dy, ^{10}B en fonction de l'énergie des neutrons [61].

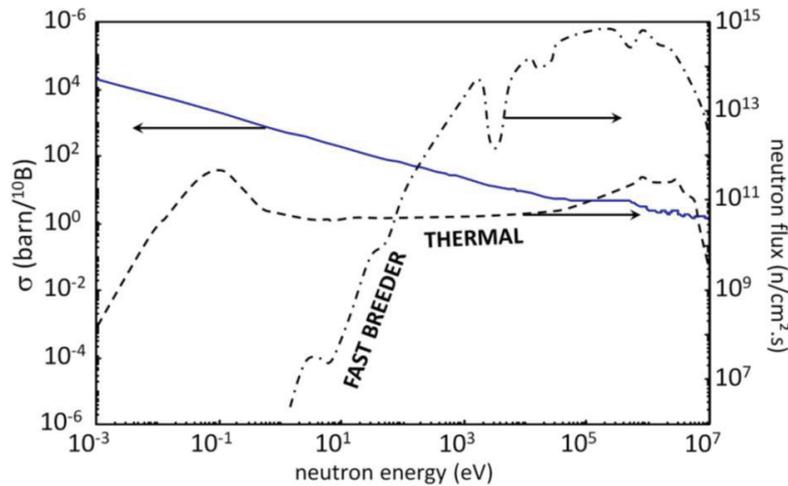


Figure I-9 : Section efficace totale d'absorption neutronique du ^{10}B (en bleu, base de données ENDF [61]), associée à la distribution en énergies des neutrons dans un réacteur à neutrons thermiques (« thermal ») et dans un réacteur à neutrons rapides (« fast breeder ») [76].

Nous remarquons que le bore-10 ne possède aucune résonance, ce qui permet un meilleur contrôle du flux de neutrons en réacteur.

Le bore-10 semble alors être un élément de choix comme absorbant pour ASTRID. Mais le bore pur n'a pas les propriétés chimiques suffisantes pour être utilisé en réacteur. Le carbure de bore a alors été choisi comme matériau pour insérer du bore-10 en réacteur pour des raisons expliquées dans le paragraphe suivant.

I.2.4.2. Le choix du carbure de bore

Le carbure de bore a été choisi comme absorbant pour les réacteurs rapides refroidis au sodium (dont ASTRID) car il présente plusieurs intérêts :

- Forte concentration en bore (le taux de bore-10 pouvant être enrichi).
- Faible coût de fabrication : de l'ordre de 300 €/kg pour une poudre de qualité nucléaire. Par contre, il peut atteindre 10000 €/kg s'il est enrichi à 90% en ^{10}B [77].
- Faible activation sous irradiation : pour les neutrons rapides, le seul élément radioactif produit par une capture neutronique (à l'exception de l'activation de certaines impuretés) est du tritium¹¹ (voir paragraphe I.3.1), de l'ordre d'une capture pour mille, ce qui donne des quantités très faibles (bien que devant être prises en compte dans le bilan radiologique du réacteur et pour l'aval du cycle).
- Faible réactivité chimique, contrairement au bore pur.
- Température de fusion très haute : environ 2400°C, ce qui est largement au-dessus de la température du sodium dans ASTRID (~500°C).

En contrepartie, c'est un matériau fragile avec une mauvaise conductivité thermique, ceci induisant des dégradations importantes en fonctionnement. A titre d'exemple, les premières barres de contrôle de Rapsodie utilisaient des pastilles de B_4C de grandes dimensions, ce qui aboutissait à une durée de vie très courte du fait de dégradations d'origine thermomécanique. C'est pourquoi un programme de recherche a été conduit (diminution du diamètre des pastilles, réduction de l'enrichissement au pied

¹¹ Demi-vie de 12,33 ans.

des barres, optimisation des événements, chemisage...) qui a permis de concevoir des barres absorbantes pleinement fonctionnelles pour Superphénix. Celles pour ASTRID s'inspireront de l'expérience de ses prédécesseurs.

Dans ASTRID, le carbure de bore ne sera pas seulement présent dans les barres de commande ; il sera en effet aussi présent dans les protections neutroniques qui permettent d'assurer la radioprotection autour du réacteur et un niveau de sûreté équivalent à celui de l'EPR :

- Enrichi entre 48 et 90% dans les PNS (protections neutroniques supérieures, par ailleurs composant clé du concept CFV).
- Non enrichi dans les PNL (protections neutroniques latérales).

En conclusion, même si le carbure de bore a déjà été utilisé comme absorbant dans les 3 RNR-Na ayant déjà existé en France, il est important de mieux connaître encore son comportement sous irradiation, puisqu'il s'agit d'un matériau nécessaire au fonctionnement et à la sûreté des réacteurs, points non contournables du cahier des charges pour les réacteurs de génération IV.

I.3. Comportement du carbure de bore sous irradiation

De nombreuses études se sont attelées à l'étude du comportement du carbure de bore, notamment lors d'une irradiation en réacteur rapide. Cependant, la plupart des articles ont au minimum 20-30 ans et s'appuient sur des technologies parfois obsolètes. Le but de cet état de l'art est de synthétiser ces articles sur un matériau qui revient à l'ordre du jour (cadre ASTRID, avec des contraintes sur les absorbants neutroniques très fortes) pour pouvoir guider les expériences pour la thèse afin d'améliorer la précision de certains résultats et de combler les caractéristiques manquantes du carbure de bore irradié.

Dans cette partie, nous verrons tous les aspects du comportement du B₄C irradié sans s'attarder sur l'hélium qui fera l'objet de la prochaine partie (voir section I.4). Pour irradier du carbure de bore, deux possibilités existent : irradier le matériau en réacteur ou alors l'irradier sous faisceau d'ions, ce qui a pour avantage de pouvoir maîtriser chaque paramètre (flux, dpa¹², température...).

I.3.1. Réactions entre carbure de bore et neutrons

Les réactions principales d'absorption neutronique sont :



Les densités de captures neutroniques (souvent dénommées « burnup » dans la littérature) peuvent être très élevées, jusqu'à $2,5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (soit $900 \text{ cm}^3 \text{ He TPN}^{13}$ par cm^3 de B₄C) en 2 ans dans des

¹² dpa : déplacements par atome. Unité standard d'endommagement sous irradiation, nombre moyen de déplacements subis par chaque atome.

¹³ TPN : Température et Pression Normales : 20 °C, 1 bar.

aiguilles expérimentales dans Phénix et $1 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ (resp. $370 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) en 4 ans dans le cahier des charges d'ASTRID.

Le lithium est considéré ne pas avoir d'influence majeure sur le matériau (peut-être une fragilisation des joints de grains, très peu documentée [78]), contrairement à l'hélium qui s'accumule sous forme de bulles lenticulaires à haute pression qui provoquent du gonflement (très anisotrope à l'échelle du grain) et de la microfissuration (voir section I.4).

Une réaction d'absorption secondaire existe et forme du tritium :



Cette réaction n'est significative qu'en réacteur à neutrons rapides (voir partie sur le tritium, section I.3.4.3). Bien que le tritium soit formé dans des plus petites quantités que l'hélium (de l'ordre de 1 pour 1000) et soit peu radiotoxique (émetteur β mou à faible temps de résidence dans l'organisme en cas de contamination), la réglementation impose des critères de gestion rigoureux, ce qui induit des contraintes très fortes de gestion des matériaux irradiés.

Des calculs d'endommagement dans des matériaux polyatomiques ont été effectués par Lesueur [79]. Il estime que, si on applique un modèle balistique au ralentissement des produits d'absorptions neutroniques He et Li, environ 830 paires de Frenkel¹⁴ sont créées pour chaque capture, ceci indépendamment du spectre neutronique. Cependant pour des réacteurs rapides et donc des neutrons jusqu'à 1 MeV, la plupart des neutrons interagissent avec le solide en produisant des collisions élastiques. Avec les mêmes hypothèses de ralentissement balistique et d'énergie seuil de déplacement, un neutron de 1 MeV induit en moyenne la création de 700 paires de Frenkel. En spectre rapide, la section efficace d'absorption est faible et seuls quelques neutrons produisent des fissions sur le bore-10. Ainsi, pour chaque atome d'hélium créé, Lesueur estime à environ 3000 le nombre de paires de Frenkel produites, qui ont sûrement un rôle à jouer sur le comportement de l'hélium dans le carbure de bore (défauts lacunaires, mobilité induite). Cependant, ces estimations sont faites avec des approches de type Kinchin-Pease et sont donc sujettes à caution car le ralentissement des atomes déplacés (B, C, He, Li) dans la matrice B_4C se fait essentiellement par interactions électroniques (cf. Annexe A), assez mal connues mais moins efficaces que le ralentissement balistique. On retiendra qu'en spectre neutronique rapide un grand nombre de déplacements atomiques est associé à la formation de chaque atome d'hélium (et de lithium).

Simeone et al. [80] se sont intéressés aux sections efficaces de déplacements induits soit par la réaction de capture neutronique (n,α), soit par les collisions élastiques provoquées par les neutrons incidents, en fonction de l'énergie des neutrons. Ces sections efficaces sont montrées sur la Figure I-10. Là encore, seul le terme « source » est calculé, sans présager de son efficacité en termes de déplacements atomiques. Un tel calcul reste à faire, qui nécessite de coupler ces résultats à des estimations des dommages effectifs créés.

¹⁴ Association d'un atome interstitiel et de la lacune associée. Dans l'approche Kinchin-Pease, un atome est considéré comme déplacé s'il reçoit une énergie supérieure à une énergie dite « seuil de déplacement ». Les déplacements qu'il pourra à son tour induire si son énergie est suffisante sont pris en compte, mais pas les annihilations de défauts par retour d'un interstitiel sur un site lacunaire.

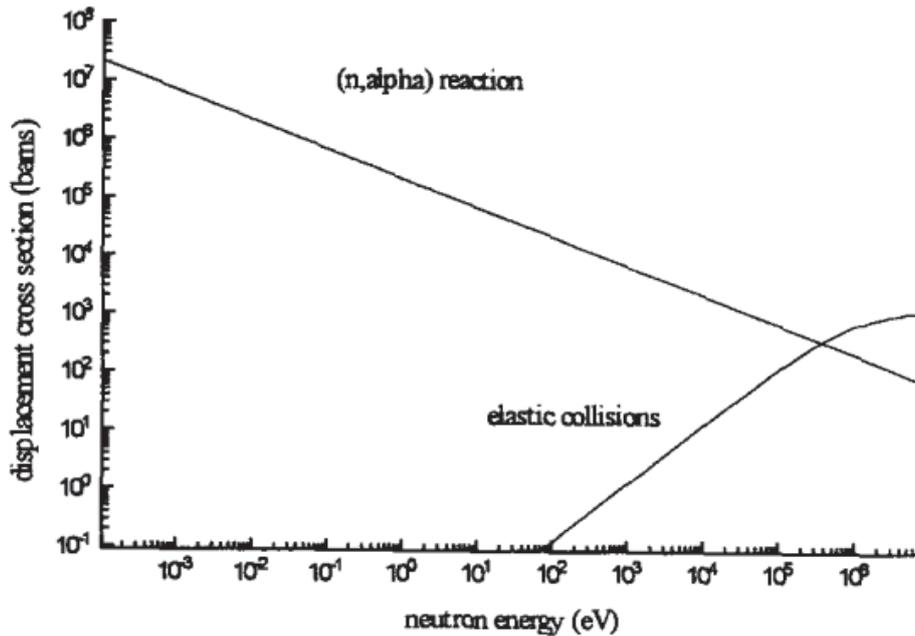


Figure I-10 : Sections efficaces de déplacement dans le carbure de bore pour un flux de neutrons de 10^{28} n/m² en fonction de l'énergie des neutrons [80].

Nous pouvons remarquer que pour des neutrons thermiques, le seul dommage est provoqué par les produits des captures neutroniques tandis que pour des neutrons rapides, l'essentiel du dommage est provoqué par les collisions élastiques. En réacteur type ASTRID, le maximum de dommages a lieu pour des neutrons d'énergie d'environ 10^5 eV, les deux termes sont donc équivalents.

Même si le carbure de bore s'endommage sous irradiation, il offre tout de même une bonne résistance à l'irradiation [81]. En effet l'amorphisation de B₄C irradié en réacteur n'a jamais été observée, même pour des taux de dommages très élevés. Les études attribuent cette résistance aux icosaèdres qui constituent une structure très stable, compacte et avec de fortes liaisons covalentes [46], [66]. Stoto et al. [82] supposent même que les structures basées sur l'icosaèdre sont capables de se réarranger de façon à accueillir les défauts ponctuels sans former des amas, ce qui permettrait de relâcher les contraintes. Il est supposé que les défauts créés dans les icosaèdres sont transférés au centre du rhomboèdre sur la chaîne centrale. Ainsi après irradiation, le cristal peut être vu comme une distribution de motifs sur la chaîne centrale composée de 0, 2, 3 ou 4 atomes tels que B₄, CCC, CBC qui sont des configurations conduisant à des mailles stables.

I.3.2. Changement des paramètres de maille et de son volume

Pour rappel, les paramètres de maille du B₄C dans le repère hexagonal sont :

$$a = 5,60 \text{ \AA} \text{ et } c = 12,07 \text{ \AA} \quad \text{Equation I-11}$$

Inoue et al. et Suzuki et al. [83], [84] ont irradié des pastilles frittées à de faibles densités de captures (jusqu'à $\sim 10^{21}$ capt.cm⁻³) et une température d'environ 500°C respectivement dans EFBR et EBR-II (réacteurs rapides). Les paramètres de maille, obtenus par diffraction des rayons X (DRX) et montrés sur la Figure I-11, ont relativement peu évolué pendant l'irradiation ($\Delta a = +0,025$ Å soit $\sim +0,44$ % et $\Delta c = -0,07$ Å soit $\sim -0,58$ %). Des recuits post-irradiation ont montré une restauration brutale des

paramètres de maille entre 600 et 800°C, puis une deuxième restauration après 900°C pour revenir aux valeurs initiales à 1000°C. Selon Inoue, cette restauration après recuit vient de la restauration des défauts suite à la diffusion de l'hélium.

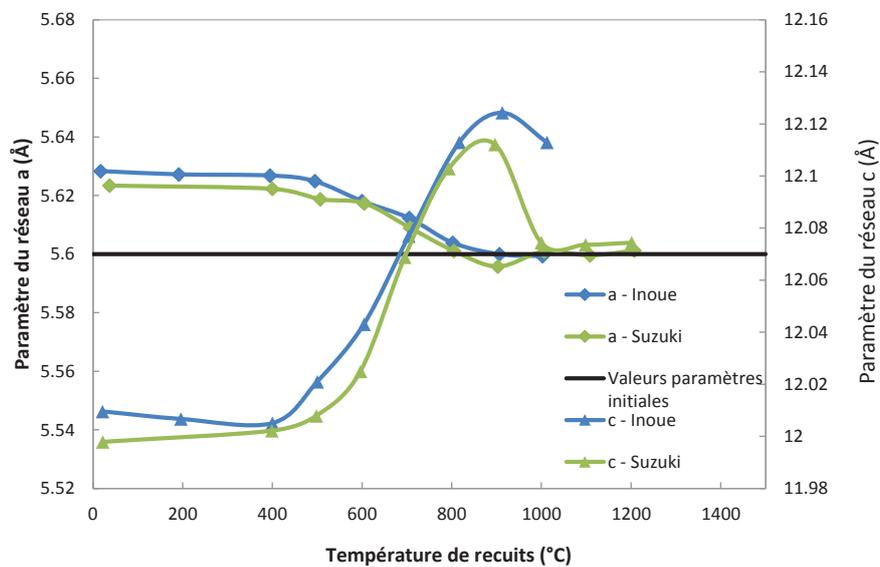


Figure I-11 : Evolution des paramètres de maille a et c du B₄C irradié en réacteur à neutrons rapides en fonction de la température de recuit (1h) [83], [84].

A propos du changement de volume de maille, l'évolution complexe des paramètres de maille donne conséquemment une évolution complexe du volume. Cependant étant donné qu'après un recuit à 1000°C, a et c retrouvent leur valeur initiale, ΔV revient vers 0 %. Les résultats sont présentés en Figure I-12.

Une autre irradiation a été faite par Cummings et al. [85], cette fois-ci à 900°C (pour un burnup similaire à Inoue et al. et Suzuki et al. de $6,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). L'expérience montre qu'après irradiation, ΔV est proche de 0 % mais les recuits post-irradiation montrent une évolution complexe du volume de la maille avec un maximum de 0,3 % vers 1350°C (valeur obtenue par Suzuki vers 850°C). Il apparaît donc que la température d'irradiation influe également sur le changement des paramètres de maille.

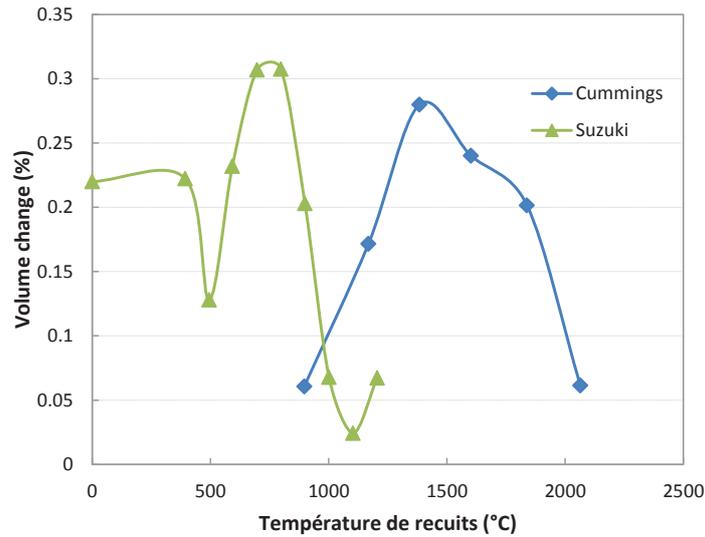


Figure I-12 : Evolution du volume de maille du B₄C irradié en fonction de la température de recuit (1h) [84], [85].

I.3.3. Conductivité thermique et macrofissuration

Au vu des nombreuses études sur ce sujet, seules les plus récentes sont prises en compte ici. Toutes ces études [43], [86], [87] s'accordent pour dire que la conductivité thermique s'effondre dès le début de l'irradiation. Cet effondrement viendrait de la création de nombreux défauts ainsi que de la précipitation des bulles d'hélium sous haute pression.

Comme il est montré sur la Figure I-13 gauche (Maruyama et al. [87], irradiation dans JOYO/MK-II entre 500 et 900°C jusqu'à $230 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la conductivité thermique continue de diminuer avec le taux de captures. Par contre, l'allure des courbes change fortement : les courbes de conductivité thermique en fonction de la température ne ressemblent plus aux courbes en $1/T$ caractéristiques des semi-conducteurs mais elles stagnent plutôt, allure typique des matériaux très désordonnés.

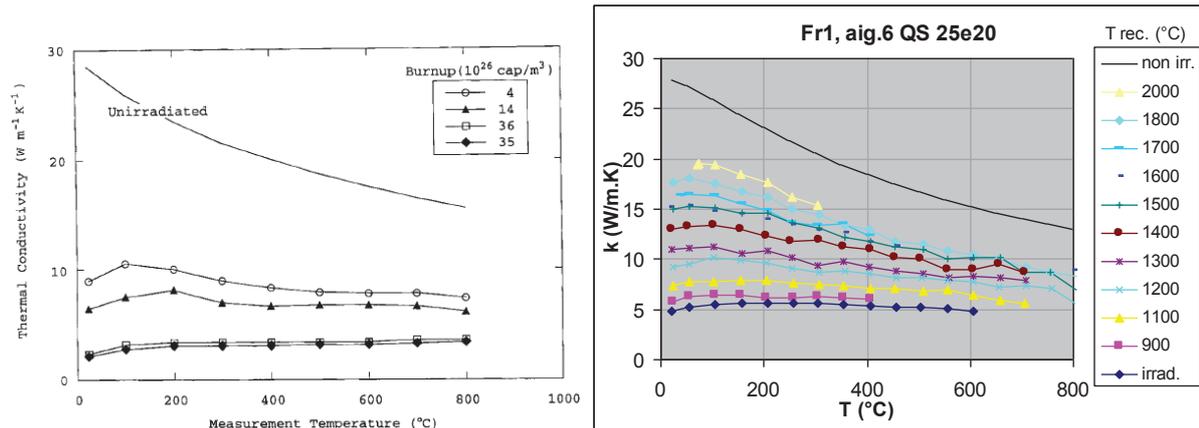


Figure I-13 : Gauche : évolution de la conductivité thermique du B₄C irradié en fonction du burnup et de la température de mesure post-irradiation [87]. Droite : restauration de la conductivité thermique du B₄C irradié dans l'expérience Fracasse1¹⁵ en fonction de la température et des recuits de 30 minutes à températures croissantes [40], [88].

L'étude de Gosset et al. [40], [88] a été réalisée sur des échantillons plus petits et donc irradiés à des températures plus faibles que pour Maruyama et al. [87], ce qui est plus représentatif des conditions ASTRID. Pour des échantillons irradiés entre 12 et 85x10²⁰ cm⁻³, les résultats sont similaires à ceux trouvés par Maruyama et al. L'étude va plus loin car des recuits post-irradiation ont été réalisés puis à nouveau des analyses de conductivité thermique sur ces échantillons recuits. La Figure I-13 droite présente les résultats obtenus. On observe une restauration progressive de la conductivité thermique avec la montée en température des recuits. Cette restauration atteint jusqu'à 75 % après un recuit à 1800°C pendant 30 minutes.

Cette mauvaise conductivité thermique, qui est spécialement basse dès le début de l'irradiation, est une des premières causes de l'endommagement du B₄C en réacteur à neutrons rapides : un très fort gradient thermique radial (jusqu'à 1000°C/cm), venant de la conjonction de la réaction exothermique d'absorption et de la mauvaise conductivité thermique, induit des contraintes de dilatation différentielle excédant la résistance du matériau. Ce phénomène va induire des fissures radiales dans les pastilles d'absorbant au tout début du cycle du B₄C qui sont bien visibles sur la Figure I-14 (gauche).

¹⁵ Fracasse1 : expérience effectuée dans Phénix visant à étudier la fracturation de différents carbures de bore due aux contraintes thermomécaniques. Durée 70 jepp, densité de captures 25.10²⁰.cm⁻³.

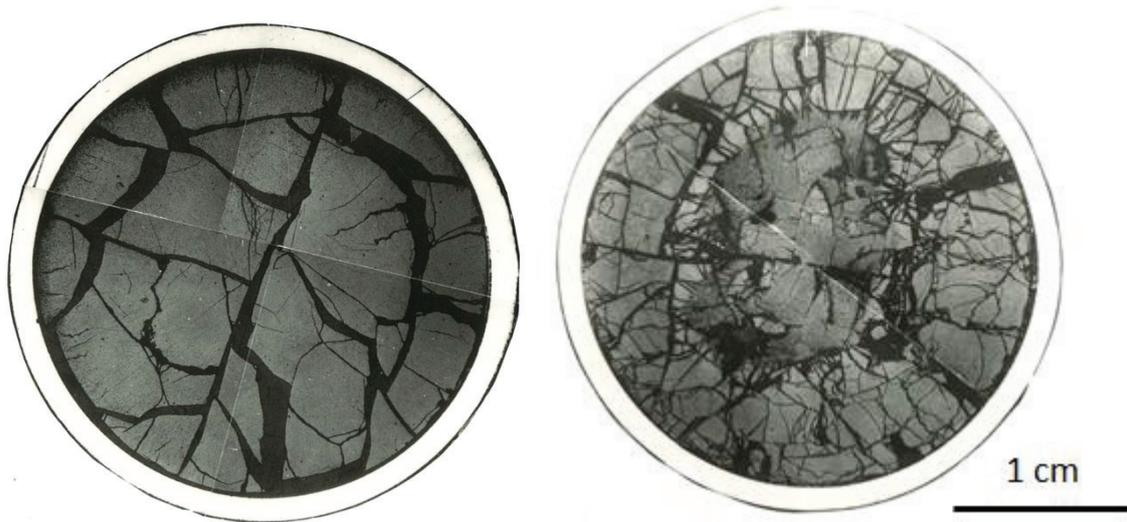


Figure I-14 : Coupes d'un crayon absorbant irradié dans Phénix (expérience PrécurSab A3, 170 jepp¹⁶). Gauche : burnup = $50 \times 10^{20} \text{ .cm}^{-3}$ (fracturation radiale induite par les contraintes thermiques). Droite : burnup = $122 \times 10^{20} \text{ .cm}^{-3}$ (fracturation généralisée induite par l'accumulation d'hélium) [89]. Echelle : gaine 26x28 mm.

I.3.4. Comportement des produits de captures

I.3.4.1. Comportement du lithium

Les produits de captures neutroniques hélium et tritium ont été plus étudiés que le lithium dans la mesure où c'est l'hélium qui provoque le plus de dommages dans le matériau et où le tritium induit des problèmes de gestion radiologique. De plus, l'étude du comportement du lithium dans le B_4C est difficile car des techniques comme la microsonde électronique ou l'EDS¹⁷ ne permettent pas d'étudier un élément aussi léger. Néanmoins, quelques études portent sur le lithium.

Les premières études ([90], 1977) proposent que le lithium pourrait se placer sur des sites de substitution, notamment à la place d'atomes de ^{10}B qui ont fissionné suite à l'absorption d'un neutron. De par son diamètre plus grand que le bore (2,45 Å contre 1,5 Å pour le bore), cet emplacement substitutionnel serait à l'origine de l'augmentation des paramètres de maille. Cette première hypothèse n'a pas été réfutée

Stoto et al. [91] ont montré que la présence de lithium ne change pas la structure cristalline (pas de variation des paramètres de maille ou du volume) pour des faibles concentrations de lithium. Pour montrer cela, Stoto et al. ont implanté du lithium jusqu'à $2 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$ (soit 20 % et 16 dpa au niveau du profil implanté) et ne repèrent aucun changement cristallin. Jusqu'à 10 at.%, l'observation MET (Microscopie Electronique en Transmission) n'a pas montré de changements structuraux et aucun amas n'a été identifié. Cependant, à 20 at.%, une bande amorphe est observable au niveau du profil implanté. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé par Victor [48] (voir paragraphe I.3.5.2)

Les résultats les plus récents sur la diffusion du lithium [77], [92], [93] ont été obtenus à l'aide de la microsonde nucléaire en utilisant la réaction $^7Li(p,p'\gamma)^7Li$. Des pastilles irradiées en réacteur

¹⁶ jepp : jours équivalents à pleine puissance. Durée d'irradiation rapportée à un fonctionnement à pleine puissance du réacteur.

¹⁷ EDS (ou EDX) : Energy Dispersive Spectroscopy, analyse chimique par identification des bandes d'énergie caractéristiques des rayons X émis par le matériau sous bombardement électronique en MEB ou en MET.

(expérience Fracasse1 dans Phénix) ont subi des recuits à différentes températures puis ont été analysées afin d'obtenir un diagramme d'Arrhenius présenté en Figure I-15.

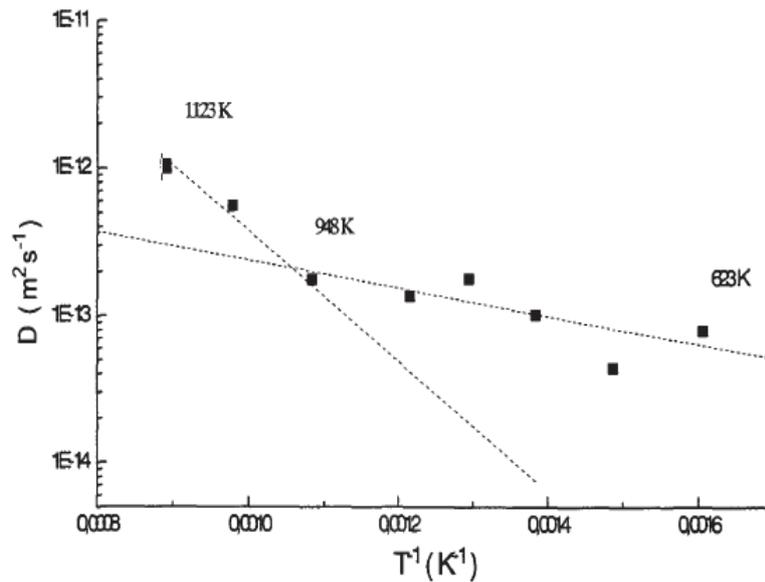


Figure I-15 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du lithium dans le carbure de bore irradié [92].

Malgré une forte dispersion des résultats et une faible statistique, deux régimes de diffusion ont été déduits selon la gamme de température :

Pour des températures inférieures à 675°C :

$$D_T(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 2,16 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{0,19}{K_B \cdot T}\right) \quad \text{Equation I-12}$$

Avec : K_B la constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K) et T la température (K)

Et, pour des températures supérieures à 675°C :

$$D_T(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 1,01 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{0,88}{K_B \cdot T}\right) \quad \text{Equation I-13}$$

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par Kervalishvili et al. [78] qui mettent aussi en évidence deux régimes de diffusion attribués respectivement à la diffusion intragranulaire et aux joints de grains, mais avec une transition vers 450°C ($1000/T = 0,0014$) au lieu de 675°C.

Quoiqu'il en soit, avec de telles valeurs de coefficient de diffusion, le lithium doit être capable de diffuser hors du matériau. Or, une autre étude [94], a montré que moins de 20% du lithium produit par absorption neutronique sort du matériau. Ce résultat a été confirmé et approfondi par Simeone [77] qui a montré que la perte du lithium (d'environ 20-25%) n'apparaît que dans les zones où le sodium du milieu primaire du réacteur RNR est en contact avec la pastille. Ainsi, le sodium joue un rôle dans le comportement du lithium et notamment dans le relâchement de celui-ci. Il a alors été supposé que le sodium, qui a des propriétés chimiques proches de celles du lithium, infuse dans les fractures du matériau et facilite la désorption du lithium.

Toutefois, le lithium peut aussi se retrouver sous forme de composés qui peuvent avoir des coefficients de diffusion différents : Li_2O_4 , Li_2O [78], LiT [55], ce que nous verrons plus en détail dans la partie sur

le tritium. Mais ces composés ne doivent exister qu'en très petites quantités dans le B₄C puisque leurs constituants (O, T) ne sont trouvés qu'en très faibles concentrations dans les pastilles. On ne peut non plus exclure la formation de composés avec le carbure de bore, le lithium pouvant par analogie avec le sodium être localisé sur la chaîne centrale des rhomboédres [95].

I.3.4.2. Comportement de l'hélium (généralités)

Comme il a été dit sur la partie conductivité thermique du carbure de bore après irradiation, le choc thermique à l'introduction de l'absorbant dans le flux neutronique est la cause initiale de fracturation de B₄C. Mais ce n'est pas la seule. En effet, Pitner [96] a irradié des poudres de B₄C et a constaté que celles-ci devenaient plus fines au cours de l'irradiation. Il a été prouvé que ce phénomène venait entièrement de l'hélium, unique responsable de la microfissuration et du gonflement (venant de la formation de bulles lenticulaires sous haute pression). D'autre part, le relâchement partiel de l'hélium en dehors du matériau a entraîné la conception de crayons à événements, mais ces derniers peuvent induire des problèmes liés au sodium (boro-carburation des gaines, le sodium permettant la diffusion du bore et/ou du carbone vers la gaine). Tous ces phénomènes participent à la diminution de la durée de vie des barres de contrôle en réacteur. L'étude du comportement de l'hélium dans le carbure de bore est donc primordiale. La bibliographie concernant le comportement du carbure de bore en réacteur est bien renseignée mais les études, anciennes, sont essentiellement qualitatives et les mécanismes de diffusion de l'hélium ne sont pas ou peu connus.

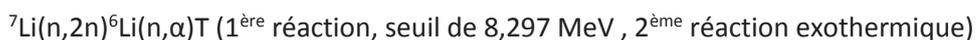
Etant donné que cet aspect constitue le cœur du sujet de la thèse, il sera étudié de façon plus approfondie dans la section I.4.

I.3.4.3. Comportement du tritium

Le tritium est la principale source de radioactivité du B₄C de qualité nucléaire (très peu d'impuretés métalliques) irradié en réacteur rapide, avec une demi-vie de 12,33 ans. Il est donc important de connaître son taux de production ainsi que le relâchement et/ou sa rétention. Comparé au lithium, la bibliographie est très bien renseignée, bien que le tritium soit un produit de capture minoritaire dans le carbure de bore irradié. Une synthèse très complète a été écrite par J. M. Esclaine [97] dont un résumé est fait ici.

Production du tritium

Le deuxième gaz généré dans le carbure de bore en réacteur rapide après l'hélium est le tritium ³H, noté « T ». Plusieurs réactions sont possibles pour en former :



La première réaction est prépondérante en spectre rapide, les autres se produisant soit au second ordre sur ⁷Li, produit des réactions d'absorption (n,α) soit avec des neutrons de très haute énergie, comme le montre la Figure I-16. En conséquence, la production ne sera notable que dans les barres de commande et le bas des protections neutroniques supérieures, et très faible dans les protections neutroniques latérales.

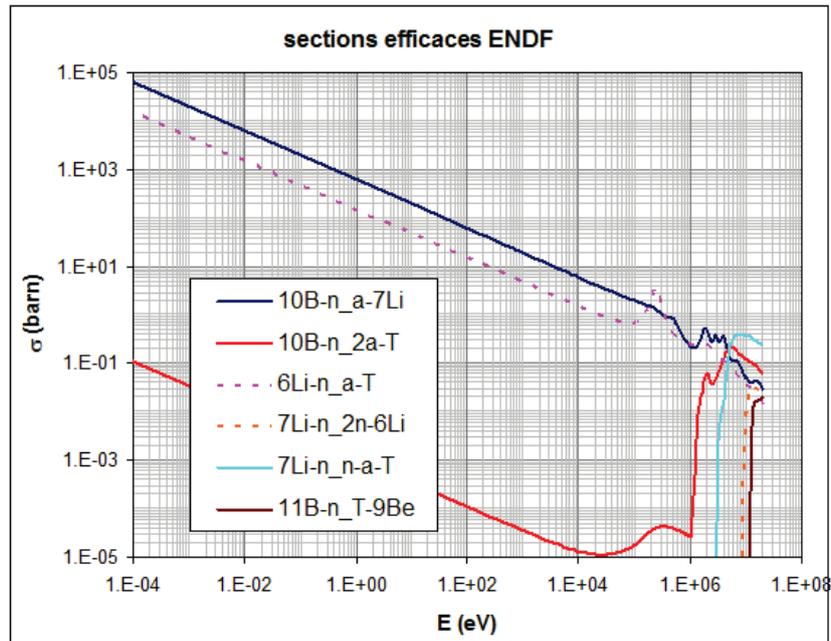


Figure I-16 : Sections efficaces des principales réactions d'absorption neutronique du bore et de ses fils en fonction de l'énergie des neutrons [61]. En spectre rapide, seule la réaction $^{10}\text{B}(n,2\alpha)\text{T}$ est notable.

Une partie du tritium se retrouve sous forme de gaz T_2 et diffuse alors vers les défauts tels que macles, dislocations ou encore les bulles d'hélium mais s'il est proche de la surface, il peut sortir du matériau. Une autre partie du tritium va se retrouver sous forme de composés tels que le triture de lithium (LiT), le méthane tritié (réaction avec le carbone libre) voire des boranes tritiés. Il est cependant peu probable que le tritium réagisse avec les atomes de la maille de B_4C qui a des liaisons covalentes de très hautes énergies.

Rétention et relâchement du tritium

La plupart des études à ce sujet utilisent des échantillons de carbure de bore irradié en réacteur sauf celle de Suhaimi et al. [98] qui a implanté du tritium. Les résultats semblent similaires dans les deux cas.

Au-delà de la dureté du spectre neutronique, les deux paramètres les plus importants mis en jeu dans la mesure de la rétention du tritium sont :

- La densité de captures : elle permet de donner une indication sur la quantité de tritium mais aussi des défauts d'irradiation et sur l'endommagement du matériau qui peut favoriser des chemins de diffusion.
- La température et la durée de recuit : que ce soit du chauffage in-situ ou ex-situ, la température influe évidemment sur la diffusion.

L'influence de la porosité [99] a été montrée et, sans surprise, moins le matériau est dense et plus le tritium est relâché.

Tout d'abord, toutes les études s'accordent pour dire qu'en dessous de 500°C , la rétention du tritium est totale. L'hypothèse est qu'en dessous de cette température, le tritium s'associe avec le lithium pour former la molécule LiT. Ce composé tritié a une mobilité très réduite dans le carbure de bore. Vers 500°C , il commence à se décomposer et c'est pourquoi le relâchement du tritium débute. Les

quantités de tritium relâchées deviennent significatives après 650-700°C [55], [98], [100]–[103]. On peut donc supposer que dans ASTRID, où la puissance volumique (et donc la température) sera plus faible que dans Phénix, la rétention du tritium dans le carbure de bore sera plus élevée.

Influence de la température :

Suite à la décomposition du LiT, le tritium est relâché. Des recuits ex-situ (sur du B₄C haute densité irradié) ont été effectués afin d'étudier l'influence de la température sur la fraction de tritium relâché. Les résultats sont montrés en Figure I-17. Selon les paramètres d'irradiation, il a été remarqué pour des recuits à 900°C de moins de 5h, que plus de la moitié du tritium s'est échappée [55], [98].

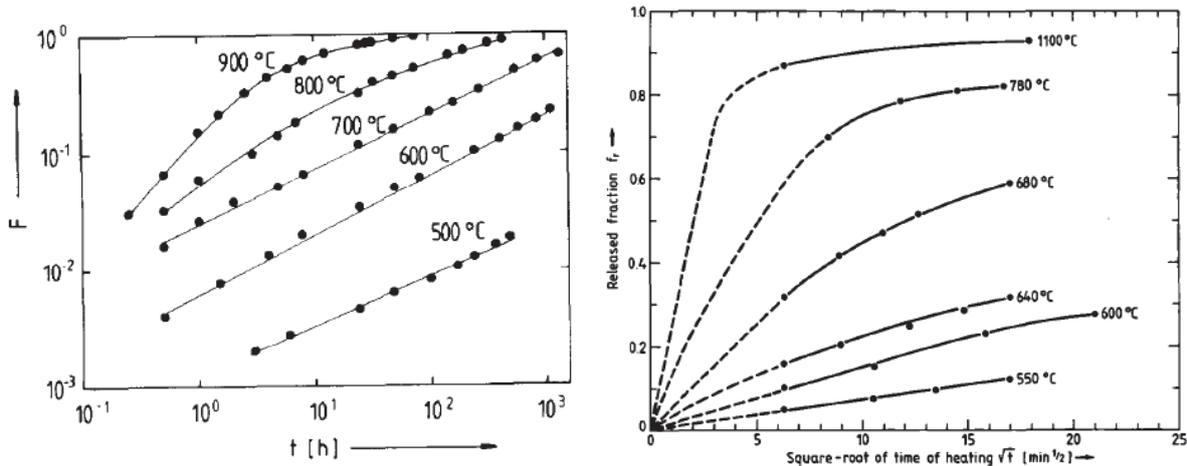


Figure I-17 : Influence de la température de recuit sur la fraction de tritium relâché de B₄C irradié en RNR. Gauche : burnup de $6,5 \times 10^{19}$ capt.cm⁻³ [101]. Droite : burnup non renseigné [98].

Ensuite, après un recuit à 900°C de plus de 20 heures, 90% du tritium est relâché [100].

Enfin, après 70h de recuit à cette température, même si les graphiques ne montrent pas une fraction égale à 1, les auteurs considèrent que la totalité du tritium est relâché [55], [98], [100], [101] (la fraction non égale à 1 étant attribué à des pertes lors des manipulations). On peut ainsi par exemple supposer que les parties basses des aiguilles absorbantes de Phénix, ayant subi des températures jusqu'à 1200°C, ne contiennent plus que de faibles quantités de tritium. Quant aux parties hautes, soumises à un spectre neutronique moins dur (auto-modération du spectre dans le carbure de bore), les quantités produites sont, à burnup égal, relativement plus faibles.

Influence de la densité de captures :

Plus elle est élevée, plus il y a d'hélium produit (cf. équations I.8 et I.9) et donc, plus le matériau sera endommagé et cela va favoriser les chemins de diffusion via les joints de grains et microfissures. Ceci est montré par la Figure I-18 suivante pour les burnups supérieurs à 10 % (soit ici $\sim 2 \cdot 10^{21}$ /cm³).

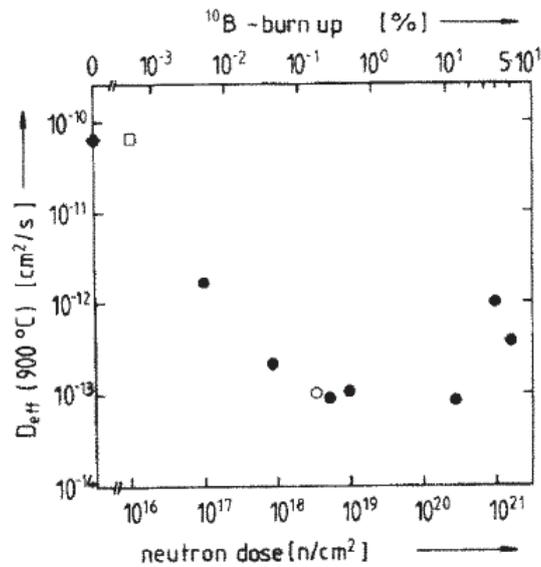


Figure I-18 : Influence de la densité de captures (burnup) sur le coefficient de diffusion effectif du tritium dans le carbure de bore pour une température de recuit de 900°C [101].
Echelle de burnup : 10% = $\sim 1,9 \times 10^{21} \text{ .cm}^{-3}$.

Nous observons qu'aux faibles densités de captures, la diffusion à 900°C est élevée, sans doute car le matériau est peu endommagé. Ensuite, avec la montée du burnup, elle diminue. Ceci viendrait du piégeage du tritium dans les défauts tels que les bulles d'hélium ou le lithium. Enfin, passé un seuil d'environ 10^{21} .cm^{-3} , le matériau commence à se fissurer [90] et le tritium peut diffuser facilement dans ces chemins de diffusion.

Comme le résume Esclaine [104] dans sa synthèse bibliographique :

« Le taux de rétention du tritium est d'autant plus faible (donc un relâchement d'autant plus élevé) que l'irradiation est longue, la température de fonctionnement élevée et la densité de captures modérée. »

I.3.5. Endommagement aux particules chargées

Quand un faisceau d'ions est projeté sur un solide, les ions interagissent avec les atomes du milieu environnant. Un transfert d'énergie des particules incidentes vers le milieu qu'elles traversent a lieu. Ces pertes d'énergies se font en partie par interactions nucléaires c'est-à-dire par collisions élastiques avec les atomes qui conduisent éventuellement à leur déplacement. La perte d'énergie peut également se produire par interactions électroniques. Les ions sont alors ralentis par collisions inélastiques avec le cortège électronique des atomes de la cible. La partition interactions nucléaires versus interactions électroniques va dépendre de l'énergie de la particule incidente, de sa masse, et de la masse des atomes de la cible.

Ainsi, le pouvoir d'arrêt $S(E,x)$ quantifie l'énergie perdue par un ion dans un matériau et est propre à la masse de l'ion, son énergie et la composition du matériau cible. Le pouvoir d'arrêt correspond à la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire S_n (à l'origine de l'endommagement dit balistique) et du pouvoir d'arrêt électronique S_e (à l'origine de l'endommagement électronique).

Un rappel sur l'interaction ions-matière est présenté dans l'Annexe A.

L'endommagement par des particules chargées dans le carbure de bore a été peu étudié.

I.3.5.1. Endommagement aux électrons

Quelques études se sont intéressées au comportement du carbure de bore sous un faisceau d'électrons. Il en résulte qu'avec des électrons de 2 MeV (à RT) et une dose de $200 \times 10^{26} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$, un début d'amorphisation est observable en MET. Avec des énergies plus faibles (1 et 1,5 MeV), aucune amorphisation n'a été remarquée, malgré des doses d'irradiation très importantes (jusqu'à $3 \times 10^{24} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$) [82], [105].

I.3.5.2. Endommagement aux ions en régime balistique

La spectroscopie Raman, en complément des observations MET (en mode diffraction), sont deux techniques très adaptées pour étudier l'endommagement structural du B_4C . C'est ce qu'ont utilisé Gosset et al. [106], [107], et Victor et al. [48], [108] pour étudier le comportement du carbure de bore irradié aux ions. Gosset et al. ont implanté des ions Au 4 MeV à température ambiante (nommé « RT » pour « Room Temperature » par la suite). L'analyse Raman a été faite in-situ pour étudier l'influence de la fluence d'or implantée sur l'endommagement du B_4C . Comme le montre la Figure I-19, les modes de basses fréquences ($400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) disparaissent complètement dès une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$ (soit 0,5 dpa). Les modes de moyennes ($600\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$) et hautes fréquences ($900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$) diminuent en intensité et s'élargissent pendant l'irradiation. Ils sont cependant toujours visibles, même avec un dommage de 1 dpa.

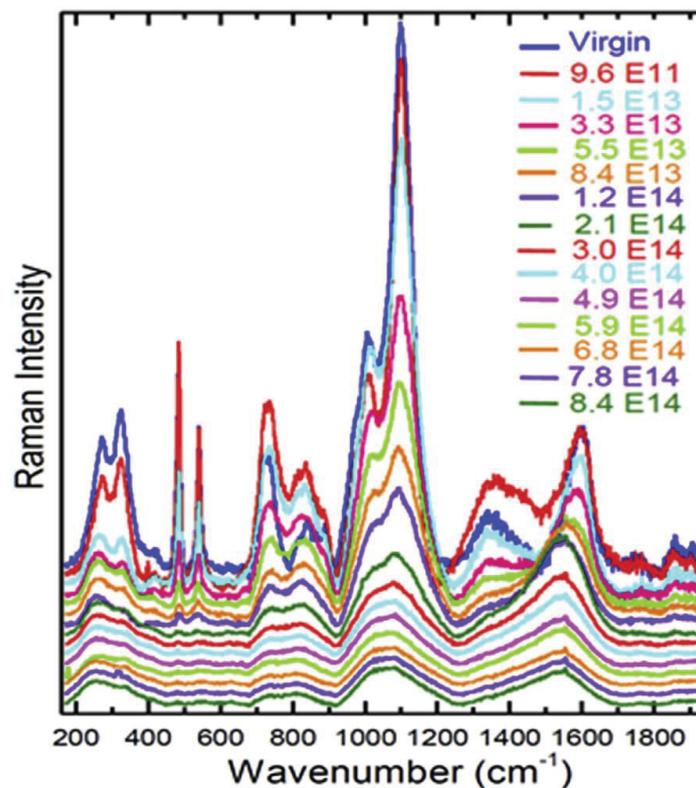


Figure I-19 : Evolution des spectres Raman du carbure de bore irradié aux ions 4 MeV à RT en fonction de la fluence (en ions. cm^{-2}) [107]. Les fluences affichées doivent être multipliées par un facteur d'environ 0,6 suite à des problèmes d'implantations sur la plateforme Jannus Saclay (cf. chapitre II).

Les analyses Raman ont été complétées par des observations au MET sur des coupes transverses prélevées au FIB (Focused Ion Beam). La Figure I-20 montre un échantillon implanté à $2,3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ (soit environ 4 dpa au niveau du profil d'or). Trois zones sont repérables :

- Zone irradiée avant la zone implantée : des petites poches amorphes nanométriques sont visibles en haute résolution, d'où l'apparition de halos en mode diffraction superposés aux spots de diffraction de la structure cristalline restante.
- Zone implantée : le matériau est totalement amorphe, ce qui est visible en mode image aussi bien qu'en diffraction (absence de contraste cristallin, halos amorphes sans spots).
- Zone au-delà de la bande implantée : le matériau est à nouveau purement cristallin.

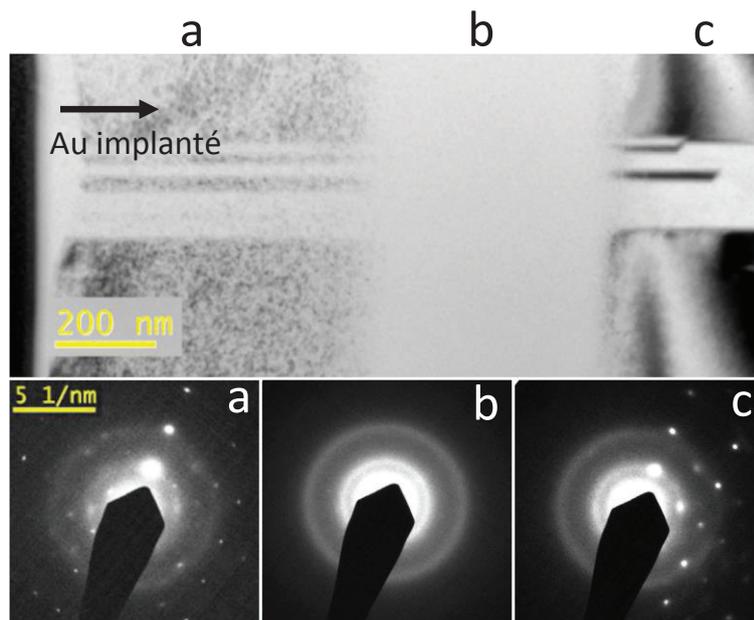


Figure I-20 : Micrographie MET en champ clair et diagrammes de diffraction correspondants d'un échantillon de B_4C implanté en or 4 MeV à température ambiante, fluence de $2,3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ [106]. a) zone irradiée non implantée ; b) zone implantée ; c) zone au-delà de la zone implantée.

Par ailleurs, G. Victor [48] a utilisé dans sa thèse différents ions de différentes énergies (C^+ 600 keV, Ar^+ 1200 keV, Ar^+ 800 keV) pour étudier le B_4C sous irradiation en régime balistique. Suite aux analyses Raman, il en conclut que différentes étapes d'endommagement ont lieu :

- 1^{ère} étape : endommagement rapide entre 0 et 0,5 dpa où les intensités des modes Raman diminuent très vite.
- 2^{ème} étape : les modes Raman sont relativement stables, jusqu'à au moins 3 dpa.
- 3^{ème} étape : l'amorphisation commence vers 3 dpa et augmente en importance jusqu'à 9 dpa (valeur maximale de dpa testée).

Il est très important de noter que dans les études de Gosset et al. [106], [107] et Victor et al. [48], [108], le carbure de bore s'est partiellement amorphisé. Or, en réacteur, le carbure de bore ne s'amorphise pas. La température (en réacteur rapide, le B_4C est soumis à des températures supérieures à 500°C) est peut-être à l'origine de cette différence. Ainsi, G. Victor a implanté les mêmes ions mais en températures cette fois (500 et 800°C) : Figure I-21.

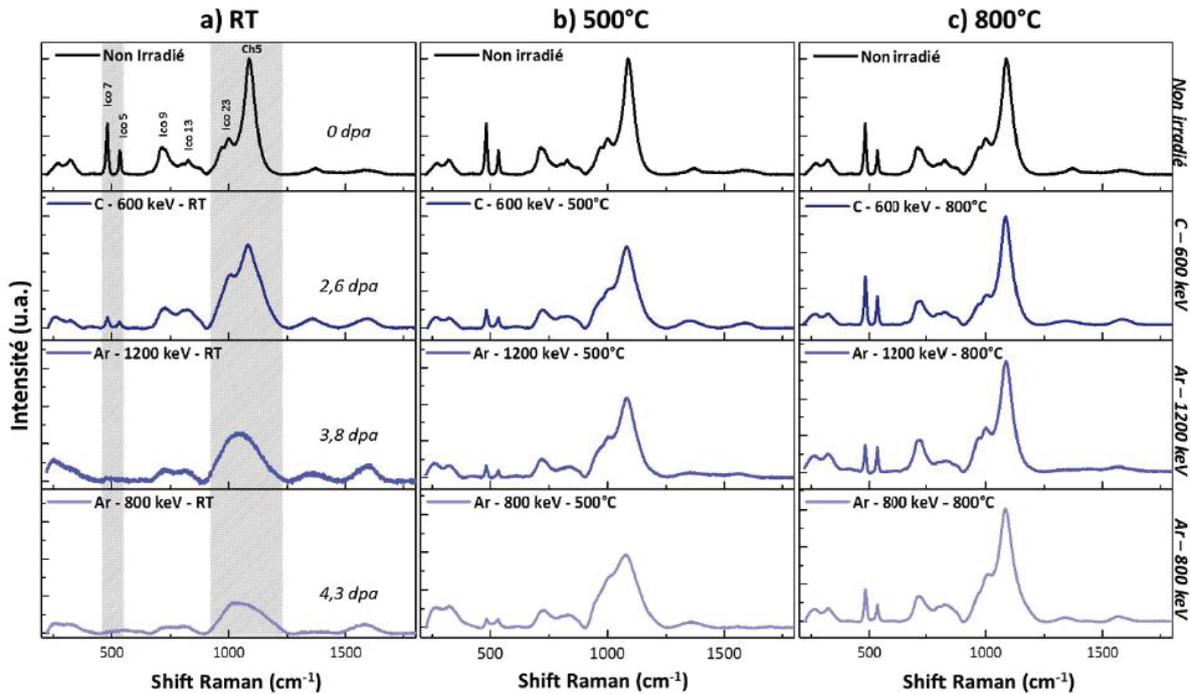


Figure I-21 : Spectres Raman d'échantillons de B_4C irradiés par des ions C^+ 600 keV 2×10^{16} at.cm $^{-2}$ 2,6 dpa au maximum du profil ; Ar^+ 1200 keV 1×10^{16} at.cm $^{-2}$ (3,8 dpa au maximum du profil) ; Ar^+ 800 keV 1×10^{16} at.cm $^{-2}$ (4,3 dpa au maximum du profil) à différentes températures : a) RT ; b) 500°C ; c) 800°C [48].

A 500°C, l'endommagement est plus limité qu'à température ambiante et aucune amorphisation n'a été observée. A 800°C, aucune déstructuration n'a été mise en évidence. L'effet de la température est donc très fort, il permet une restauration dynamique des défauts engendrés par l'irradiation. La température semble donc être un paramètre important qui empêche l'amorphisation du carbure de bore en réacteur : nos résultats (chapitre IV) confirmeront ce point.

I.3.5.3. Endommagement aux ions en régime électronique

Au cours de la thèse de G. Victor [48], l'effet des irradiations du B_4C avec des ions soufre de 100 MeV et des ions Iode de 60 et 100 MeV a été étudié à différentes températures. Une interprétation des résultats a été réalisée grâce au modèle de la pointe thermique i-TS [109].

La Figure I-22 montre les spectres Raman 3D en fonction de la profondeur obtenus dans du B_4C irradié aux ions de haute énergie.

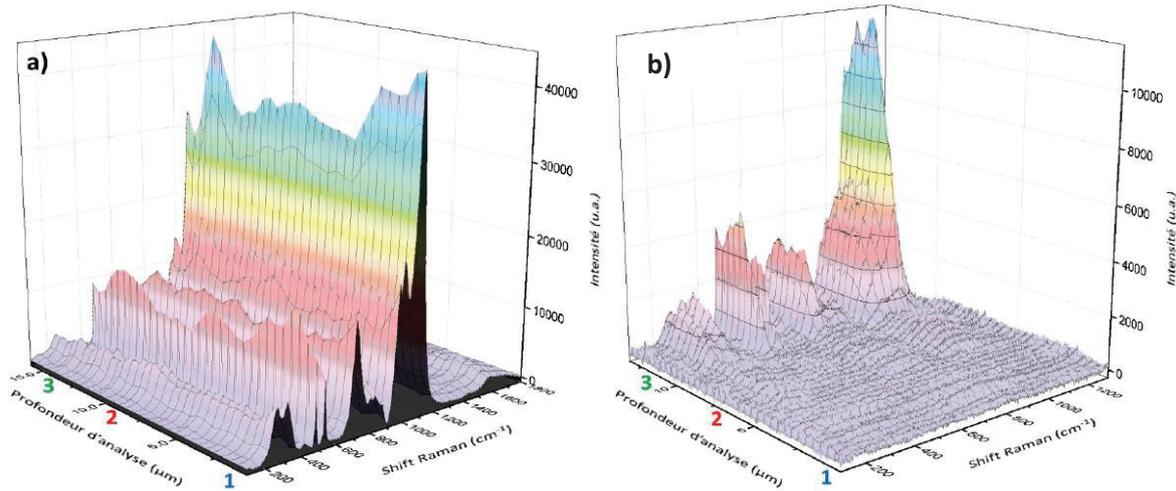


Figure I-22 : Spectres Raman 3D en fonction de la profondeur de B₄C irradiés aux ions : a) S⁹⁺ 100 MeV ; b) I⁹⁺ 100 MeV à température ambiante [48].

Avec les ions soufre, aucun endommagement n'a été observé. L'application du modèle de la pointe thermique conduit à estimer que l'énergie déposée dans le matériau n'est pas suffisante pour porter le B₄C à fusion.

Avec les ions iode, le matériau s'endommage fortement. Le modèle de la pointe thermique [109] conduit à supposer que l'énergie déposée par les ions iode le long de leur parcours (traces de quelques nanomètres de diamètre) est suffisante pour porter le matériau à fusion. Cette fusion locale est suivie d'une trempe brutale qui fige la structure amorphe, d'où l'endommagement observé en spectroscopie Raman. Cependant, il faut relativiser ce résultat car avec les ions iode, la fraction de pouvoir d'arrêt nucléaire S_n est non négligeable et il est difficile de différencier l'effet du pouvoir d'arrêt électronique S_e du S_n .

La température a aussi une influence : quand les ions iode sont implantés à 800°C, il n'y a pas d'amorphisation alors que le modèle de la pointe thermique montre que l'énergie déposée est suffisante pour porter le B₄C à fusion. Il y aurait donc une compétition entre irradiation et restructuration due à la température d'irradiation.

Maintenant que le comportement du carbure de bore sous irradiation a été présenté, nous pouvons mieux appréhender la partie suivante qui porte exclusivement sur le comportement de l'hélium dans le carbure de bore et dans d'autres matériaux.

1.4. Comportement de l'hélium dans le carbure de bore

Comme il a été dit dans la partie précédente, la bibliographie concernant l'hélium dans le carbure de bore est très riche. Cela ne signifie pas pour autant qu'elle soit complète. Par exemple, les premiers stades de germination des amas sont mal connus et le coefficient de diffusion du gaz ne l'est pas vraiment non plus.

I.4.1. Les bulles d'hélium

L'hélium, produit en réacteur par les captures neutroniques par le bore-10 ou résultant d'implantations ioniques, s'agglomère sous forme de bulles aplaties sous haute pression. Ceci provoque du gonflement et à terme de la microfissuration.

I.4.1.1. Observations de B₄C irradié en réacteur rapide

Peu de divergences sont constatées concernant l'observation des amas d'hélium. La plupart des auteurs ont observé la même chose. L'observation s'est toujours faite à l'aide du MET. Les articles disponibles ont entre 20 et 40 ans et le FIB n'existant pas à cette époque, la plupart des lames minces étaient préparées à l'aide de l'amincissement ionique. Nous ne parlerons ici que de l'observation de lames minces de carbure de bore irradié en réacteur rapide : nous noterons qu'il n'existe quasiment aucun résultat en conditions REP.

L'état de l'art portant sur les bulles d'hélium est divisé en 3 sous-parties différenciées par les gammes de température soit rencontrées par le B₄C en réacteur soit résultant de recuits ex-situ.

B₄C irradié ou recuit à basses températures (370-800°C)

A partir de 400°C environ, les amas apparaissent [90], [110]–[117]. Les bulles sont généralement petites (entre 1,5 nm, seuil de résolution des microscopes, et 50 nm). Selon la température d'irradiation, elles s'orientent plus ou moins dans le plan (111) du rhomboèdre. A 400°C, les bulles sont petites et rondes tandis qu'au-dessus de 500°C, les bulles dans les grains sont toutes plates, parallèles entre elles, ce qui montre un net effet de la température d'implantation. Il est couramment admis que les bulles plates sont contenues dans les plans (111) du rhomboèdre [90], [110]–[117] mais la plupart des auteurs ont aussi vu des bulles dans les plans (100) qui correspondent aux faces du rhomboèdre et dans les plans (110). Ces bulles sont présentes sur les Figure I-23 et Figure I-24.



Figure I-23 : Micrographie MET de B₄C irradié en réacteur rapide, burnup 5×10^{20} at.cm⁻³ à 800°C [91].

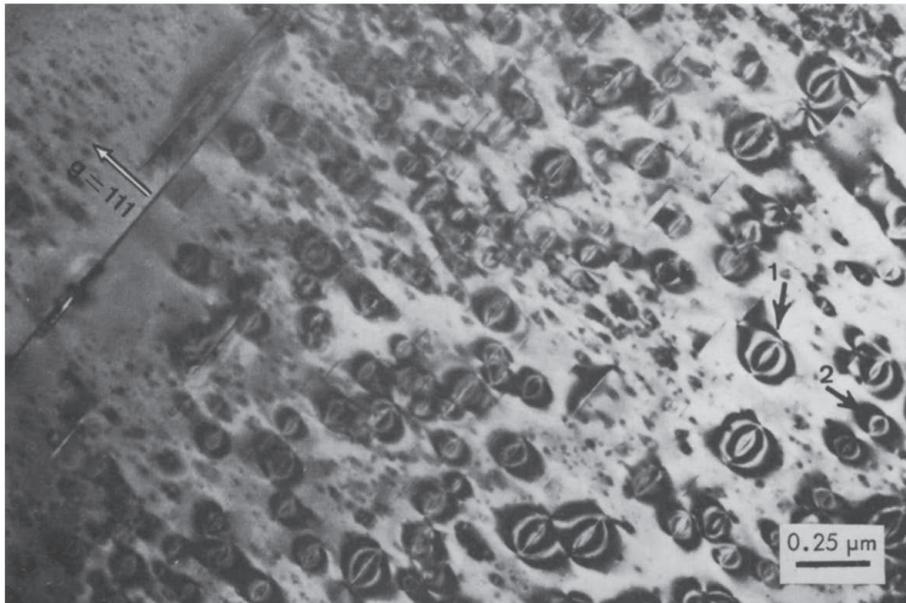


Figure I-24 : Micrographie MET de B_4C irradié en réacteur rapide, burnup 3% ^{10}B à $800^\circ C$ (la direction (111) donnée correspond au grain de droite) [110].

On peut noter l'existence de bulles de toutes tailles, réparties de façon homogène dans le grain et surtout la présence de champs de déformations intenses autour des bulles. Ces champs sont interprétés comme étant dus à la pression très élevée à l'intérieur des amas. Lesueur, Bussac et Zuppiroli estiment cette pression à environ 7 GPa [118], [119]. Cette pression serait aussi en partie responsable des changements dans les paramètres de maille rapportés dans la section I.3.

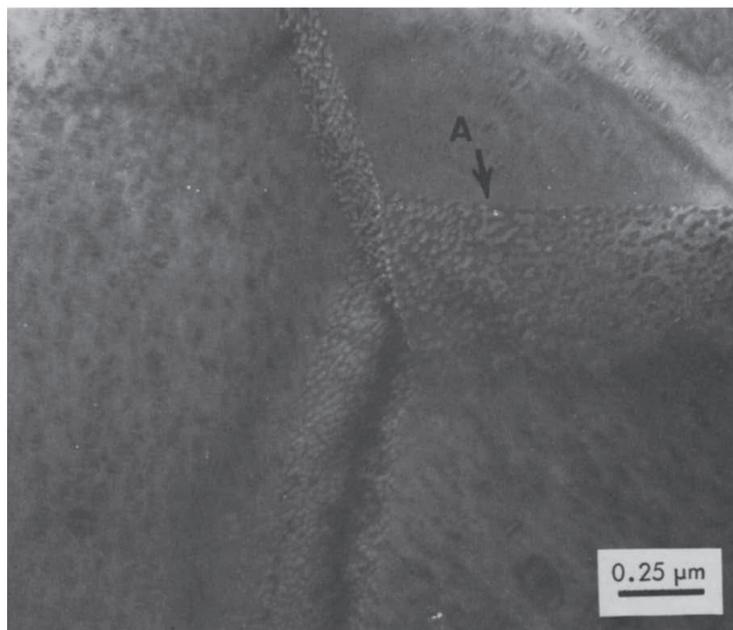


Figure I-25 : Micrographie MET de B_4C irradié en réacteur rapide, burnup 3% ^{10}B à $800^\circ C$ [110].

Dans les joints de grains, les bulles sont moins plates, elles sont facettées [87], [110], [112], [114] et plus nombreuses, comme le montre la Figure I-25. Une zone déplétée de bulles est observable près des joints de grains. Cette zone mesure de 30 à 50 nm d'épaisseur pour des faibles températures [87],

[110], [112], [117]. Ainsi, les joints de grains sont des puits qui attirent l'hélium présent dans les grains autour d'eux. Les macles, nombreux dans le B_4C , agissent de même.

B_4C irradié ou recuit à moyennes températures (entre 800 et 1400°C)

Dans cette gamme de températures, les bulles dans les grains sont peu différentes de celles observées à plus basses températures mis à part qu'elles sont plus épaisses et que la zone dénudée près des joints de grains est plus large [112], [115]. Certaines bulles sont plus grosses (près de 100 nm) et autour de ces dernières, les petites bulles ne sont pas visibles [114] comme le montre la Figure I-26 présentant des bulles d'hélium dans du B_4C irradié à moyenne température.

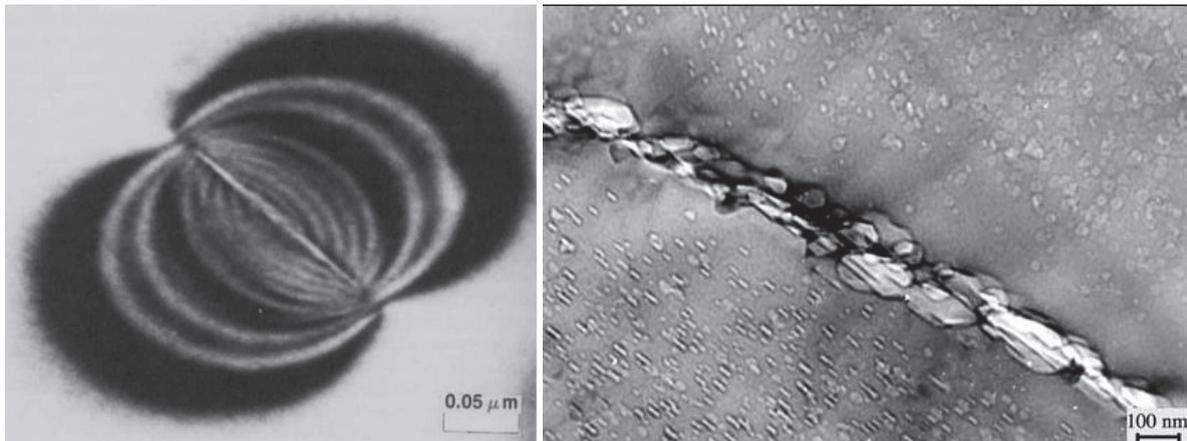


Figure I-26 : Micrographie MET de B_4C irradié en réacteur rapide. Gauche : 11×10^{20} capt.cm⁻³ [113] ; Droite : 3×10^{20} capt.cm⁻³ et recuit à 1200°C [112].

Les bulles aux joints de grains ne ressemblent plus à ce qu'elles étaient à plus basse température. Elles sont très larges et facettées.

La Figure I-26 de droite présente différents faciès de bulles après un recuit à 1200°C :

- Les bulles dans le grain sont parallèles, moins plates qu'à plus basse température.
- Les bulles (dans le grain du haut) sont vues de côté, c'est pourquoi elles n'apparaissent pas plates. On voit qu'elles ne sont pas rondes, mais polygonales.
- La zone dénudée s'est agrandie (presque 100 nm) et est dissymétrique (plus large au-dessus qu'en dessous du joint), montrant un effet de l'orientation cristallographique des grains sur la diffusion de l'hélium.
- Les bulles aux joints de grains sont beaucoup plus grandes et polygonales.

B_4C irradié ou recuit à hautes températures (supérieures à 1400°C)

Selon certains articles [3], [7], la température de transition fragile ductile du B_4C se trouve entre 1400 et 1600°C (cependant, une étude récente faite en collaboration avec l'UNILIM de Limoges a montré qu'à 1600°C, le B_4C fritté SPS¹⁸ n'avait pas atteint la transition fragile ductile [120]). Le comportement des bulles dans cette gamme de températures est de ce fait complètement différent. Tout d'abord, au-delà de cette température, les champs de contraintes ont disparu, montrant une relaxation certaine du matériau. Tarasikov [112] a trouvé une pression de 0,3 GPa (au lieu de 16) pour du B_4C irradié et recuit à 1600°C pendant 10h. Ensuite, les bulles sont plus grosses, leur nombre a diminué et près des

¹⁸ Frittage SPS (Spark Plasma Sintering) ou frittage flash est une technique de frittage expliquée au chapitre 2.

grosses bulles, il n'y a plus de petites bulles [91], [110], [111], [114], [115], [117]. Les défauts tels que macles, dislocations ainsi que les joints de grains sont remplis de grosses bulles, comme le montre la Figure I-27.

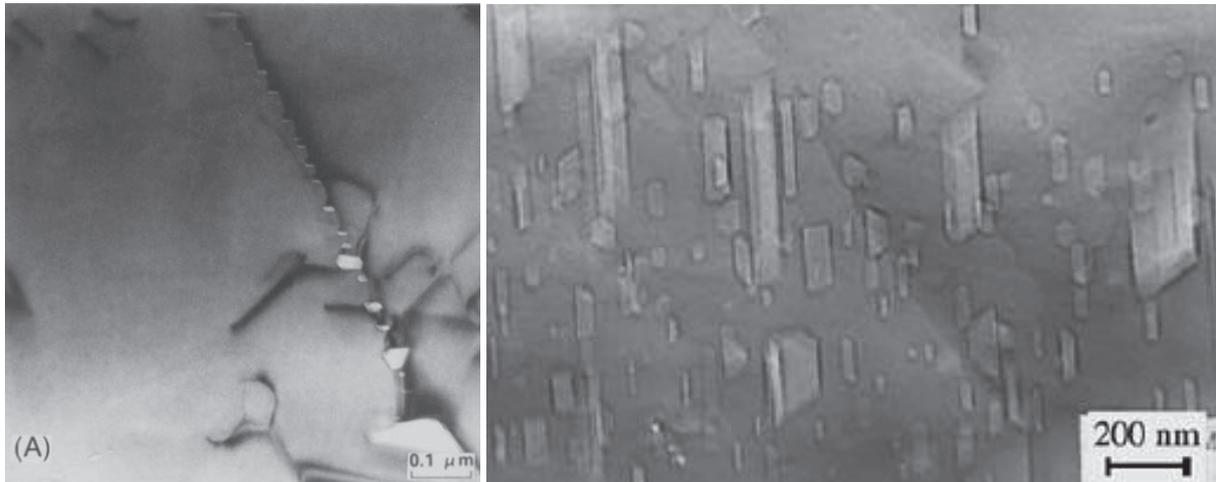


Figure I-27 : Micrographies MET de B_4C irradié en réacteur rapide. Gauche : irradié à $1850^\circ C$, bulles dans une dislocation [113]. Droite : burnup 2,7%, recuit 60h à $1400^\circ C$, bulles dans le grain [112].

Cas général

Pour une gamme de températures comprises entre 500 et $1850^\circ C$, Hollenberg et al. [114] ont placé les résultats des observations sur des graphiques montrant l'influence de la température sur la densité et le diamètre des bulles. Ces graphiques sont présentés en Figure I-28 :

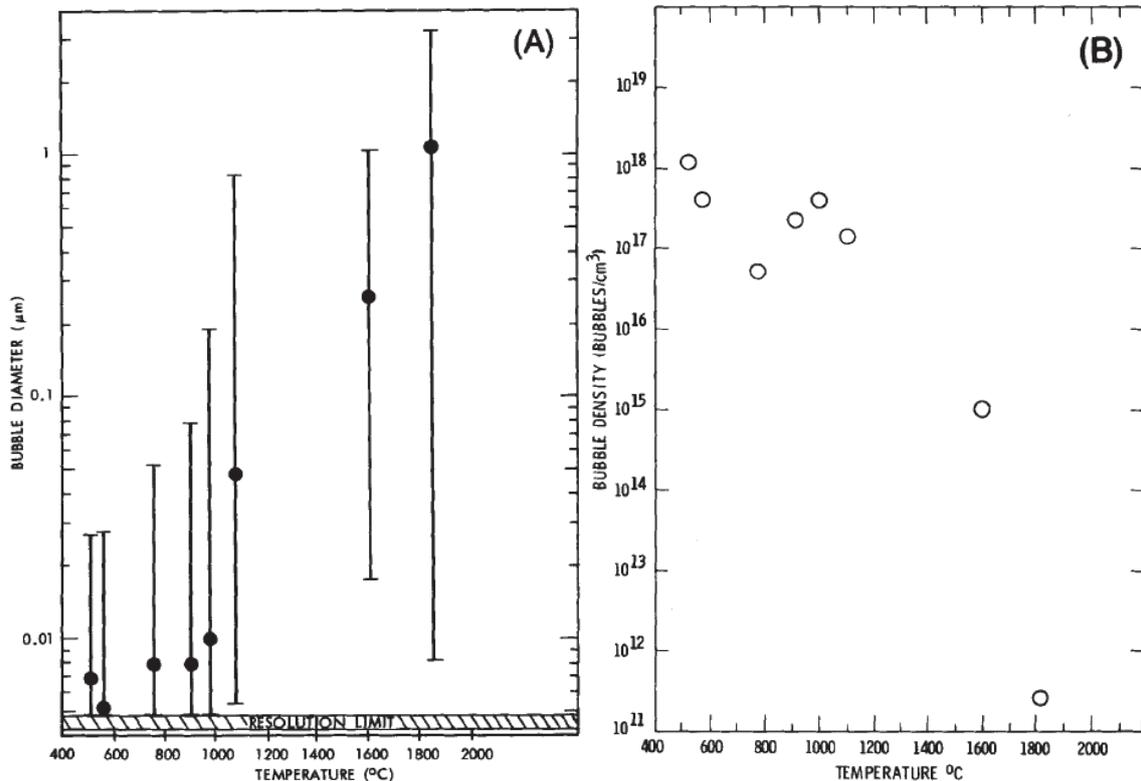


Figure I-28 : Effet de la température d'irradiation sur le diamètre des bulles pour une densité de captures d'environ $50 \times 10^{20} cm^{-3}$ (gauche) et sur la densité des bulles (droite) dans du B_4C irradié en réacteur rapide à différentes températures [114].

Concernant le diamètre des bulles, on remarque que les barres d'erreurs sont très grandes. Elles traduisent la dispersion des tailles de bulles. Cependant, il est important de noter que le diamètre moyen est presque constant (30 nm) jusqu'à une température de 1000°C. Au-delà de cette température, le diamètre moyen augmente drastiquement jusqu'à même atteindre le μm (conjointement à une disparition des champs de déformation, mise en évidence en diffraction X [83], [121]). Néanmoins, le diamètre moyen des bulles est bien plus grand qu'à basses températures.

Pour des basses températures, la densité de bulles est sensiblement constante, comprise entre 10^{17} et 10^{18} bulles. cm^{-3} (pour des burnups élevés, $50 \times 10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ [114] et également des burnups plus faibles, $15 \times 10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ [122]). A 1600°C puis à 1800°C, on obtient des valeurs de 10^{15} puis 10^{12} bulles. cm^{-3} montrant ainsi la coalescence des bulles.

Pour résumer très succinctement :

- Basses températures (500-800°C) :
 - Petites bulles majoritairement dans les plans $(111)_{\text{Rh}}$, et minoritairement $(100)_{\text{Rh}}$ et $(110)_{\text{Rh}}$
 - Répartition homogène
 - Champs de déformations anisotropes très importants
 - Zones dénudées près des joints de grains très petites (< 50 nm)
 - Quelques grosses bulles dans les défauts et joints de grains.
- Moyennes températures (800-1200°C) :
 - Bulles plates dans les plans (111), peu selon (100) et (110)
 - Répartition homogène mais absence de petites bulles autour des plus grosses
 - Champs de déformations présents
 - Zones dénudées plus larges
 - Grosses bulles polyédriques dans les joints de grains.
- Hautes températures ($T > 1200^\circ\text{C}$) :
 - Champs de déformations disparus
 - Diamètre moyen des bulles plus élevé
 - Bulles polyédriques, facettées
 - Répartition hétérogène
 - Emplacements privilégiés dans les dislocations, macles et joints de grains.

Cependant, des problèmes subsistent dans ces études :

- Le contrôle des paramètres n'est pas simple, notamment le contrôle de la température (flux neutronique imposé, dégradation de la conductivité thermique en cours d'irradiation)
- Les conditions à prévoir dans ASTRID sont significativement différentes de celles des réacteurs antérieurs. Par exemple, la vitesse de capture neutronique sera environ quatre fois plus faible que dans Phénix, conduisant à des gradients thermiques et des températures maximales beaucoup plus faibles (T_{max} de l'ordre de 800-900°C au lieu de 1200-1500°C).
- L'étendue des paramètres explorée en réacteur (flux, fluence, température, matériau,...) rend difficile la recherche des lois de comportement du matériau.

C'est pourquoi une autre solution a été mise en œuvre pour étudier le comportement du gaz dans le matériau : implanter de l'hélium avec des faisceaux d'ions.

I.4.1.2. Observations d'amas d'hélium implanté

Hormis Maruyama et al. [123] qui a implanté de l'hélium et observé les évolutions structurales dans le B₄C, seuls Stoto et al. [124], [125] ont réalisé ce type d'expérience. Ils ont implanté de l'hélium à forte énergie (16 MeV) au cyclotron. Les températures obtenues (de 750°C à 1720°C) sont dues à l'échauffement sous le faisceau et sont donc approximativement connues. Les concentrations vont de 6.10⁻³ à 2,6.10⁻² He/at. soit entre 7x10²⁰ et 30x10²⁰ at.cm⁻³ (ce qui est comparable aux précédentes études).

Les résultats, présentés sur la Figure I-29, sont similaires à ceux obtenus dans les études sur le B₄C irradié en réacteur mais dans des gammes de température différentes : les bulles apparaissent à une température plus élevée que dans du B₄C irradié :

- Dans le grain :
 - 750°C : pas d'amas observé.
 - En-dessous de 1500°C : bulles plates dans les plans (111), (100) et (110) avec champs de contraintes (Figure I-29 a&b).
 - Au-dessus de 1500°C : cohabitation de petites bulles et de grosses bulles tridimensionnelles (Figure I-29 c&d).
- Aux joints de grains :
 - 950°C : bulles lenticulaires observables
 - 1200°C : les bulles sont tridimensionnelles
 - 1500°C : les joints de grains sont décorés par des « murs de bulles » (Figure I-30).
- Concentration de bulles :
 - 950°C : 1,6x10¹².cm⁻³
 - 1500°C : 2,2x10¹³.cm⁻³ (Hollenberg [114] observe le contraire et nos résultats du chapitre III de même)
- Taille moyenne des bulles
 - 950°C : 76 nm
 - 1720°C : 175 nm.

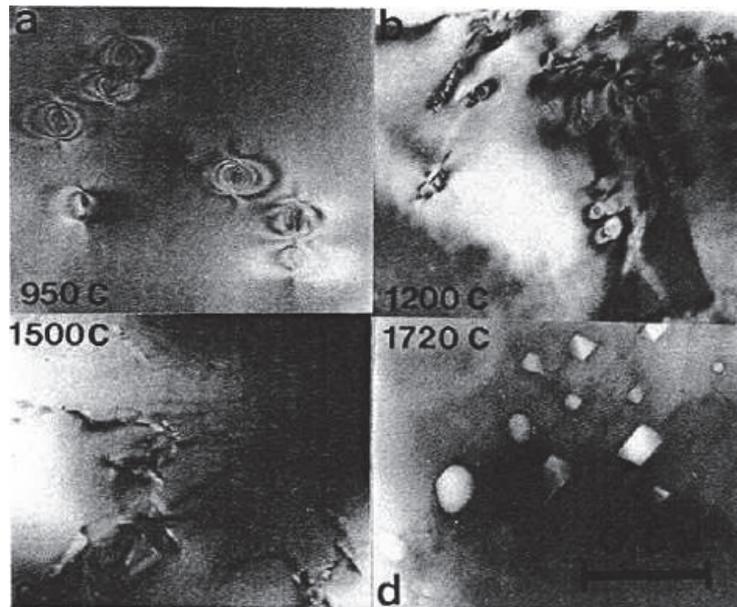


Figure I-29 : Micrographies MET de B₄C implanté en hélium à différentes températures [125].

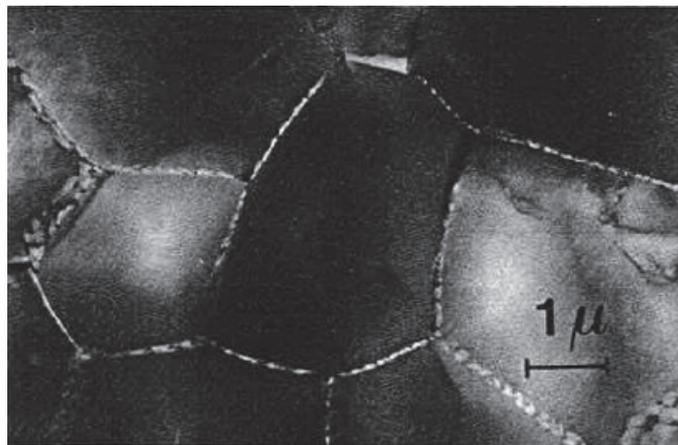


Figure I-30 : Micrographie MET de B₄C implanté en hélium à 1500°C – Présence des « murs de bulles », jointe à une quasi-absence de bulles intra-granulaires [125].

En comparant avec les études sur le B₄C irradié en réacteur, les implantations à 16 MeV de Stoto et al. [124], [125] ont montré :

- L'absence de bulles à 750°C,
- Et à plus haute température :
 - Une concentration de bulles plus faible qu'en réacteur,
 - Une taille moyenne de bulles plus ou moins similaire, légèrement plus élevée.

Ces différences peuvent être expliquées par l'influence de l'endommagement, plus fort en réacteur à cause des neutrons mais il faut aussi prendre en compte l'aspect cinétique : il y a une différence entre des échantillons irradiés plusieurs mois en réacteur (recuit permanent) et des échantillons implantés en quelques heures sous un faisceau.

I.4.1.3. Calculs du nombre d'atomes d'hélium présents dans les bulles

Dans la littérature, seuls deux auteurs [111], [125] ont tenté une approche quantitative des observations. Les deux concernaient le nombre d'atomes d'hélium présents dans les cavités/bulles.

L'équation qui exprime l'équilibre des bulles dans le cas des gaz parfaits s'écrit :

$$P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Equation I-14}$$

Avec P la pression de l'hélium dans les bulles, γ l'énergie superficielle (supposée égale à 1000 erg.cm⁻² [126]) et R le rayon moyen des bulles.

Stoto, de son côté, a appliqué l'équation d'état de Van der Waals à l'hélium dans des bulles assimilées à des sphères :

$$P = \frac{nKT}{\frac{4}{3}\pi R^3 - \pi B} \quad \text{Equation I-15}$$

Où K est la constante de Boltzmann et B est le coefficient de correction du volume de Van der Waals [127] :

$$B \text{ (m}^3\text{/atome)} = 6,65 \times 10^{-27} \times [4,5 \cdot 10^{-6} + 5,62/1890 + T] \quad \text{Equation I-16}$$

Ainsi on peut obtenir le nombre d'atomes d'hélium retenus par une bulle de rayon R :

$$n = \frac{\frac{8\gamma}{3KT} \pi R^2}{\frac{2\gamma T}{R} + KT} \quad \text{Equation I-17}$$

Le calcul numérique de Stoto et al. [125] montre qu'à 1720°C, le B₄C n'a retenu que 1% de l'hélium implanté, chaque bulle contenant 100 lacunes par atome de gaz. Les auteurs arrivent alors à la conclusion (sans justification), qu'à une telle température, 99% de l'hélium implanté a diffusé en dehors de l'échantillon.

Jostsons et al. [111] ont trouvé des concentrations d'hélium de 2,5x10¹⁹ at.cm⁻³. Ce qui est très en dessous du burnup de 3,5x10²⁰.cm⁻³. Ainsi, ils supposent qu'une partie de l'hélium (environ 90%) s'est échappé, estimation du même ordre que celle de Stoto et al.

I.4.2. Conséquences de la présence des bulles

Microfissuration, gonflement et relâchement d'hélium sont des conséquences liées entre elles puisque la rétention d'hélium, élément ne pouvant pas s'incorporer à la structure, impose du gonflement. La microfissuration ouvre des chemins de diffusion ce qui ralentit le gonflement. Les trois phénomènes sont alors issus de la même cause : les bulles d'hélium. Les conclusions seront donc sensiblement similaires pour ces trois conséquences. Elles seront cependant étudiées séparément.

I.4.2.1. Microfissuration

En plus de la microfissuration due aux chocs thermiques, la haute pression résidant à l'intérieur des amas d'hélium occasionne des contraintes très fortes dans le grain. En conséquence, le matériau va

finir par se fissurer et créer des chemins de diffusion très rapide pour l'hélium qui pourra alors s'échapper du matériau : ceci rend compte de la diminution de la taille de grains des poudres [96].

Hollenberg et al. et Copeland et al. [90], [115] ont observé que le gonflement est très anisotrope, essentiellement perpendiculaire au plan des bulles. Ceci induit des gradients de contraintes entre les grains de différentes orientations cristallographiques. Ce gradient de contrainte génère du cisaillement au niveau des joints de grains, menant à terme à de la microfissuration intergranulaire (pour des valeurs de burnup à partir de $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Stoto et al. [91] ont remarqué que les microfissures sont présentes à partir d'une densité de captures de $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ et que la microfissuration devient intense à partir $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. La microfissuration vers $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ est intergranulaire (Figure I-31) et est due aux contraintes de cisaillement du fait du gonflement anisotrope. La microfissuration vers $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ est intragranulaire et s'explique par la coalescence des bulles au sein d'un grain donné. Ces microfissures atteignent par la suite les joints de grains.

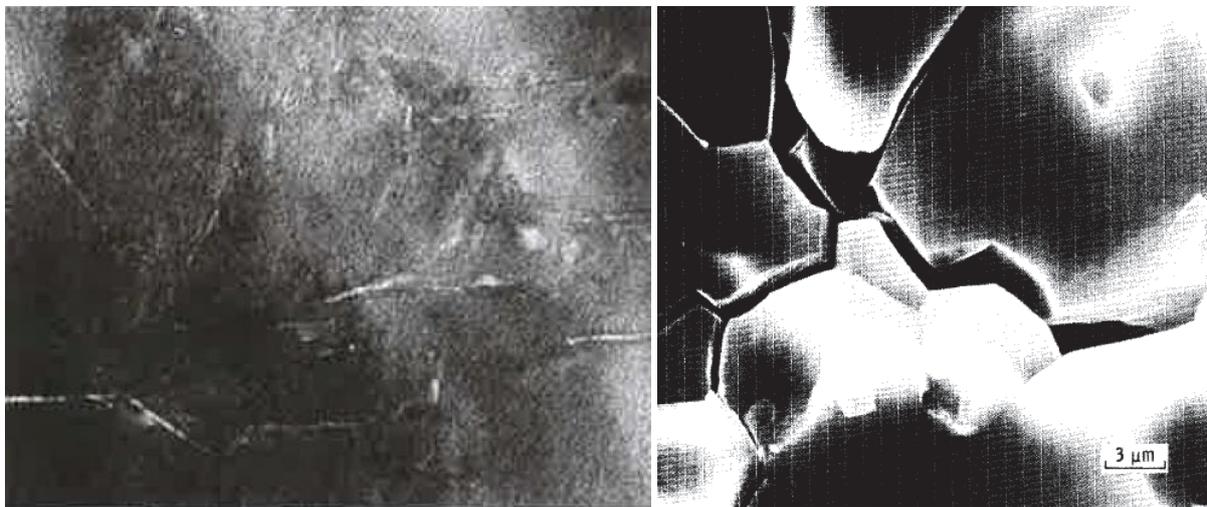


Figure I-31 : Gauche : Micrographie MET de B_4C irradié à $12,9 \times 10^{21} \text{ capt.cm}^{-3}$ en réacteur rapide [91]. Droite : cliché de microscopie électronique à balayage de B_4C irradié à $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ en réacteur rapide [113].

Jostons et al. et Stoto et al. [91], [110] ont de plus noté que les fissures se propagent aussi dans les défauts tels que les macles et défauts d'empilement et dislocations (Figure I-32). A 10^{21} cm^{-3} , les joints de grains commencent à se fissurer, comme le montre la Figure I-31 et ces fissures s'agrandissent avec la montée en température, ce qui semble être cohérent avec l'observation d'une augmentation à la fois de la taille des bulles aux joints de grains et du gonflement anisotrope (augmentation de l'épaisseur des bulles).



Figure I-32 : Micrographie MET de B₄C irradié à 12,9x10²¹.cm⁻³ en réacteur rapide ; l'hélium se place préférentiellement dans les inhomogénéités du matériau telles que macles, défauts d'empilement, dislocations [91].

I.4.2.2. Gonflement

Hollenberg et al. [113] donnent 3 composantes à la déformation totale du B₄C :

$$\epsilon_T = \epsilon_u + \epsilon_e + \epsilon_p \quad \text{Equation I-18}$$

Avec ϵ_u la déformation associée aux changements des dimensions de la maille, ϵ_e la déformation élastique et enfin ϵ_p la déformation plastique.

La déformation plastique est négligeable avant 1500°C (température de transition fragile ductile dans le matériau). Cet auteur considère que la déformation liée à la distorsion de la maille n'influe pas non plus significativement sur la déformation du B₄C (voir paragraphe I.3.2). Ainsi, il estime que la déformation totale a pour composante principale la déformation élastique occasionnée par les champs de contraintes autour des bulles. Nous pouvons donc nous attendre à observer une tendance du gonflement liée aux différentes phases des bulles d'hélium :

- Les bulles apparaissent avec la densité de captures → le gonflement augmente avec le burnup. [69], [91], [117], [128]–[130].
- Les bulles sont principalement dans les plans (111)_{RH} et provoquent des champs de contraintes → gonflement anisotrope dans la direction (111)_{RH} [114].
- Aux faibles fluences : il est supposé qu'il y a peu de dommages et donc l'hélium a très peu d'endroits pour s'agglomérer, ainsi, une bonne partie du gaz s'enfuit → taux de gonflement faible. [69], [114], [128].
- A partir de 1,5x10²¹ capt.cm⁻³, le taux de gonflement montré en Figure I-33 est quasi linéaire jusqu'à la fluence de l'ordre de 5x10²¹ capt.cm⁻³, qui correspond à une densité de captures pour laquelle on sait que la microfissuration est très importante [91].

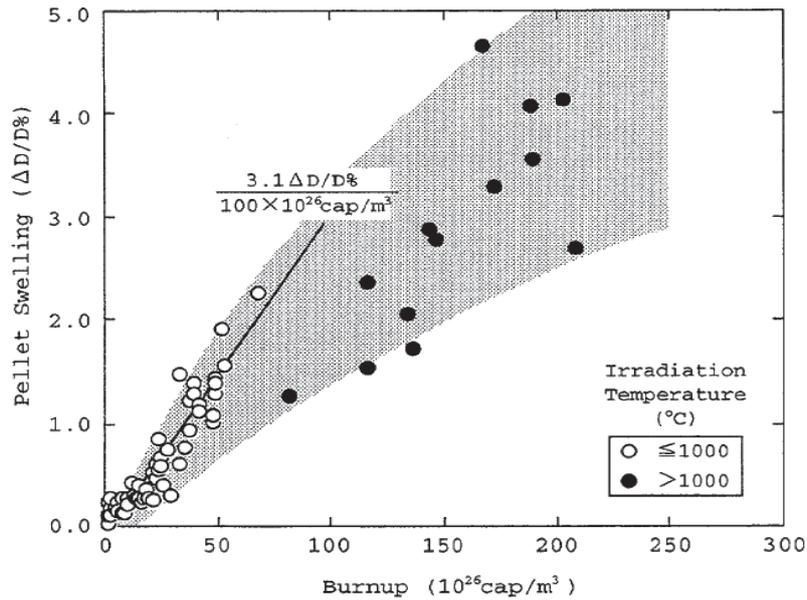


Figure I-33 : Gonflement du B₄C sous irradiation en fonction de la densité de captures [72].

- Les bulles grossissent avec la température → le gonflement augmente avec la température [87], [112], [117]. Pour des recuits jusqu'à 600°C, il n'y a pas ou peu de différence de volume, la légère différence viendrait de la diminution générale du volume de la maille [87]. Ensuite le gonflement augmente rapidement. Maruyama et al. observent un déclin du gonflement après 900°C tandis que Tarasikov a fait des recuits de 60 heures de 1000 à 1500°C où le gonflement continue d'augmenter. Ce désaccord pourrait venir de la densité de captures qui est plus faible dans le cas de Maruyama et al. (0,78% ¹⁰B contre 1,4 et 2,6% ¹⁰B chez Tarasikov) car un changement du burnup occasionne des différences dans la microstructure suite à la microfissuration, ce qui est bien visible sur la Figure I-34.
- A partir de 1200°C, même si les champs de contraintes diminuent, les bulles grossissent fortement et l'augmentation du gonflement est remarquable, signifiant sans doute l'incorporation de lacunes dans les bulles [112], [117].

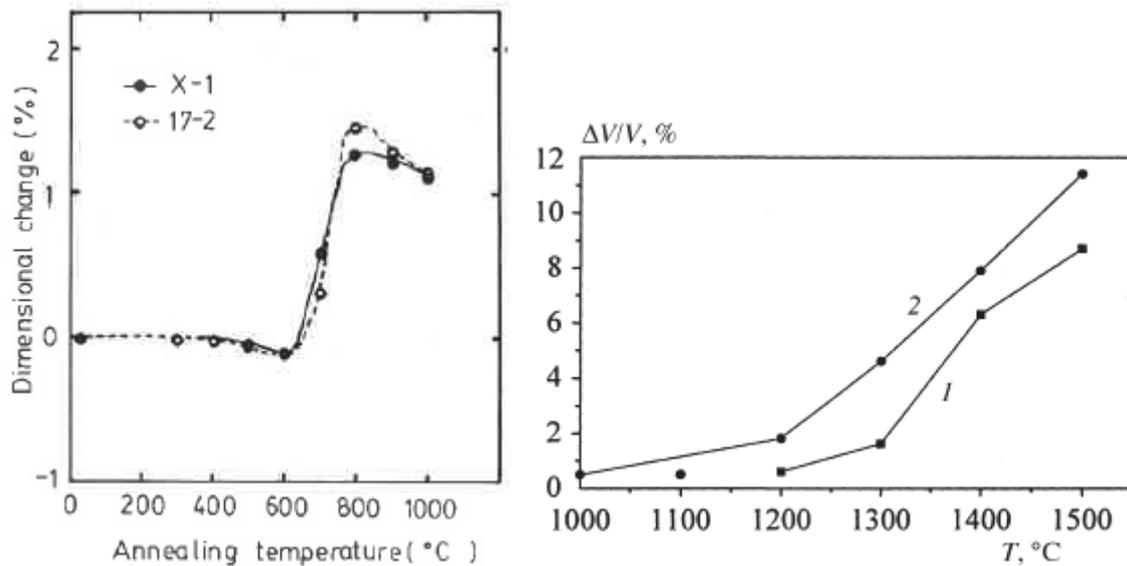


Figure I-34 : Gonflement du B₄C sous irradiation en fonction de la température de recuit après irradiation. Gauche : température d'irradiation 250°C [87] ; droite : température d'irradiation 370°C [112].

I.4.2.3. Relâchement d'hélium

Comme pour le gonflement, le relâchement de l'hélium est directement lié au processus de formation des bulles :

- La plupart des auteurs ont remarqué l'augmentation du relâchement avec la densité de captures [69], [90], [129], [131].
- A de faibles densités de captures, les atomes d'hélium sont principalement isolés et semblent pouvoir migrer facilement ce qui occasionne un relâchement d'hélium très élevé. [69], [90], [131]. Dünner estime qu'à $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 60% de l'hélium s'est échappé (Figure I-35).
- Pour des densités de captures supérieures à $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, les bulles grossissent et sont donc moins mobiles ceci induisant un taux de relâchement d'hélium plus faible [69], [90], [129], [131]. Dünner estime qu'à $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, moins de 30% de l'hélium s'échappe.
- Aux densités de captures élevées, au-dessus des seuils de microfissuration, l'hélium s'échappe via les fissures [69].
- A faible température (500°C), les bulles ne sont pas très grosses et les atomes d'hélium et les petits amas sont plus mobiles, occasionnant un relâchement très important [69], [84], [96], [129], [131], [132].
- En augmentant la température, vers 800°C, les bulles commencent à grossir, contenant ainsi de plus grandes quantités d'hélium et induisant une chute du relâchement d'hélium [84].
- Les fissures sont des chemins de diffusion évidents pour l'hélium. Leur présence accélère donc le relâchement d'hélium vers la surface.

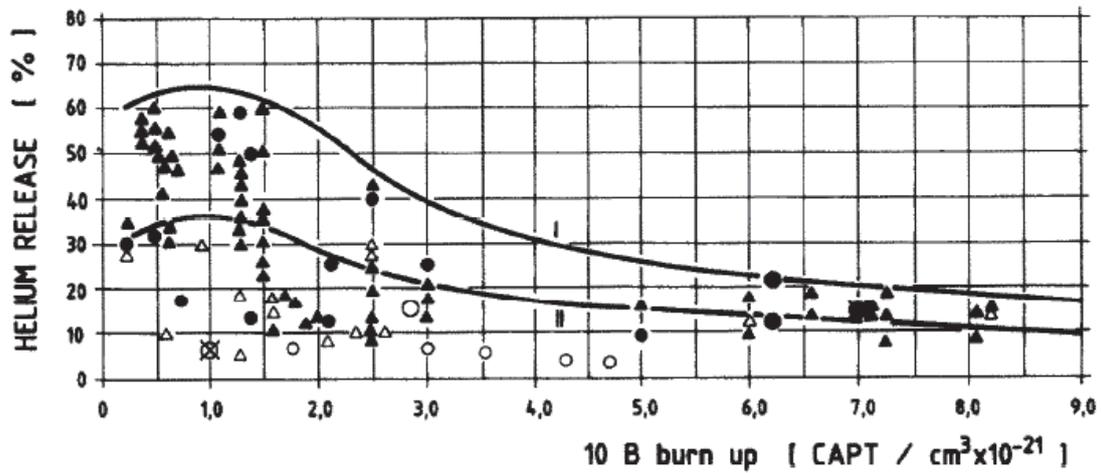


Figure I-35 : Relâchement d'hélium dans le B₄C irradié en réacteur rapide en fonction de la densité de captures [69]. La courbe I correspond à l'ensemble des valeurs supérieures à 600°C. La courbe II représente l'ensemble des valeurs pour des températures inférieures à 600°C.

Le taux de relâchement en fonction de la densité de captures (burnup) est bien représenté sur la Figure I-36. Nous pouvons remarquer que pour des densités de captures inférieures à 5×10^{20} capt.cm⁻³, le taux de relâchement est élevé. Pour des densités de captures comprises entre 5×10^{20} capt.cm⁻³ et 70×10^{20} capt.cm⁻³, le taux de relâchement ralentit. Enfin, pour des densités captures supérieures à 70×10^{20} capt.cm⁻³, le taux de relâchement accélère de nouveau. Il est intéressant de noter que le premier seuil correspond au seuil de germination des bulles. Le deuxième seuil correspond environ au seuil de microfissuration intense étudiée au paragraphe I.4.2.1.

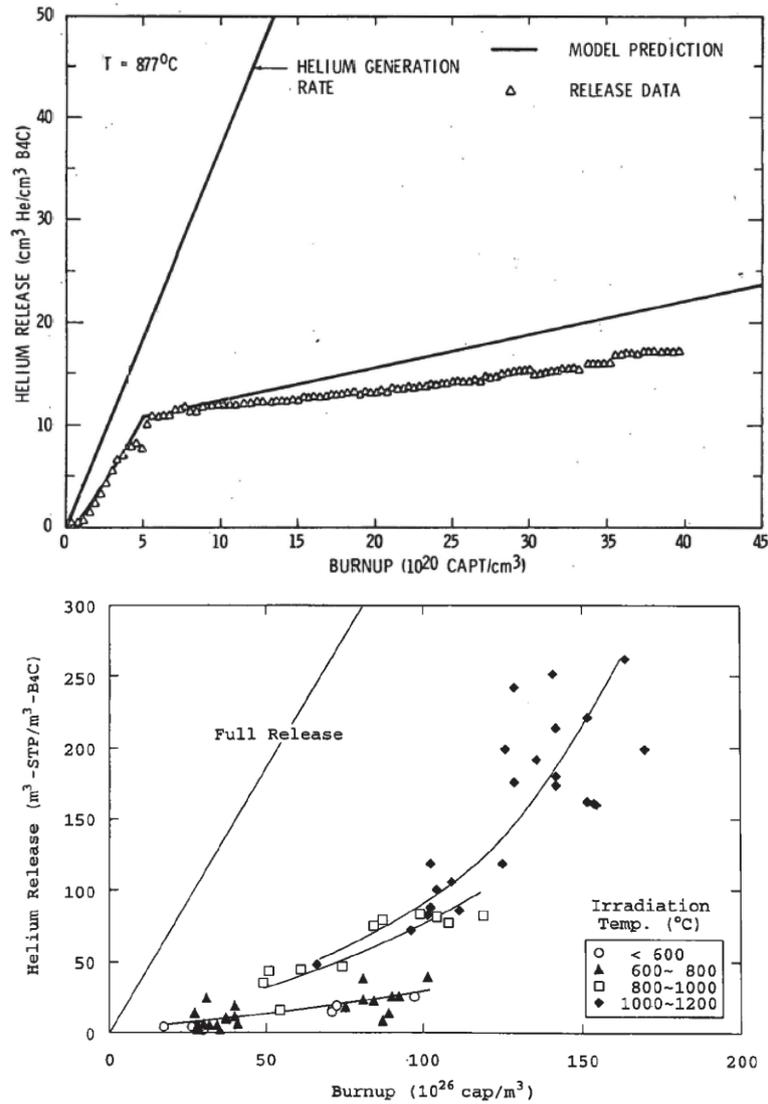


Figure I-36 : haut : Comparaison du relâchement d'hélium à 800°C entre le modèle et les mesures expérimentales [133]. Bas : Relâchement d'hélium en fonction de la densité de captures [87].

Les études CEA de relâchement ne sont pas présentées ici, du fait de dispersions importantes et de conditions d'irradiation des objets (barres de commande et aiguilles expérimentales dans Phénix) mal connues, empêchant une analyse systématique.

I.4.2.4. Résumé des conséquences de la présence des bulles

Nous avons vu que les bulles d'hélium, la microfissuration, le gonflement et le relâchement sont liés et qu'on ne peut pas, à partir des données obtenues après irradiation en réacteurs, découpler la température et la densité de captures. Nous résumons ici les conséquences des produits de captures en fonction des gammes de températures et de densités de captures :

- Basses températures (en RNR-Na soit 500-800°C) et faibles densités de captures :
 - Les bulles sont peu nombreuses et petites
 - Les bulles, agrégats ou atomes isolés peuvent facilement migrer
 - Pas de microfissuration
 - Gonflement faible

- Relâchement très élevé.
- Moyennes températures et moyennes densités de captures :
 - Les bulles commencent à grossir
 - Les bulles sont moins mobiles et piégées dans des défauts (structuraux ou d'irradiation)
 - Quelques microfissures sont visibles
 - Gonflement alors plus élevé
 - Diminution du relâchement.
- Hautes températures et fortes densités de captures
 - Très grosses bulles, surtout aux joints de grains
 - Gonflement important (si la microfissuration n'a pas encore eu lieu)
 - Diffusion rapide dans les joints de grains et défauts
 - Microfissuration très importante
 - Le relâchement redevient important avec la diffusion accélérée par les fissures.

Cet état des lieux de l'observation des bulles et de leur conséquence (microfissuration, gonflement et relâchement) permet de mieux décrire le comportement de l'hélium dans le carbure de bore irradié. Il reste maintenant à décrire les mécanismes expliquant ces phénomènes.

I.4.3. Hypothèses et analyses des mécanismes de diffusion

I.4.3.1. Etat des lieux des hypothèses de la diffusion de l'hélium

Par quels mécanismes l'hélium se déplace-t-il dans le carbure de bore ? Quels sont ses sites d'insertion ? Quel est son coefficient de diffusion ? Ce sont ici des questions qui ne sont pas résolues dans la littérature, malgré leur importance. Les mécanismes de diffusion proposés ne sont que des hypothèses et beaucoup de paramètres ne sont pas pris en compte dans les calculs entrepris.

Par exemple, en 1962, Clayton et al. [134] ont essayé de déterminer un coefficient de diffusion dans le carbure de bore irradié par mesure de relâchement d'hélium. Le coefficient trouvé a pour valeur :

$$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 1,4 \cdot 10^{-8} e^{\frac{-29000}{RT}} \quad \text{Equation I-19}$$

Soit avec une énergie d'activation E_a de $29000 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (soit $1,26 \text{ eV}$) et $R = 1,987 \text{ Cal} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

Par contre, ce modèle ne prend en compte que les valeurs de relâchement mesurées. Or, selon la porosité, l'endommagement, la microfissuration et d'autres phénomènes induits par l'irradiation, la microstructure va évoluer et donc les chemins de diffusion, ceci modifiant les valeurs de relâchement. L'estimation de ce coefficient de diffusion s'applique alors uniquement pour la densité des échantillons utilisés, leur microstructure effective, la densité de captures lors de cette même irradiation et la température d'irradiation. Il est cependant important de noter qu'il s'agit de l'unique valeur trouvée dans la littérature.

D'autres études ont tenté de modéliser la diffusion de l'hélium. Par exemple, Beyer et al. [133] ont amélioré le modèle de Booth [135] en prenant en compte les zones dénudées de bulles à proximité des joints de grains. Mais pour cela, il utilise la valeur du coefficient de diffusion trouvée par Clayton et al. [134] dont les limites sont décrites ci-dessus. Cependant il faut noter que les comparaisons entre

le modèle et les valeurs expérimentales sont étonnamment bonnes, mais pour des températures peu élevées et à faibles fluences, comme le montre la Figure I-36.

Concernant les mécanismes de diffusion, très peu d'hypothèses sont émises. Hollenberg et al. [114] estiment qu'aux faibles fluences et faibles températures, les défauts sont petits et en forte densité. Ainsi, les atomes d'hélium diffusent sur de petites distances pour atteindre ces « petits » sites de piégeage. La distribution des bulles est alors homogène. Concernant les petites bulles dans un matériau où la densité de grandes bulles est importante, Hollenberg et al. estiment que ces petites bulles se dissolvent (agitation thermique et/ou chocs neutroniques) et que les atomes individuels vont rejoindre les sites où les grosses bulles peuvent se former. Il ne s'agit là que d'hypothèses. Des calculs ab-initio et de dynamique moléculaire seraient nécessaires pour décrire ces mécanismes de diffusion à l'échelle de la maille.

I.4.3.2. Influence du dommage balistique

En réacteur, le carbure de bore subit un bombardement neutronique qui l'endommage. Les études citées plus haut portent donc sur leur comportement dans un matériau endommagé. Seule une étude sur du B₄C implanté à l'hélium pourrait donc nous apporter de meilleures connaissances sur l'influence de l'endommagement.

Pour du carbure de bore irradié en réacteur, les bulles d'hélium apparaissent dès 500°C [91], [110]–[117]. Cette température est à relativiser puisque la température réellement subie à l'intérieur du B₄C suite à l'énergie libérée lors de l'absorption neutronique peut être très supérieure à 500°C. Nous considérons tout de même que les recherches menées sur le B₄C irradié indiquent des valeurs de températures correctes.

Stoto et al. [124], [125], en implantant des ions hélium de 16,6 MeV à 750°C (impliquant un dommage électronique relativement important) n'ont pas observé d'amas d'hélium dans le B₄C, malgré une fluence de $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (obtenue en 13 heures) ; les bulles apparaissent à des températures proches de 900°C. Le fait qu'il n'y ait pas de bulles à 750°C quand l'hélium est implanté (et non créé en réacteur) montre que le dommage balistique favorise la germination et que le dommage électronique semble peu influencer cette germination voire la contrarier.

I.4.4. L'hélium dans d'autres matériaux

Il est intéressant d'étudier le comportement de l'hélium dans d'autres matériaux, par exemple dans des céramiques utilisées pour le nucléaire, dont les propriétés sont comparables à celles du B₄C (les métaux ne sont pas mentionnés ici car le comportement des défauts est trop différent de ceux créés dans du carbure de bore).

I.4.4.1. Dioxyde d'uranium UO₂

L'UO₂ est une céramique utilisée comme combustible pour les réacteurs actuels. L'hélium dans ce matériau a été beaucoup étudié puisqu'il est le produit des désintégrations α . Cependant, ce matériau est difficilement comparable au carbure de bore, ses liaisons étant essentiellement ioniques. Les observations montrent que l'hélium diffuse aux joints de grains, puis s'enfuit rapidement du matériau [136]–[140], contrairement au carbure de bore où les joints de grains jouent un rôle de piège.

Certains auteurs ont remarqué qu'après un recuit à 900°C, une restauration sous forme de recristallisation (dans un polytype qui peut être différent de l'initial) apparaît dans la zone B puis les grains grossissent [146], [147], [150], [158], [159].

Pour rappel, dans le carbure de bore, l'amorphisation n'apparaît qu'avec du dommage balistique à basse température.

Les bulles d'hélium

Contrairement au carbure de bore, les bulles apparaissent déjà à température ambiante. La concentration seuil de germination sous implantation ionique est évaluée à environ $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (soit $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) [157]. Les études réalisées à des concentrations conduisant à des dommages supérieurs au seuil d'amorphisation ont montré que les bulles se trouvent dans la bande amorphe. Ainsi la zone B de la Figure I-37 est divisée en 2 parties : une sans bulle et une avec une forte densité de petites bulles.

Après un recuit à 800°C pendant 30 minutes (Figure I-38), une légère restauration a lieu mais les bulles sont similaires [149]. Il faut atteindre des recuits à fortes températures, supérieures à 1100°C, notamment vers 1300°C 30 min, pour que la recristallisation ait lieu et que les bulles grossissent fortement dans la bande amorphe (à l'endroit du maximum de défauts dus à l'implantation) et qu'elles apparaissent dans les zones périphériques A et C [149]–[151].

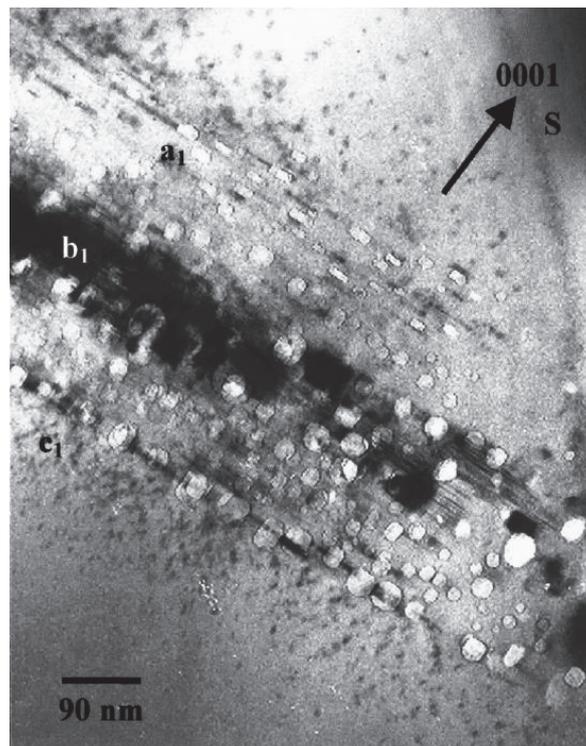


Figure I-38 : Micrographie MET sous-focalisée de SiC implanté en hélium 1,6 MeV $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ à température ambiante recuit 1500°C 30 min [149].

Des modèles mathématiques [149] ainsi que des expériences de PAS (« Positron Annihilation Spectroscopy ») [160] ont permis d'estimer la composition des bulles : il apparaît que les bulles sont composées d'atomes d'hélium et de lacunes. Les petites bulles en grandes quantités avant recuit apparaissent là où il y a le maximum de défauts liés à l'irradiation (interstitiels et lacunes) puis avec la montée en température, la restauration a lieu et les bulles peuvent grossir ou coalescer.

En comparaison avec l'évolution des bulles dans le carbure de bore, les bulles d'hélium dans le SiC apparaissent dès l'implantation à température ambiante (ce qui n'est pas le cas pour le B₄C). Par contre, comme pour le B₄C, elles grossissent avec la température. Cependant, pour le B₄C, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude sur la composition des bulles.

Comportement des bulles sous irradiation :

Une étude très intéressante a tenté d'étudier le comportement des bulles d'hélium sous irradiation [156]. Tout d'abord de l'hélium a été implanté en température afin d'éviter d'amorphiser le matériau. Ensuite, un recuit a été effectué pour obtenir des grosses bulles rondes. Enfin, de l'or de 1,5 MeV a été implanté à 350°C. Pour les faibles fluences d'or, la taille des bulles d'hélium diminue mais celles-ci restent rondes. Ensuite, quand la fluence augmente, les grosses bulles se dissolvent et autour des grosses bulles apparaissent des petites bulles satellites, ce qui est interprété comme dû à l'augmentation du nombre de sites lacunaires. (Figure I-39).

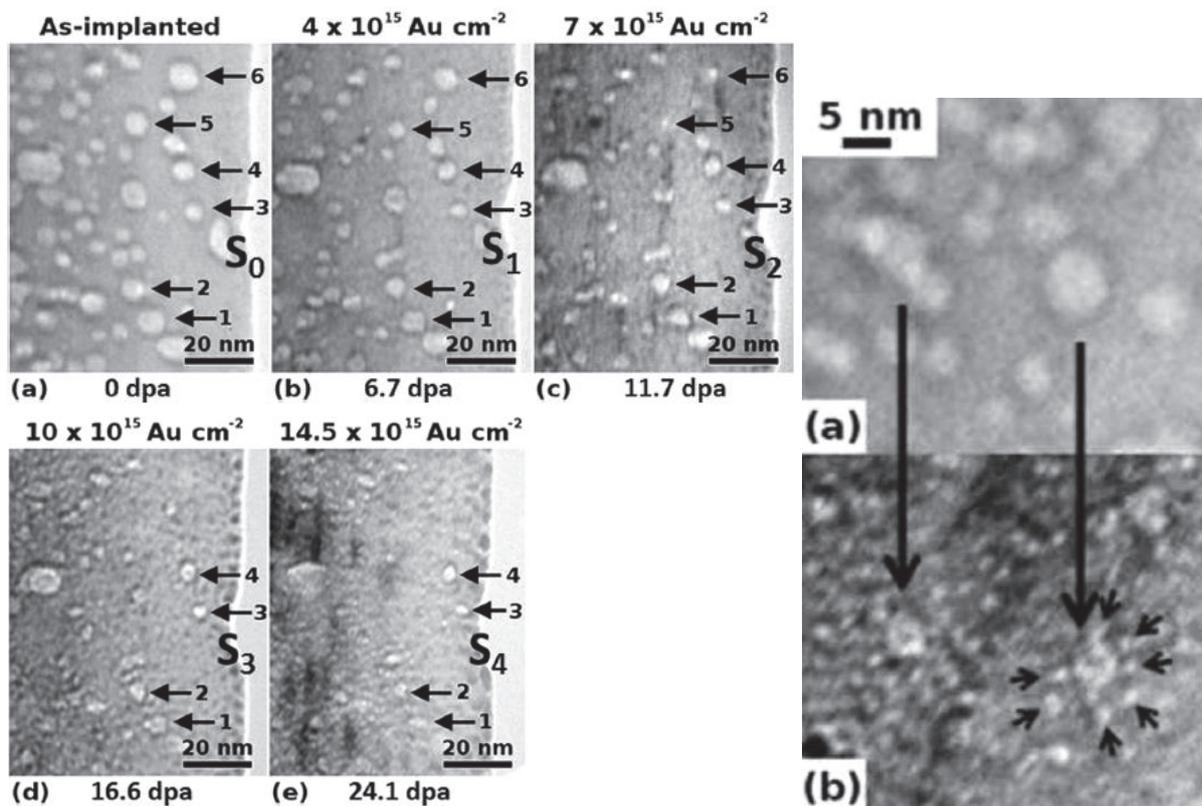


Figure I-39 : Micrographies MET de SiC implanté en hélium 1,6 MeV 5x10¹⁶.cm⁻² à 400°C recuit à 1400°C pendant 30 minutes [156]. Les 5 images de gauche : en fonction de la dose d'or implanté. Droite : a) avant l'implantation d'or ; b) forte fluence d'or.

De telles études n'ont jamais été réalisées sur les bulles d'hélium dans du carbure de bore.

Diffusion et rétention

Quelques études se sont intéressées à la diffusion de l'hélium dans le carbure de silicium [161], [162]. Celles-ci ont utilisé des analyses NRA (« Nuclear Reaction Analysis »), technique d'analyse par faisceau d'ions, à l'aide de la réaction ³He(d,α)p (cette technique est décrite au chapitre II). De l'hélium-3 a été implanté à température ambiante en dessous du seuil d'amorphisation (entre 1 et 5x10¹⁵.cm⁻²). L'hélium ne semble pas diffuser significativement avant des recuits à 1100°C. Ensuite, 2 composantes

apparaissent : il existe une fraction piégée F_p et une fraction mobile F_m qui s'étale jusqu'à la surface. Elles sont bien visibles sur la Figure I-40.

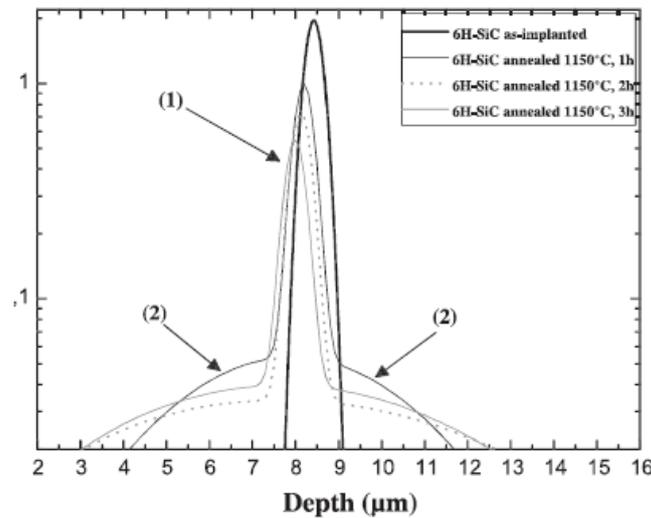


Figure I-40 : Profils en profondeur de l'hélium implanté dans du SiC recuit 1150°C en fonction de la durée du recuit [161].

La proportion de fraction piégée dépend de la fluence implantée : à titre d'exemple, pour une fluence de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $F_p/(F_p+F_m)$ vaut 8% tandis que pour une fluence de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $F_p/(F_p+F_m)$ est égal à 42%.

Influence de la microstructure

La plupart des études ont été réalisées sur du carbure de silicium monocristallin 4H et/ou 6H. Vincent et al. [163] ont étudié l'influence de la microstructure en implantant de l'hélium dans du 6H-SiC et du SiC polycristallin. L'hélium a été implanté à température ambiante, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, fluence inférieure au seuil d'amorphisation.

Suite à un recuit à 1300°C de 30 minutes, 100% de l'hélium s'est échappé du matériau monocristallin tandis que pour le matériau polycristallin, 95% de l'hélium est resté dans le matériau. De plus, comme le montre la Figure I-41, la moitié des bulles est retrouvée dans la bande implantée et l'autre moitié dans les joints de grains. Une zone déplétée de bulle importante a aussi été observée. Cette expérience a donc permis de montrer l'influence de l'orientation cristalline sur la diffusion de l'hélium et l'importance du piégeage aux joints de grains comme cela a été repéré précédemment dans le B_4C .

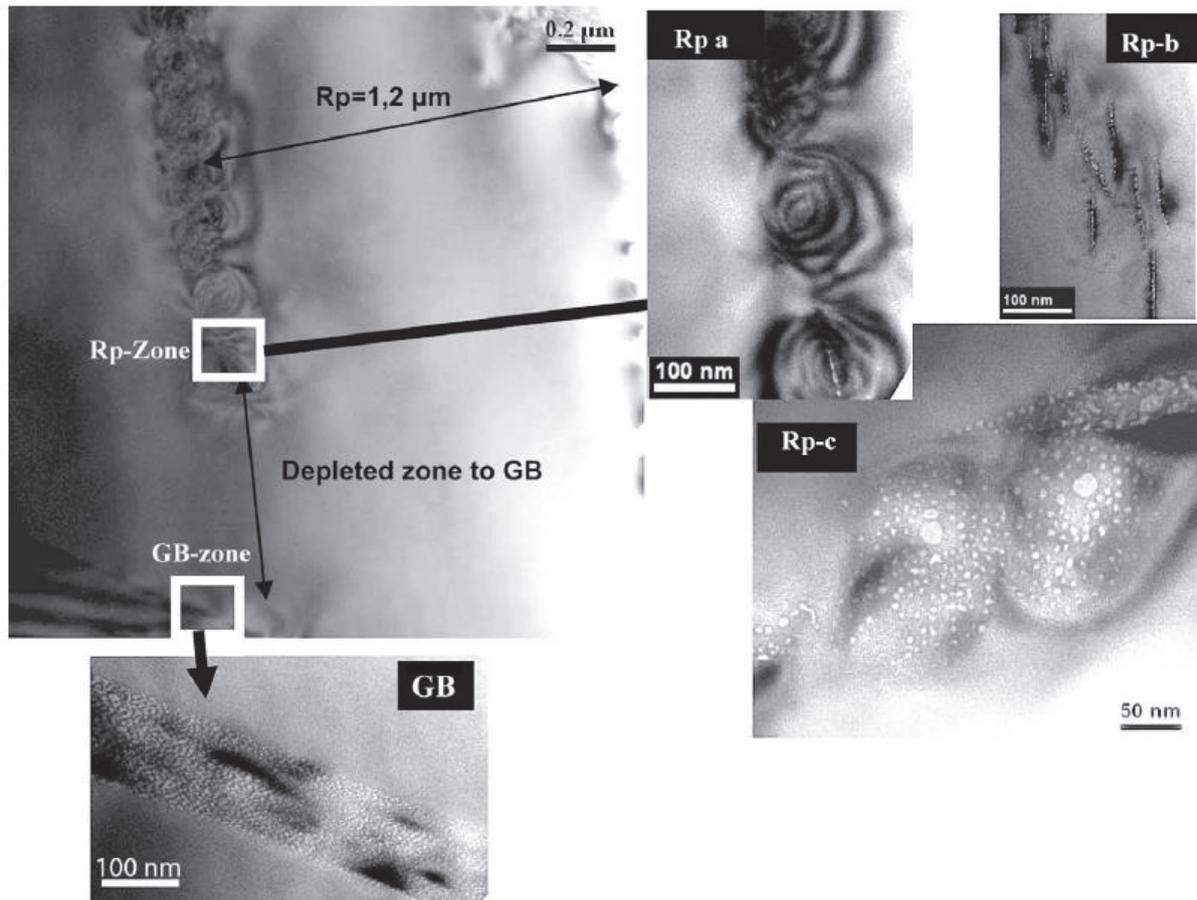


Figure I-41 : Micrographies MET de SiC polycristallin implanté en hélium ($5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; 0,5 MeV) à température ambiante puis recuit 1300°C pendant 30 minutes. GB : Grain Boundaries » (joints de grains). Rp : Projected Range (zone implantée) [163].

I.4.4.3. Silicium

D'autres études se sont intéressées au comportement de l'hélium dans le silicium seul. La bibliographie à ce sujet est moins renseignée mais elle nous intéresse puisque le silicium, comme le carbure de silicium, a des propriétés similaires à celles du carbure de bore.

Des calculs ab-initio [164] ont montré que l'interaction entre les atomes d'hélium interstitiels est répulsive et qu'ainsi, la formation d'amas interstitiels d'hélium et donc l'auto-piégeage de l'hélium ne sont pas directement possibles. Un nombre initial suffisant de défauts est par conséquent nécessaire pour la germination des bulles.

C'est ce qu'a essayé de montrer David et al. [165], en tentant de déterminer le nombre d'atomes d'hélium présents dans une bulle. Pour cela, ils ont implanté de l'hélium dans du silicium et ont procédé à des recuits pour lesquels des bulles de 5-20 nm apparaissent. A l'aide du EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) au MET, ils ont pu déterminer ce nombre qui est d'environ 90 He/nm^3 .

De leur côté, Yamauchi et al. [166] ont aussi implanté de l'hélium dans du silicium à plusieurs températures et ont remarqué que la rétention est plus importante quand le gaz a été implanté à température ambiante, ce qui serait lié à la stabilité des défauts dans la zone d'implantation lorsqu'ils sont créés à température ambiante plutôt qu'en température.

I.4.4.4. Matériaux composites contenant du B₄C

Pramono et al. [167] se sont intéressés à la diffusion de l'hélium dans du SiC contenant des additifs de B₄C. Pour cela, ce matériau composite a été irradié aux neutrons et de l'hélium a alors été produit par réaction (n,α) sur le bore-10. Lors de recuits ex-situ, le relâchement d'hélium a été mesuré. A partir de ces mesures, un coefficient de diffusion de l'hélium dans le SiC contenant du B₄C a été déduit :

$$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 1,38 \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-0,91}{KT}} \quad \text{Equation I-20}$$

Soit avec une énergie d'activation $E_a = 0,91$ eV/at. Il sera intéressant de comparer cette valeur avec les résultats obtenus sur le B₄C lors de la thèse. Toutefois, il faudra être prudent lors de cette comparaison car ce coefficient a été trouvé à partir de valeurs de relâchement d'hélium sans distinguer les différents mécanismes intra- et inter-granulaires, ni la formation d'amas, etc.

Zhang et al. [168] se sont intéressés à l'hélium dans le composite Al/B₄C, matériau utilisé comme absorbant dans les piscines de stockage des déchets nucléaires où les matériaux sont fortement bombardés par des rayons gamma et des neutrons. Des échantillons ont été implantés en hélium à température ambiante et d'autres ont subi la même implantation puis ont été irradiés aux protons. Dans la partie B₄C, de très petites bulles (~1 nm) apparaissent dès la température ambiante, ce qui n'a jamais été observé dans la littérature, mais d'une part il est noté la présence de défauts (black dots) et d'autre part la concentration d'hélium au maximum du profil implanté (10 % at., soit ~10²².cm⁻³ ou plus d'un atome par motif B₁₁C-CBC) est très élevée, rendant très probable la formation de petits amas de gaz et de défauts. Après une post-implantation aux protons, les bulles grossissent (~5 nm) et s'alignent : nous aborderons l'effet d'une sur-implantation dans le chapitre III.

I.5. Conclusion et ouverture sur l'étude

Lors de cette étude bibliographique, nous nous sommes intéressés tout d'abord au carbure de bore, qui est le matériau d'intérêt de ce travail de thèse, puis aux réacteurs à neutrons rapides à refroidissement au sodium, pour pouvoir introduire le comportement du carbure de bore sous irradiation et enfin appréhender le comportement de l'hélium dans le B₄C, élément en partie responsable de la dégradation du matériau et contraignant fortement le design des dispositifs de pilotage et de protection du réacteur. Une plus petite partie sur le comportement de l'hélium dans d'autres matériaux tels que le SiC a aussi été écrite pour pouvoir comparer nos résultats.

Concernant le comportement de l'hélium produit dans le B₄C en réacteur, la bibliographie est riche : nous connaissons maintenant mieux les gammes de température et de densité de captures dans lesquelles l'hélium évolue, principalement sous forme de bulles à haute pression. Ces dernières sont responsables de conséquences néfastes pour le matériau, à savoir du gonflement puis de la microfissuration aboutissant à un certain relâchement d'hélium qu'il faut pouvoir quantifier, par exemple pour le design de gaines étanches pour les protections neutroniques latérales d'ASTRID.

Cependant, la plupart des études concernent du carbure de bore irradié en réacteur (à neutrons rapides). Ces études en conditions réacteur sont essentielles puisque très représentatives mais elles ont leurs limites pour pouvoir interpréter les résultats et en déduire les mécanismes pilotant la diffusion et la rétention de l'hélium :

- **Le contrôle des paramètres n'est pas simple** : la température n'est jamais qu'estimée et le contrôle du burnup ne peut se faire qu'ex-situ.
- **Trop de paramètres sont explorés en même temps** (densité de captures, température, enrichissement en ^{10}B , densité/porosité, pureté, neutrons rapides ou thermiques), mais leurs gammes sont généralement spécifiques d'un réacteur donné, et une synthèse globale devient difficile à réaliser.
- L'essentiel des résultats provient de l'analyse de barres absorbantes dans lesquelles il y a un gradient axial inévitable de fluence, de spectre neutronique et de température. **Le couplage température/densité de captures / spectre neutronique est difficile à dissocier** dans les études.
- Très fréquemment, les burnups élevés sont obtenus dans des durées relativement courtes ; **conditions significativement différentes de celles d'ASTRID**, qui vise des températures moyennes ($< 1000^\circ\text{C}$) pour des densités de capture moins élevées ($< 10^{22}.\text{cm}^{-3}$) et des durées d'irradiation fortement augmentées (1400 jepp).

Ces limites induisent un manque de connaissances sur des paramètres ayant des influences notables sur la conception des éléments absorbants neutroniques. Concernant l'hélium, des informations aussi importantes qu'un coefficient de diffusion dans un matériau représentatif ou la compréhension des premières étapes de germination et de croissance des amas d'hélium font clairement défaut.

Le but de cette thèse est donc d'améliorer les connaissances des mécanismes de base, diffusion et germination des amas d'hélium, en essayant de dissocier le plus possible les différents paramètres qui influent sur le comportement du gaz dans le B_4C .

Pour cela, nous avons choisi d'étudier du carbure de bore, non pas irradié, mais **implanté à l'hélium**. Ceci permet de maîtriser les différents paramètres tels que : température d'implantation, température et durée des traitements thermiques, influence de l'endommagement (grâce par exemple à la possibilité d'implanter un ion lourd de moyenne énergie en double faisceau), concentration, etc. Suite aux implantations, nous nous sommes principalement appuyés sur deux techniques d'analyse complémentaires :

- L'analyse par faisceau d'ions par réactions nucléaires (**NRA**) pour déterminer des profils de concentration en hélium.
- L'observation d'amas d'hélium au microscope électronique en transmission (**MET**).

Le chapitre suivant sera dédié à la description du protocole expérimental, de la préparation des échantillons et des techniques de caractérisation.

Chapitre II. Protocole expérimental : préparation des échantillons et techniques d'analyse

II.1. Protocole expérimental	74
II.2. Préparation des échantillons	75
II.2.1. Matériaux étudiés	75
II.2.2. Frittage	77
II.2.3. Polissage	81
II.3. Description des plateformes d'implantation.....	82
II.3.1. JANNUS Saclay [178].....	82
II.3.2. Site cyclotron, CEMHTI Orléans.....	84
II.3.3. AIFIRA CENBG	84
II.4. Analyse de l'hélium par NRA.....	85
II.4.1. Choix de la réaction nucléaire pour la NRA.....	85
II.4.2. Choix des énergies des deutons et de l'hélium-3.....	87
II.4.3. Géométrie de l'installation DIADDHEM pour l'étude NRA avec un macro-faisceau	92
II.4.4. NRA avec un micro-faisceau sur la plateforme AIFIRA.....	93
II.5. Observation de l'hélium au MET	97
II.5.1. Préparation des lames minces au FIB.....	97
II.5.2. Observations MET	99
II.5.3. Paramètres des implantations pour l'étude de l'hélium au MET	99
II.6. Désorption thermo-programmée.....	106
II.7. Spectrométrie Raman.....	106

Ce deuxième chapitre est consacré au protocole expérimental et à la description des méthodes utilisées dans ce travail. Nous présentons d'abord la préparation des échantillons. Ensuite nous verrons les paramètres des implantations d'hélium (et autres ions) sur les différentes installations. Enfin, nous décrirons l'ensemble des techniques utilisées pour étudier le comportement de l'hélium dans le carbure de bore.

II.1. Protocole expérimental

Compte tenu des difficultés et des limitations liées à l'observation d'échantillons irradiés en réacteur, évoquées au chapitre I, nous avons fait le choix d'aborder cette étude en étudiant un matériau modèle, implanté en hélium. La Figure II-1 présente la démarche expérimentale utilisée.

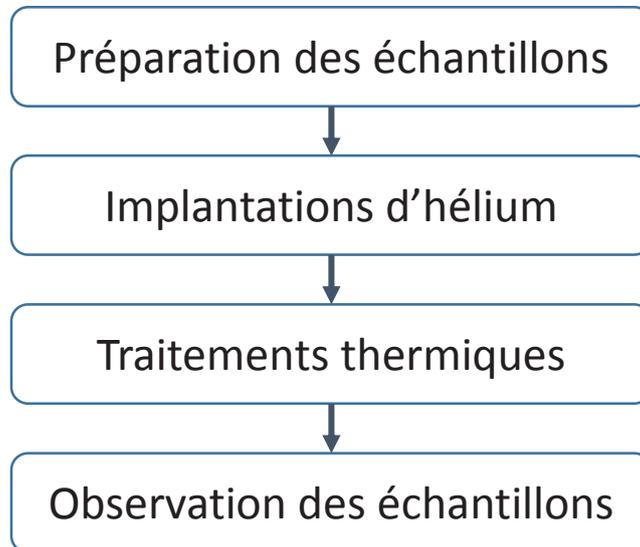


Figure II-1 : Schéma de la démarche expérimentale de l'étude sur le comportement de l'hélium dans le B₄C.

La démarche est ainsi divisée en 4 grandes parties :

- Une phase de préparation des échantillons où une qualité élevée est demandée. Cette phase est divisée en 3 sous-parties (Figure II-2).

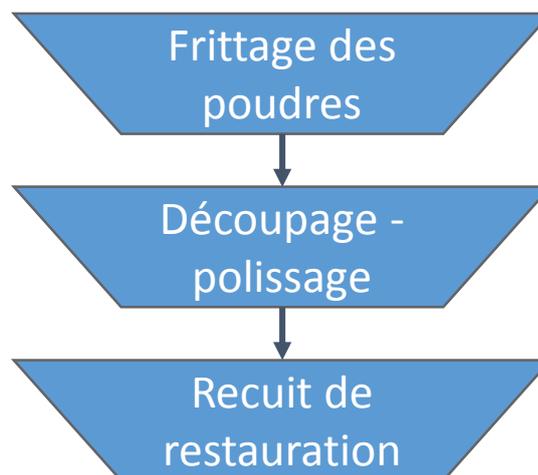


Figure II-2 : Schéma de la phase de préparation des échantillons.

Le frittage permet d'obtenir des matériaux denses (densité relative supérieure à 98%), un polissage poli-miroir est nécessaire pour avoir une surface la moins rugueuse possible avant

d'implanter et le recuit post-polissage permet de restaurer les défauts engendrés par le polissage.

- Des implantations d'hélium. Celles-ci nous permettent de maîtriser la température et la concentration implantée et de connaître la durée de l'implantation, ce qui n'est pas forcément le cas quand le matériau est irradié en réacteur. De plus, sous implantation d'hélium, les matériaux ne s'activent pas, ce qui simplifie la gestion des échantillons. En contrepartie, l'état du matériau implanté est significativement différent de celui irradié en réacteur : nous verrons par la suite comment nous avons cherché à nous en rapprocher, de façon contrôlable.
- Des traitements thermiques. En RNR-Na¹⁹, le carbure de bore est soumis à des températures élevées. Ainsi, des implantations en température suivies –ou non- d'une phase de recuits permettent de reproduire la température du réacteur et d'activer la diffusion et la germination des amas d'hélium. De plus, contrairement à l'irradiation en réacteur, les recuits nous permettent de contrôler précisément la température avec la possibilité de choisir des durées très courtes pour pouvoir mieux connaître les toutes premières phases de germination des amas.
- L'observation des échantillons. Pour cette phase, nous nous sommes appuyés principalement sur deux techniques complémentaires :
 - la **NRA** (Nuclear Reaction Analysis) qui est une technique d'analyse par faisceau d'ions que nous utilisons ici pour obtenir la distribution en profondeur de l'hélium dans le matériau ;
 - le **MET** (Microscope Electronique en Transmission) pour contrôler la microstructure et observer les amas potentiels d'hélium.

Plusieurs autres techniques d'analyse ont été utilisées pour compléter les observations : la spectrométrie Raman, la désorption thermoprogrammée, l'EBS²⁰ au MEB²¹, le SIMS²². Les principales techniques utilisées sont décrites plus bas.

II.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape incontournable dans une thèse expérimentale. De plus, ici, l'obtention d'un état de surface excellent est requise puisque les moyens d'analyse nécessitent que l'hélium soit implanté à moins de 2 μm sous la surface. Une rugosité non négligeable, une sub-surface endommagée ou une microstructure dégradée occasionneraient des incertitudes ou des artefacts non acceptables sur les mesures.

II.2.1. Matériaux étudiés

Différentes poudres pour réaliser différents objectifs ont été utilisées. Le paramètre principal pris en compte est la granulométrie, pour observer l'influence de la taille de grains sur le comportement de

¹⁹ RNR-Na : réacteur à spectre neutronique rapide refroidi au sodium

²⁰ EBSD : Electron Back-Scattered Diffraction

²¹ MEB : Microscope électronique à balayage

²² SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy

l’hélium : on va chercher soit des matériaux à très gros grains pour étudier préférentiellement le comportement de l’hélium dans le matériau massif ; soit des matériaux à tailles de grains variées (au moins jusqu’au domaine sub-micronique) pour observer l’effet des joints de grains. Dans tous les cas, il s’agit de poudres aussi pures que possibles, disponibles sur le marché, afin d’éviter les biais résultant de la formation de précipités ou de ségrégation aux joints de grains, et de composition proche de B₄C. Le Tableau II-1 présente les différentes poudres utilisées dans ce travail.

	Eagle-Picher	HP (Starck)	HS (Starck)	HD20 (Starck)	ERM (ESK)	
pureté	99,7%	min 97,5%	min 96,9%	min 97,4%	min 99,7%	
stœchiométrie B/C ratio	3,97	3,8 - 3,9	3,7 - 3,8	3,7 - 3,9	3,73	
granulométrie (µm)	D_{90%}	3,2 - 5,0	4,5 - 7,5	2,0 - 4,0	2,5 - 3	51,4
	D_{50%}	1,2	1,5 - 3,5	0,6 - 1,2	0,4 - 0,6	33,6
	D_{10%}	0,6	0,3 - 0,6	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3	21,5

Tableau II-1 : Comparaison de la pureté, stœchiométrie et granulométrie des différentes poudres utilisées (analyses fournisseurs).

L’ensemble des poudres a été obtenu par procédé carbothermique (cf. chapitre I) :

- Eagle-Picher : provient des archives du CEA et était destinée initialement à élaborer des échantillons pour une irradiation expérimentale dans le réacteur phénix. Elle a été utilisée seulement lors du stage de M2 qui a précédé la thèse.
- HP et HS : proviennent du distributeur allemand STARCK. Elles sont relativement similaires (HS a une granulométrie légèrement plus fine et est moins pure). Ce sont les deux poudres les plus utilisées dans ce travail.
- ERM : élaborée par ESK (Elektro – Schmelzwerk – Kempten) en Allemagne. Elle est distribuée comme référence de composition (ratio B/C, spectre d’impuretés) [169].
- HD20 : provient aussi de STARCK. Elle a une granulométrie plus fine. Cette poudre a également été mise en œuvre dans la thèse de G. Victor [48].

Des essais de granulométrie laser ont été réalisés au CEA/DMN/SRMA/LTMEx sur les poudres HD20, ERM et HP et les résultats sont présentés en Figure II-3.

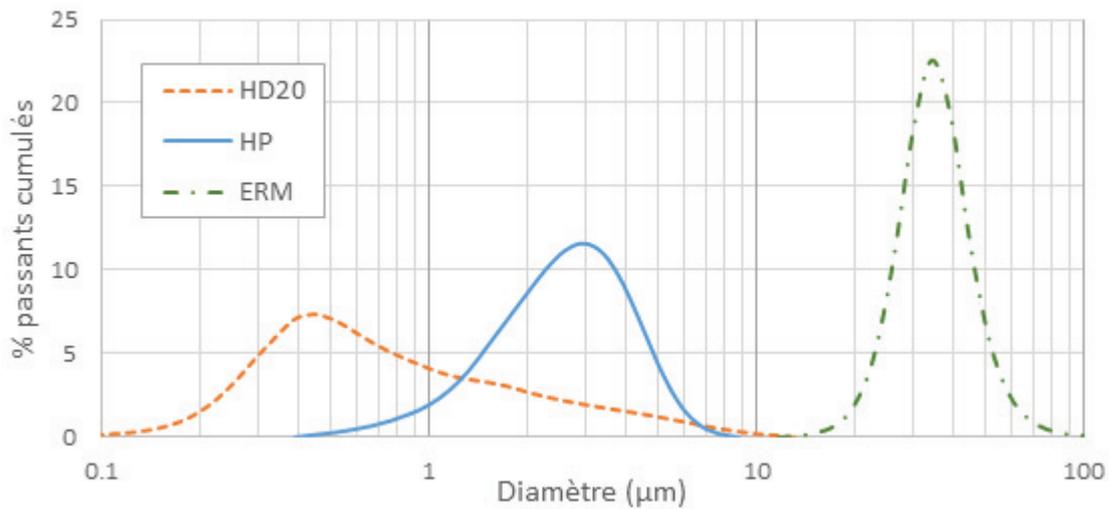


Figure II-3 : Essais de granulométrie laser de 3 poudres de B₄C.

L'étendue du diamètre de la poudre HD20 vient d'une coagulation des poudres, pas complètement dispersée lors des essais de granulométrie. La moyenne effective est de l'ordre de 0,3-0,4 µm.

II.2.2. Frittage

Le frittage est un traitement thermique permettant de consolider une poudre et d'obtenir des produits de fortes densités. De nombreuses méthodes existent. Cependant, si le carbure de bore est utilisé à des fins nucléaires, il faut éviter les ajouts aidant au frittage, comme le graphite, qui peuvent avoir un mauvais comportement ou qui pourraient s'activer sous irradiation. Les deux méthodes retenues ici, et qui donnent une très haute densité relative tout en conservant une microstructure correcte (faible grossissement des grains, distribution de taille de grains homogène) sont le frittage à haute température sous charge uniaxiale et le frittage flash.

II.2.2.1. Frittage sous charge uniaxiale

Le frittage à haute température sous charge uniaxiale permet d'obtenir des pastilles cylindriques de haute densité relative. Il consiste à effectuer le traitement thermique sur des poudres compactées dans des matrices cylindriques en appliquant une forte pression via des pistons selon l'axe des cylindres. Le protocole suivant a été mis en œuvre :

- Pesée des poudre de B₄C à fritter (12 g par empreinte φ20 mm).
- Cette poudre est déposée dans une matrice en graphite dont l'intérieur est recouvert d'une feuille de graphite pyrolytique de 0,4 mm d'épaisseur (Papyex®) ce qui évite les éventuelles réactions entre les poudres et la matrice et facilite la compression et le démoulage des pastilles. Cette matrice comporte 4 alésages permettant de fritter 2 ou 4 pastilles à la fois.
- Deux pistons en graphite par empreinte viennent enfermer la poudre et serviront à la compresser.
- La matrice est insérée dans le four puis mise sous vide.
- Une légère pression est appliquée dès le début du cycle de chauffage qui permet de suivre le retrait et les dilatations de l'équipage.

- La matrice est chauffée par un résistor en graphite (avec un dégazage de 10 minutes à 900°C) (voir Figure II-4 sur le frittage SPS pour le montage de la matrice).
- Une pression est appliquée pendant le palier de température sur les pistons pour favoriser la densification.

Selon Thévenot [3], il faut monter à des températures entre 2100 et 2200°C (ce qui reste inférieur à la température de fusion de B₄C, d'environ 2450°C) avec une pression sur des pistons de 30 à 40 MPa pendant 15 à 45 minutes pour obtenir les densités élevées recherchées. Une étude plus récente [170] a montré que des pastilles de B₄C denses peuvent être obtenues avec un frittage à des températures plus faibles (max. 2000°C), pendant une heure et une charge de 25 MPa environ : ce sont ces conditions qui ont été retenues ici. Dans l'étude de Urvoy [170], pour une température de palier de 1750°C, la pastille atteint une densité relative de 73,5% par rapport à la densité théorique ; à 1900°C, d = 96,4% ; à 2000°C, d = 99,6%.

II.2.2.2. Frittage flash (SPS)

Le frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering) est une technique récente pour élaborer un matériau dense à partir de poudres [171]. Elle conduit à des matériaux très denses avec des cycles très courts. Le schéma de la machine de frittage SPS est présenté sur la Figure II-4 suivante :

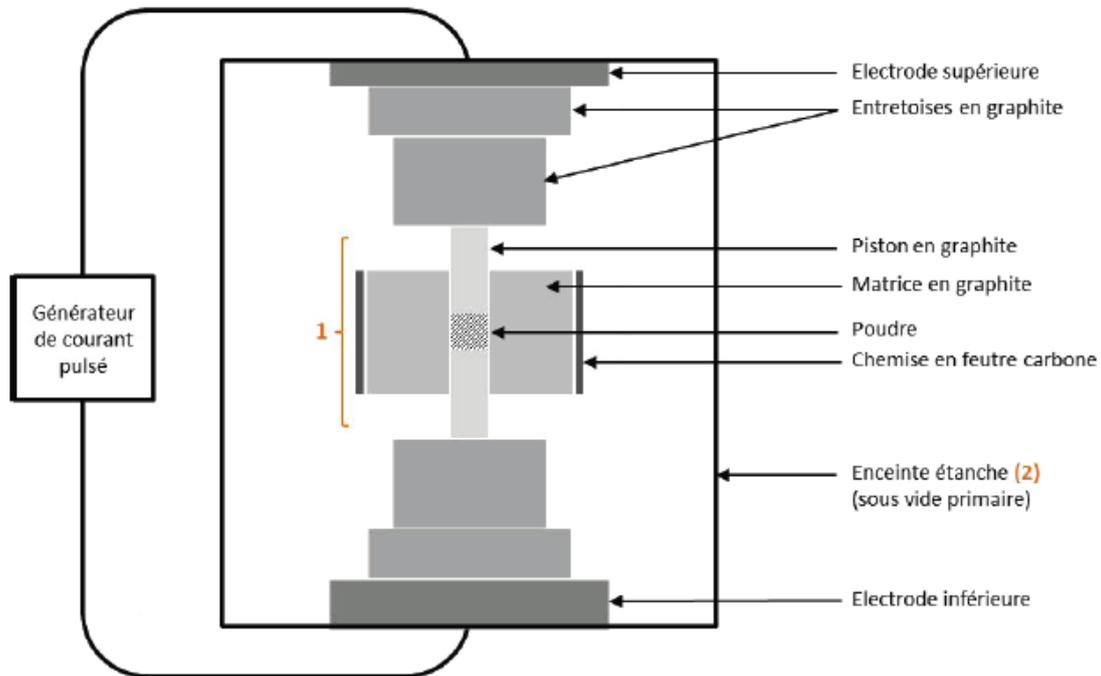


Figure II-4 : Schéma de principe du frittage SPS [48].

Le principe est sensiblement le même que celui sous charge uniaxiale. La différence réside dans le fait que l'apport de chaleur n'est plus externe mais est produit par un courant électrique pulsé qui passe via des électrodes à travers l'enceinte de pressage puis dans la poudre. Ce système permet alors des vitesses de chauffe bien plus importantes, jusqu'à 600°C/min et un transfert de chaleur supposé homogène dans le matériau. Cette nouvelle technique industrielle permet de produire des petits objets de forme simple ainsi que des pièces de formes complexes jusqu'à 500 mm de diamètre. Elle

permet aussi d'obtenir des matériaux denses pour une température de frittage apparente plus faible de quelques centaines de degrés comparée au frittage sous charge uniaxiale (la notion de température au niveau de la poudre étant très difficile à préciser du fait du passage du courant) et un temps de palier moins long.

Plusieurs études sur le carbure de bore ont mis en œuvre le frittage flash [172]–[176]. Cependant, les paramètres et méthodes choisis selon les études sont différents ce qui les rend difficiles à comparer : la température de frittage est évidemment importante mais les auteurs ont trouvé aussi d'autres paramètres cruciaux pour obtenir une bonne densification. Selon Kim et al. [172] et G. Victor [48], un prétraitement d'une heure à 1300°C est primordial pour enlever les résidus de B₂O₃ présents à la surface de la poudre. En effet, ces auteurs obtiennent une meilleure densité relative grâce à ce traitement. Pour Li et al. [173], c'est surtout la rampe de montée en température qui est importante. Les résultats sont très différents si on augmente ou diminue la vitesse de rampe de montée en température de plus de 20°C/min. Concernant l'étude de Moshtaghioun et al. [174], c'est la taille de grains de la poudre initiale qui est la plus importante et pour Sairam et al. [175], c'est la durée du palier.

Avec tous les paramètres possibles pour fritter du carbure de bore, il devient difficile de trouver le cycle adéquat pour un type de poudre donné. On observe malgré tout que tous les protocoles mis au point dans ces études (charge, température, palier, courant,...) conduisent à des densités supérieures à 98,3% et ce, pour des températures et durées de palier inférieures à celle du frittage sous charge uniaxiale.

Les matériaux que nous avons élaborés par cette technique montrent cependant que des problèmes n'ont pas été résolus :

- Un fort maclage, sûrement dû aux trop fortes charges et au refroidissement rapide,
- La présence de zones partiellement fondues sur la surface du matériau en contact avec les pistons de pressage,
- Des fissurations en périphérie des pastilles.

De plus, de si faibles temps de frittage laissent craindre la possibilité d'une mauvaise consolidation des joints de grains.

II.2.2.3. Les frittages utilisés pour l'étude

Les pastilles Eagle-Picher ont été récupérées des archives CEA. Elles ont été frittées par frittage sous charge uniaxiale.

Pour les poudres HP et HS, le frittage sous charge uniaxiale a été privilégié pour plusieurs raisons :

- C'est le procédé de référence actuel pour l'élaboration des pastilles des éléments absorbants en réacteur.
- Le temps de palier plus long permet de consolider les joints de grains.
- La contrainte moins élevée lors du frittage HP permet de diminuer le maclage des grains qui s'avèrera influer aussi sur le comportement de l'hélium.
- Le frittage SPS est une technique dont les paramètres ne sont pas encore optimisés pour le carbure de bore.

- Nous disposons d'un four graphite prévu pour le frittage à chaud sous charge uniaxiale au laboratoire (CEA/DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M).

Pour la poudre ERM (pour laquelle un frittage vers 2200°C est requis pour obtenir des pastilles de densité suffisante), c'est le SPS qui a été choisi car le procédé permet d'atteindre facilement ce niveau de température. Pour la poudre HD20, afin d'éviter la croissance des grains, le frittage SPS qui utilise des temps de palier plus courts est également plus approprié. Les poudres ERM et HD20 ont donc été frittées par SPS dans l'entreprise MECACHROME à Vibraye, en partenariat avec l'équipe du SRMA/LTMEEx. Pour la poudre ERM des résultats satisfaisants ont été obtenus. Pour la HD20, un grossissement très important des grains a été observé (distribution très hétérogène, moyenne de 30 µm) avec un fort maillage, finalement dû à la température trop haute lors du frittage [176]. Ainsi, pour la poudre HD20, l'équipe du SPCTS de Limoges²³ nous a fournis une galette de B₄C (poudre HD20 frittée au SPS à 1850°C, 75 MPa pendant 5 minutes, élaborée dans le cadre de la thèse de Guillaume Victor) donc la taille de grains finale est bien d'environ 0,4 µm de moyenne. Des micrographies MEB des pastilles frittées à partir des différentes poudres utilisées sont présentées sur la Figure II-5.

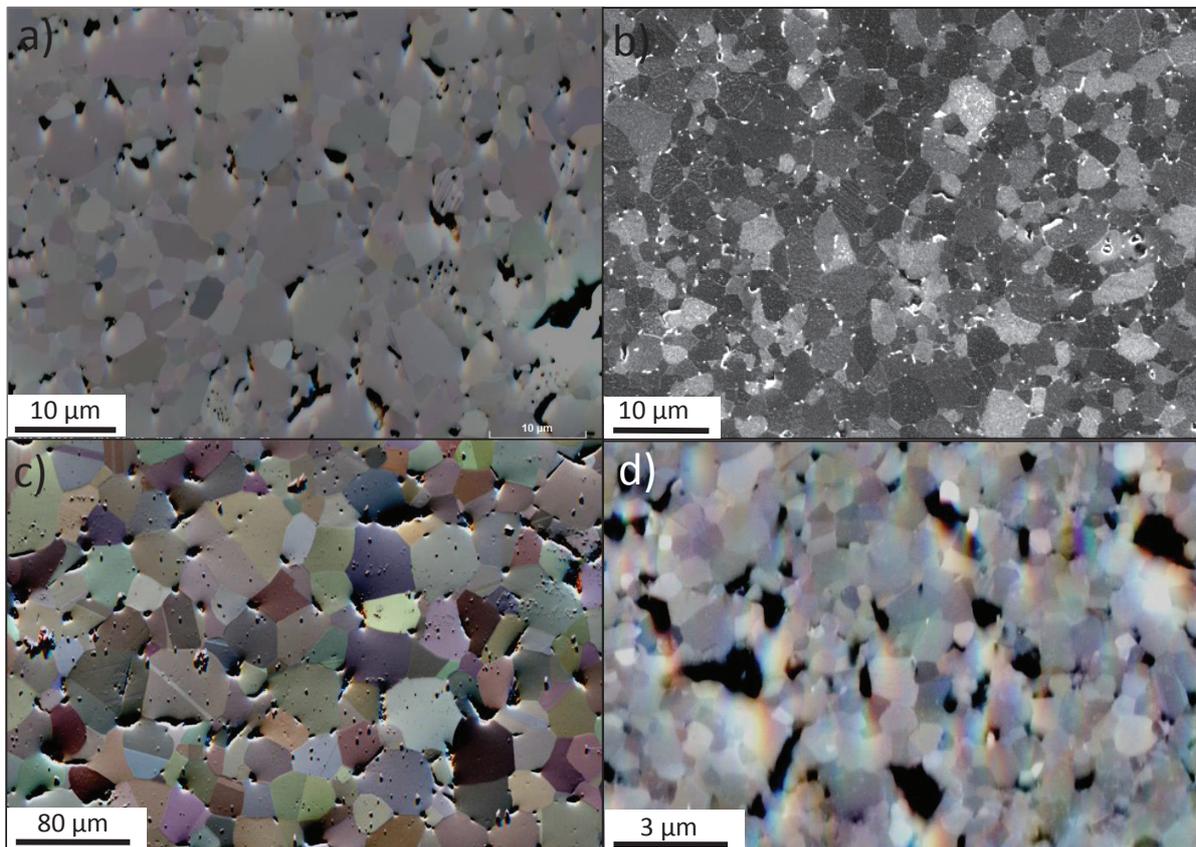


Figure II-5 : Micrographies MEB des produits B₄C utilisés : a) poudre HP frittée sous charge uniaxiale ; b) poudre HS frittée sous charge uniaxiale [170] ; c) poudre ERM frittée SPS ; d) poudre HD20 frittée SPS par le SPCTS de Limoges. Les densités sont toutes supérieures à 98%, les porosités apparentes sont essentiellement des arrachements résultant de la découpe et du polissage.

²³ Dont nous sommes très reconnaissants.

Les mesures de densités sur l’ensemble des pastilles frittées (sous charge uniaxiale ou par SPS) ont donné des densités relatives supérieures à 98%.

Les cartographies EBSD et les analyses de DRX effectuées par ailleurs ont montré que les matériaux ne sont pas texturés. Les modes de frittage ne semblent donc pas privilégier une orientation cristalline particulière, malgré la structure rhomboédrique.

II.2.3. Polissage

Le plus souvent, le frittage conduit à des pastilles cylindriques de diamètre 20 mm. Elles sont ensuite tronçonnées en disques minces (épaisseur de l’ordre de 500-700 μm) à l’aide d’une scie à disque diamanté. Comme dit précédemment, un état de surface excellent est requis, le but étant d’obtenir à minima un poli-miroir et des surfaces parallèles, requis pour les analyses MET et NRA. Le polissage est donc une étape cruciale dans la préparation des échantillons. Etant donné que le carbure de bore est un matériau « superdur », cette partie de la préparation est très chronophage.

La gamme de polissage utilisée pour les faces destinées aux implantations et observations (polisseuse automatique Struers Roto-Pol-31) est décrite dans le Tableau II-2.

	pré-polissage		polissage		finition	
Type plateau	diamant	diamant	drap (DP-plus)	drap (DP-plus)	feutre (DP- plan)	feutre (DP- plan)
Abrasif	40 μm	20 μm	9 μm	3 μm	1 μm	1/4 μm
Vitesse rotation plateau (tr/min)	150	150	150	150	150	150
Lubrifiant	eau	eau	DP - suspension - P (pâte diamantée)			
Force (N)	40	40	30	20	20	10
Temps (min)	40	40	60	60	60	60

Tableau II-2 : Gamme de polissage des pastilles de carbure de bore.

De plus, pour obtenir des faces parallèles et lisses (requis pour les analyses NRA en coïncidence, voir section II.4, les étapes de pré-polissage et de polissage (jusqu’à 9 μm) sont à renouveler sur l’autre face du disque de B_4C .

Le carbure de bore étant très dur, le polissage induit de fortes contraintes mécaniques dans le matériau, notamment dans la sub-surface (zone de Beilby²⁴ [177]), sur le parcours de l’hélium qui sera implanté. Pour corriger cet effet, nous avons mis au point une procédure de recuit. Un traitement de 3 heures à 1600°C (au-dessus de la température admise de transition fragile – ductile [3], [7]) sous vide permet de restaurer le matériau. Des micrographies MET sur des lames découpées au FIB (dont le principe sera décrit au paragraphe II.5.1), montrées en Figure II-6, nous ont permis de valider l’efficacité de cette étape.

²⁴ Zone écrouie qui contient une forte densité de défauts qui peuvent se trouver jusqu’à plusieurs micromètres sous la surface

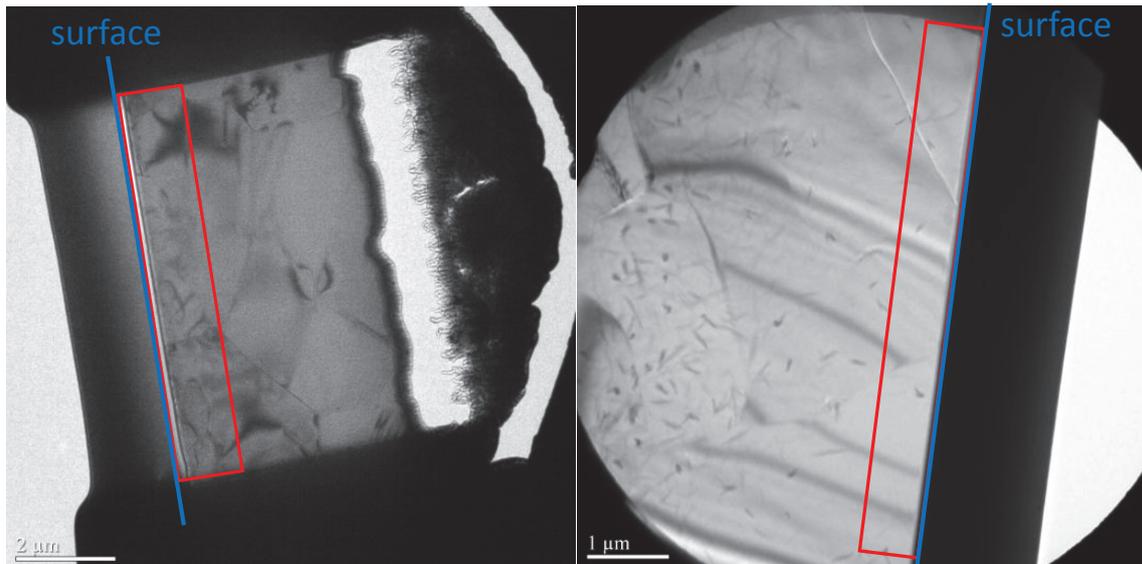


Figure II-6 : Micrographies MET de lames FIB de B₄C poli. Gauche : avant traitement thermique, présence de nombreux défauts dans les premiers 500 nm ; droite : après traitement thermique, sub-surface restaurée.

II.3. Description des plateformes d'implantation

Comme cela a été dit précédemment, nous avons choisi d'implanter du carbure de bore plutôt que de travailler sur un matériau irradié. Cela nous permet ainsi de contrôler les paramètres influant sur le comportement de l'hélium. L'ensemble des implantations et analyses par faisceau d'ions a eu lieu sur trois plateformes : JANNUS-Saclay, site cyclotron du CEMHTI-Orléans et AIFIRA-CENBG.

II.3.1. JANNUS Saclay [178]

JANNUS (pour Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le NUcléaire et la Simulation) est une plateforme d'accélérateurs de très hautes performances pour étudier les matériaux sous irradiation. Elle s'organise sous deux installations : l'une située à l'IPN à Orsay et l'autre au DMN/SRMP (Service de Recherches en Métallurgie Physique) du CEA de Saclay.

A JANNUS-Saclay, 3 accélérateurs : Japet, Epiméthée et Yvette (maintenant remplacé par Pandore) sont disponibles. Leurs faisceaux peuvent converger dans une chambre spécifique permettant l'irradiation en triple faisceau (chambre 3F), ce qui rend l'installation unique. Des analyses Raman in-situ peuvent de plus être effectuées dans la chambre 3F. La Figure II-7 et le Tableau II-3 présentent cette installation et les caractéristiques des différents accélérateurs.

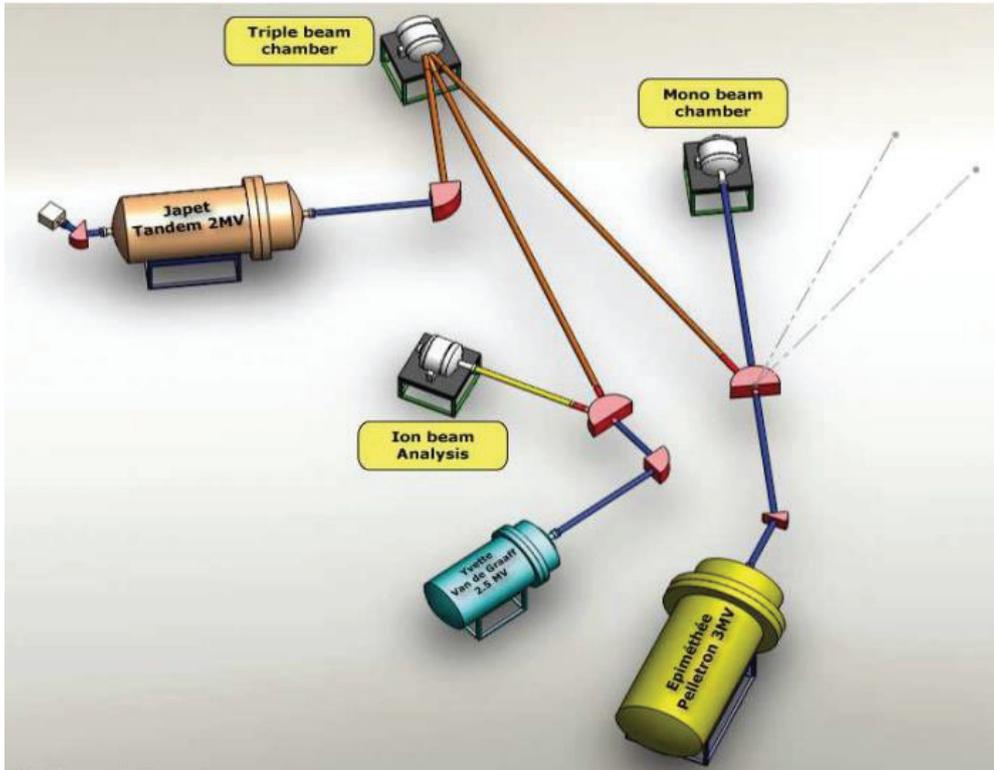


Figure II-7 : Schéma de la plateforme d'accélérateurs de JANNUS-Saclay.

Accélérateur	ions	Tension d'accélération	Energies des ions (selon charge)	Possibilité d'analyse
Epiméthée	H → Bi	3,0 MV	0,5 – 30 MeV	
Japet	H → Bi	2,0 MV	Tandem 2 MeV	
Yvette	H, ² H, ³ He, ⁴ He	2,5 MV	0,6 – 2,5 MeV	NRA ²⁵ – RBS ²⁶ – ERDA ²⁷ - PIXE ²⁸
Pandore (remplace Yvette)	H, ² H, ³ He, ⁴ He, C, Ar	2,5 MeV	0,3 – 2,5 MeV	NRA – RBS - PIXE

Tableau II-3 : Caractéristiques des accélérateurs de la plateforme JANNUS-Saclay.

Les irradiations/implantations dans la chambre 3F peuvent de plus être réalisées entre -180°C et 1200°C.

REMARQUE IMPORTANTE. Une non-conformité sur une sonde de flux (uniquement sur la chambre triple faisceau) installée le 27/01/2014 a été repérée le 23/09/16, qui induit une erreur sur les quantités d'ions implantées. Environ 57% de la dose demandée a été implantée pendant cette période. Les paramètres des implantations (paragraphe ci-dessous) tiennent compte du facteur de correction.

²⁵ Nuclear Reaction analysis

²⁶ Rutherford Backscattering Spectrometry

²⁷ Elastic Recoil Detection Analysis

²⁸ Proton-Induced X-ray Emission

II.3.2. Site cyclotron, CEMHTI Orléans

Le site Cyclotron du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température & Irradiation) à Orléans rassemble un cyclotron, un pelletron 3 MV (accélérateur de type Van-de-Graff, où la courroie est remplacée par une chaîne) et des accélérateurs de positons qui permettent d’étudier les effets de l’irradiation sur des matériaux, leur vieillissement et leurs défauts. Ils peuvent aussi servir à produire des isotopes émetteurs de positons utilisés pour l’imagerie par émission de positons (PET).

Dans ce travail, le cyclotron et le pelletron ont été utilisés :

- Le cyclotron permet d’accélérer des ions légers à de très hautes énergies qui sont données dans le Tableau II-4 suivant :

Ions	Energies	Intensité maximale sur cible
Protons	5 – 38 MeV	40 μ A
Deutons	5 – 25 MeV	40 μ A
Alphas	10 – 50 MeV	15 μ A

Tableau II-4 : Possibilités d’implantations du cyclotron du CEMHTI – Orléans.

C’est ce type d’instrument qu’a utilisé Stoto pour étudier l’hélium dans le carbure de bore [124], [125].

- Le pelletron permet d’implanter des ions légers (H^+ , D^+ , $^3He^+$ et $^4He^+$) jusqu’à des énergies de 3 MeV. Il permet aussi l’analyse d’échantillons par NRA, RBS, ERDA et PIXE.

II.3.3. AIFIRA CENBG

La plateforme AIFIRA (pour Applications Interdisciplinaires des Faisceaux d’Ions en Région Aquitaine, Figure II-8) est équipée d’un accélérateur électrostatique simple étage de type Singletron de 3,5 MV. Cet accélérateur distribue du faisceau sur 5 lignes d’analyse à différentes vocations pour étudier tous types de matériaux à l’aide des techniques PIXE, ERDA, RBS, PIGE, ERDA, NRA...



Figure II-8 : Plateforme AIFIRA, vue panoramique des 5 lignes de faisceaux distribuées par l’accélérateur Singletron et dissociées par l’aimant de commutation (au premier plan).

II.4. Analyse de l'hélium par NRA

Lorsque des particules incidentes sont accélérées sur un matériau, elles vont interagir avec les noyaux des atomes de la cible et leur cortège électronique. Au-delà des simples déplacements atomiques éventuels, ces interactions peuvent conduire à plusieurs schémas : diffusion des particules incidentes, excitation du noyau cible, émission de particules issues d'une éventuelle réaction nucléaire entre la particule incidente et le noyau cible. Le dernier cas permet de faire de l'analyse par réactions nucléaires, appelée NRA (pour Nuclear Reaction Analysis). La NRA a beaucoup été utilisée lors de ce travail de thèse, notamment grâce à l'étroite collaboration avec Thierry Sauvage et Hélène Lecoq du CEMHTI (CNRS Orléans).

II.4.1. Choix de la réaction nucléaire pour la NRA

Dans ce travail, nous avons mis en œuvre la réaction nucléaire ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ afin de décrire les profils d'hélium résultant des implantations puis des recuits en température. Dans le cas de la réaction ${}^3\text{He}$ avec ${}^2\text{H}$ de 800 keV, le noyau ${}^4\text{He}$ est émis (dans le centre de masse de la réaction) avec une énergie de 2,08 MeV et le proton avec une énergie de 17,08 MeV.

La mise en œuvre de cette réaction nécessite ici d'implanter préalablement de l'hélium-3 (isotope rare de l'hélium) dans le matériau. Ensuite, à l'aide d'un faisceau de deutons avec une énergie initiale bien définie (qui va diminuer à mesure de son parcours dans le matériau sous l'effet des ralentissements électroniques et nucléaires), nous sondons le matériau implanté. Si les produits de la réaction (ici, ${}^4\text{He}$) ont une énergie suffisante, ils s'échapperont du matériau, en ayant également perdu de l'énergie le long de leur parcours, et la fraction sortant dans l'angle solide de détection du détecteur situé en amont (dit à 180°) sera comptabilisée. Ces particules détectées à la sortie du matériau auront différentes énergies qui seront donc fonction de la profondeur à laquelle la réaction a eu lieu. Une analyse précise de la cinématique de la réaction (ralentissement des particules, calculs dans le repère du laboratoire, caractéristiques géométriques de l'installation...) permet enfin de convertir les distributions en énergie des ${}^4\text{He}$ en profils en profondeur de ${}^3\text{He}$ en y associant une résolution instrumentale en profondeur.

Le schéma illustrant le principe de détection des produits issus de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ est montré en Figure II-9.

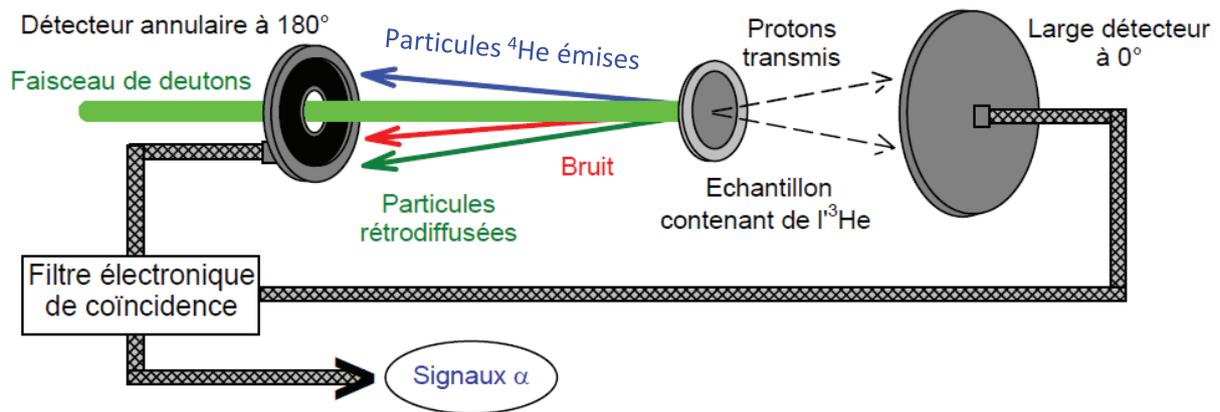


Figure II-9 : Schéma illustrant la détection de particules α en coïncidence avec celle des protons issus de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ [140], [179].

Dans cette méthode, le bruit de fond est très important : les ions hélium-4, produits de la réaction, sont détectés, mais également les deutons rétrodiffusés, les protons et toutes autres particules issus de réactions nucléaires parasites. Selon les particules que l'on veut détecter, il existe plusieurs techniques pour réduire ce bruit de fond :

- Si ce sont les protons qui sont analysés, il est possible de placer un écran de mylar devant le détecteur qui va stopper les deutons rétrodiffusés et les hélium-4. On filtre ainsi les particules de plus basse énergie, mais on dégrade fortement la résolution en énergie des protons (dispersion dans le mylar) : c'est cette méthode qui avait été mise en œuvre lors des analyses préliminaires effectuées lors du stage M2 ayant précédé la thèse²⁹.
- Si ce sont les hélium-4 qui sont analysés, il est possible de mettre en œuvre une détection en coïncidence. Le principe en est le suivant : seuls les protons, émis avec une énergie de l'ordre de 15 MeV, peuvent ressortir du matériau en transmission, après une traversée de plusieurs centaines de μm . Dès qu'un des deux détecteurs (positionnés à 178° ou à 0°) enregistre un évènement, une porte de coïncidence s'ouvre pendant 0.2 μs . Si un évènement est enregistré par le deuxième détecteur pendant cette durée de 0.2 μs alors cet évènement est codé par ADC du détecteur 178° et participe à la génération du spectre des alphas détectés en coïncidence avec les protons émis dans le cône d'acceptance [0 ; 14°] du détecteur 0°. Cette méthode de détection permet de diminuer le bruit de fond des spectres d'hélium-4 de plus de 4 ordres de grandeur sans réduire drastiquement le rendement de collection des hélium-4.

La résolution en profondeur est cruciale si on veut obtenir des profils précis. Elle dépend directement de la résolution en énergie du détecteur et de sa géométrie mais aussi de la distribution en énergie des particules collectées. Ici, l'hélium-4 présente des caractéristiques bien plus favorables que le proton : du fait de son ralentissement rapide dans le matériau, le rapport variation d'énergie sur variation de profondeur est élevé. C'est donc cette particule qui sera analysée.

²⁹ Analyses effectuées sur l'installation du LEEL (DRF) au CEA-Saclay. La résolution expérimentale n'étant pas suffisante, les résultats obtenus ne seront pas décrits dans ce travail. Ils ont néanmoins fait l'objet d'une publication [180].

II.4.2. Choix des énergies des deutons et de l'hélium-3

II.4.2.1. Choix de l'énergie des deutons et résolution en profondeur

En premier lieu, il faut choisir une profondeur approximative à laquelle l'hélium-3 sera implanté. Dans notre cas, il faut que l'hélium soit implanté au-delà de la sub-surface (premier μm) pour qu'il puisse diffuser suffisamment sans sortir du matériau trop rapidement et pour éviter les effets de bord. Par ailleurs, il ne faut pas l'implanter trop loin de la surface car la perte d'énergie de l'hélium-4 serait trop importante, générant une trop grande dispersion en énergie des hélium-4 émis, ce qui induirait une diminution de la résolution en profondeur. Ainsi, dans notre cas, **l'hélium doit être implanté à une profondeur comprise entre 1 et 2 μm de la surface.**

Ensuite, il faut déterminer l'énergie des deutons permettant d'analyser le matériau. Pour cela, il faut utiliser les courbes de sections efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ disponibles dans la littérature [181]. La section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ peut être définie comme la probabilité que la réaction ait lieu. Elle est exprimée en barn³⁰ et, dans le système de référence du laboratoire, dépend de l'énergie des deutons ainsi que de la configuration de l'expérience. Au CEMHTI et sur la plateforme AIFIRA, un détecteur annulaire disposé en face avant sous un angle proche de 180° , est utilisé pour détecter l'hélium-4. Voici donc, en Figure II-10, la fonction d'excitation de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$.

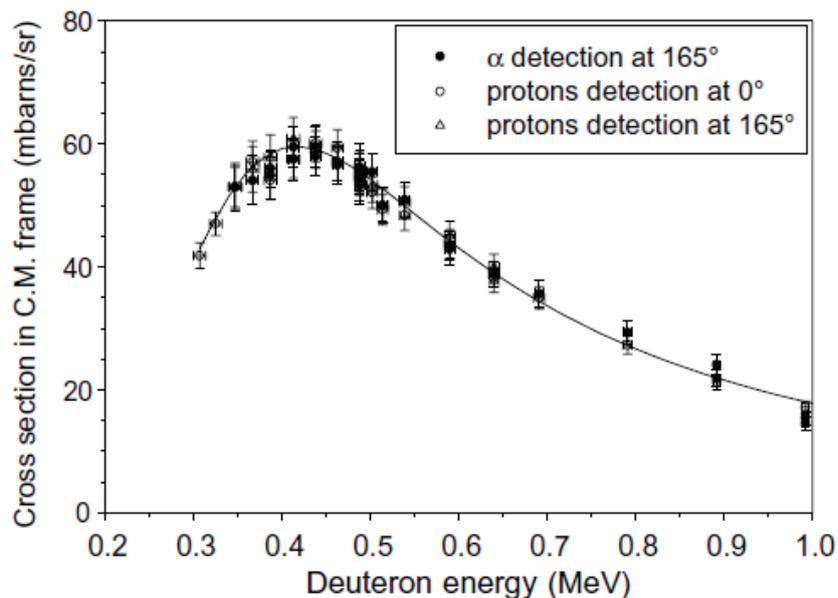


Figure II-10 : Courbe de section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ en fonction de l'énergie des deutons [140].

Pour obtenir le meilleur rendement, c'est-à-dire la probabilité maximale que la réaction nucléaire ait lieu, il faut choisir une énergie des deutons où la section efficace de la réaction soit maximale. Il faut par ailleurs que la section efficace varie peu dans la plage de distribution de l'hélium-3, afin de ne pas

³⁰ 1 barn = 10^{-24} cm²

trop distordre les profils à analyser. A l'aide de la courbe de la Figure II-10, nous avons choisi une **énergie des deutons de 800 keV**.

L'énergie des deutons étant choisie, leur ralentissement moyen (hors straggling) dans la cible peut être calculé par SRIM [182]. On peut alors en déduire la courbe de section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ en fonction de la profondeur dans du B_4C dense. Celle-ci est montrée sur la Figure II-11. La courbe de section efficace de la Figure II-10 n'étant pas complète pour les petites énergies, les résultats ont été extrapolés à 0.

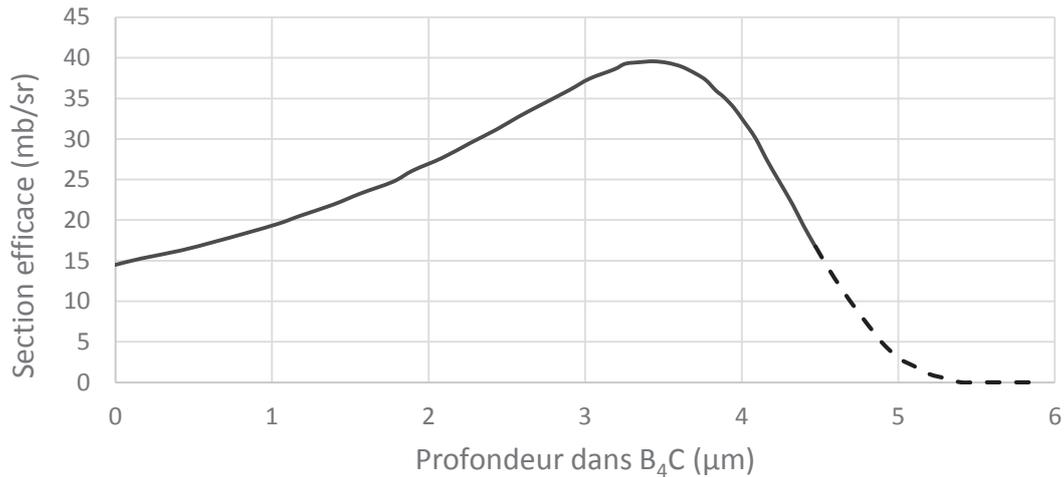


Figure II-11 : Section efficace de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ pour des deutons de 800 keV en fonction de la profondeur dans B_4C .

A partir de la Figure II-11, nous observons que si l'hélium est implanté entre 1 et 2 μm de la surface, la section efficace est monotone et varie peu, environ à $\pm 20\%$. De plus, si le profil d'hélium s'étale de 1 ou 2 μm , la section efficace reste élevée.

Maintenant que l'énergie des deutons a été choisie, nous pouvons déterminer la résolution en profondeur. Cette dernière peut être vue comme la plus petite différence de profondeur détectable entre deux événements. D'un point de vue statistique, elle peut donc être vue comme l'incertitude sur la profondeur de localisation d'un élément contenu dans la cible.

En analyse par faisceau d'ions et spécialement en NRA, Il s'agit donc d'estimer la plus petite différence d'énergie détectable entre deux particules détectées.

Pour augmenter la résolution en profondeur, et donc détecter de faibles différences en énergie, il est préférable d'utiliser des ions qui perdent des quantités d'énergie importantes le long de leur parcours. Le B_4C ayant un pouvoir d'arrêt plus important pour l'hélium-4 que pour les protons, nous avons choisi de détecter l'hélium-4 pour l'obtention des profils en énergie dans le cas de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$. De plus, comme cela a été vu paragraphe II.4.1, analyser l'hélium-4 permet de diminuer le bruit de fond.

La Figure II-12 montre l'évolution de deux courbes :

- Emission : il s'agit de l'énergie des ions hélium-4 émis vers l'avant (émission sous un angle de $177,8^\circ$, angle moyen du détecteur annulaire utilisé, dans le référentiel du laboratoire) en fonction de la profondeur à laquelle la réaction a eu lieu.
- Détection : il s'agit de l'énergie des ^4He à la sortie du matériau (détecteur annulaire à $177,8^\circ$) en fonction de la profondeur à laquelle la réaction a eu lieu.

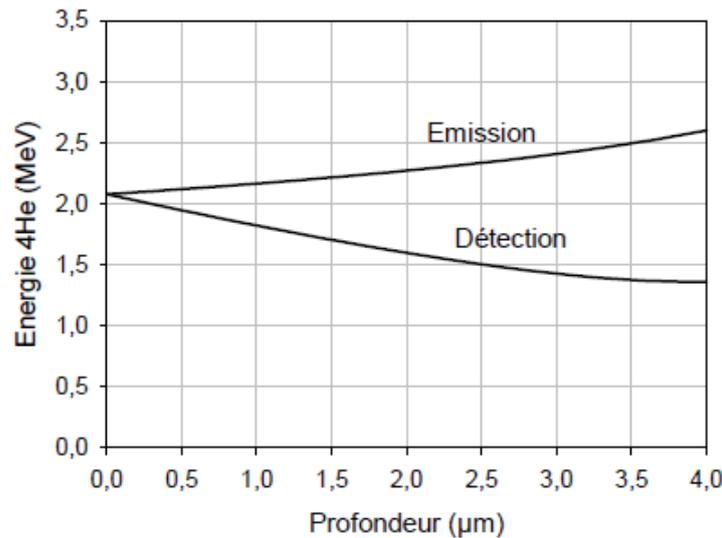


Figure II-12 : Energie de ^4He créé (émission) et détecté à l'avant du matériau (détection) en fonction de la profondeur dans du carbure de bore pour une énergie de deutons de 800 keV et un détecteur de 100 mm^2 à $177,8^\circ$ et à 104 mm de l'échantillon.

Nous remarquons que plus la réaction a lieu en profondeur, plus les ^4He ont une énergie élevée. Mais, comme la perte d'énergie de ces particules dans le carbure de bore est prépondérante par rapport à l'augmentation de l'énergie des ^4He émis, l'énergie des ^4He détectés à l'avant du matériau diminue avec la profondeur, ce jusqu'à environ 4 μm . Le facteur de conversion énergie – profondeur de cette réaction a donc pour origine les pertes d'énergie du deuton incident et de l'hélium-4 émis au cours de leur parcours dans le matériau. Il dépend de la profondeur à laquelle la réaction avec l'hélium-3 implanté a lieu. Ce facteur de conversion est dégradé par l'existence de dispersions en énergie des particules au cours de leur parcours (autrement appelées stragglings).

Aux considérations cinématiques s'ajoute la résolution du détecteur. Il faut tenir compte de sa sensibilité en énergie et de sa géométrie. C'est l'ensemble de ces termes qui permet d'effectuer la conversion énergie – profondeur et de déterminer une incertitude.

Pour quantifier la résolution en profondeur, le logiciel RESNRA a été développé en Visual Basic dans le cadre de la thèse de Guillaume Martin [136] et utilise les simulations obtenues par le logiciel SIMNRA 5.0 [183]. Le principe est précisément décrit dans [136], [137], [139].

Finalement, l'évolution de résolution en profondeur dans du B_4C de la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$, pour une énergie de deutons de 800 keV et la configuration effective de l'expérience, est donnée en Figure II-13.

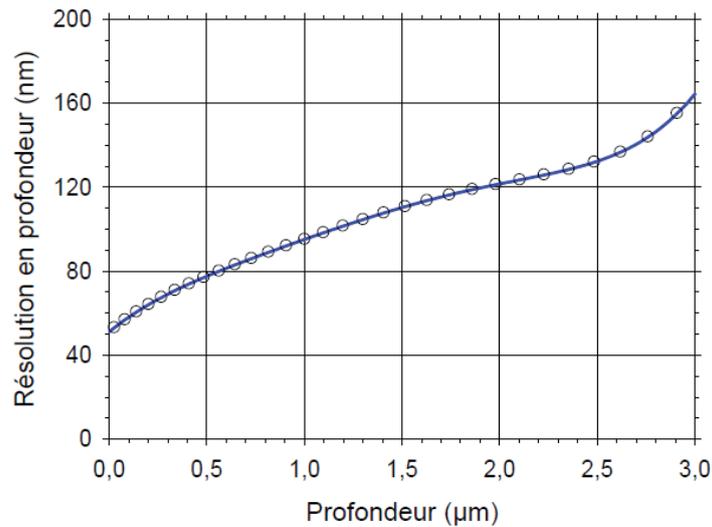


Figure II-13 : Résolution en profondeur dans du B₄C de la réaction ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ pour une énergie de deutons de 800 keV et un angle de 177,8°.

Ainsi, la description des profils ne pourra pas être plus fine que la résolution en profondeur donnée en Figure II-13. La résolution en surface est de l'ordre de 50 nm et de 100 nm à une profondeur de 1 µm.

Pour convertir les profils en énergie en profils en profondeur, il faut superposer le spectre simulé par SIMNRA avec le spectre expérimental puis déterminer, par itérations successives, la distribution en profondeur de la concentration en ${}^3\text{He}$ qui minimise la différence entre les spectres simulé et expérimental à l'aide du solveur de RESNRA.

Si l'hélium est implanté entre 1 et 2 µm de la surface, la résolution en profondeur sera comprise entre 90 et 120 nm : il s'agit donc de la meilleure résolution avec laquelle les profils pourront être décrits. Nous verrons par la suite qu'il s'agit d'une limitation forte dans le cas des profils initiaux, obtenus sans recuits.

II.4.2.2. Choix des paramètres d'implantation de l'hélium

Nous allons discuter du choix des différents paramètres :

- Energie des ${}^3\text{He}$: comme discuté précédemment, il a fallu déterminer une énergie d'implantation de l'hélium-3 pour qu'il soit implanté entre 1 et 2 µm. A l'aide des courbes de section efficace (Figure II-11) et de résolution en profondeur (Figure II-13), nous avons décidé d'implanter l'hélium-3 à 1,3 µm de profondeur avec un profil suffisamment large. Pour cela, une énergie de 1200 keV et une incidence de 60° ont été choisies pour l'implantation. La résolution en profondeur correspondante est alors de 100 nm (voir Figure II-14) pour une largeur à mi-hauteur du profil implanté de l'ordre de 170 nm.
- Fluence : différentes fluences ont été implantées : de 2×10^{15} at.cm⁻² (soit 1×10^{20} at.cm⁻³ au maximum du profil implanté) à $1,4 \times 10^{16}$ at.cm⁻² (soit 8×10^{20} at.cm⁻³ au maximum du profil implanté). Cela nous a permis d'étudier l'influence de la concentration d'hélium. Ainsi, une faible fluence (mais suffisante pour rester au-dessus du seuil de sensibilité de l'installation) permet d'éviter au maximum la formation d'amas qui inhiberaient la diffusion de l'hélium. Une forte fluence permet au contraire de favoriser la formation d'amas d'hélium et d'en observer

les conséquences sur la diffusion. La Figure II-14 montre les profils d'hélium calculés par SRIM associés aux courbes de sections efficaces et de résolution en profondeur.

- Température d'implantation : RT et 600°C pour étudier l'influence de la température d'implantation.

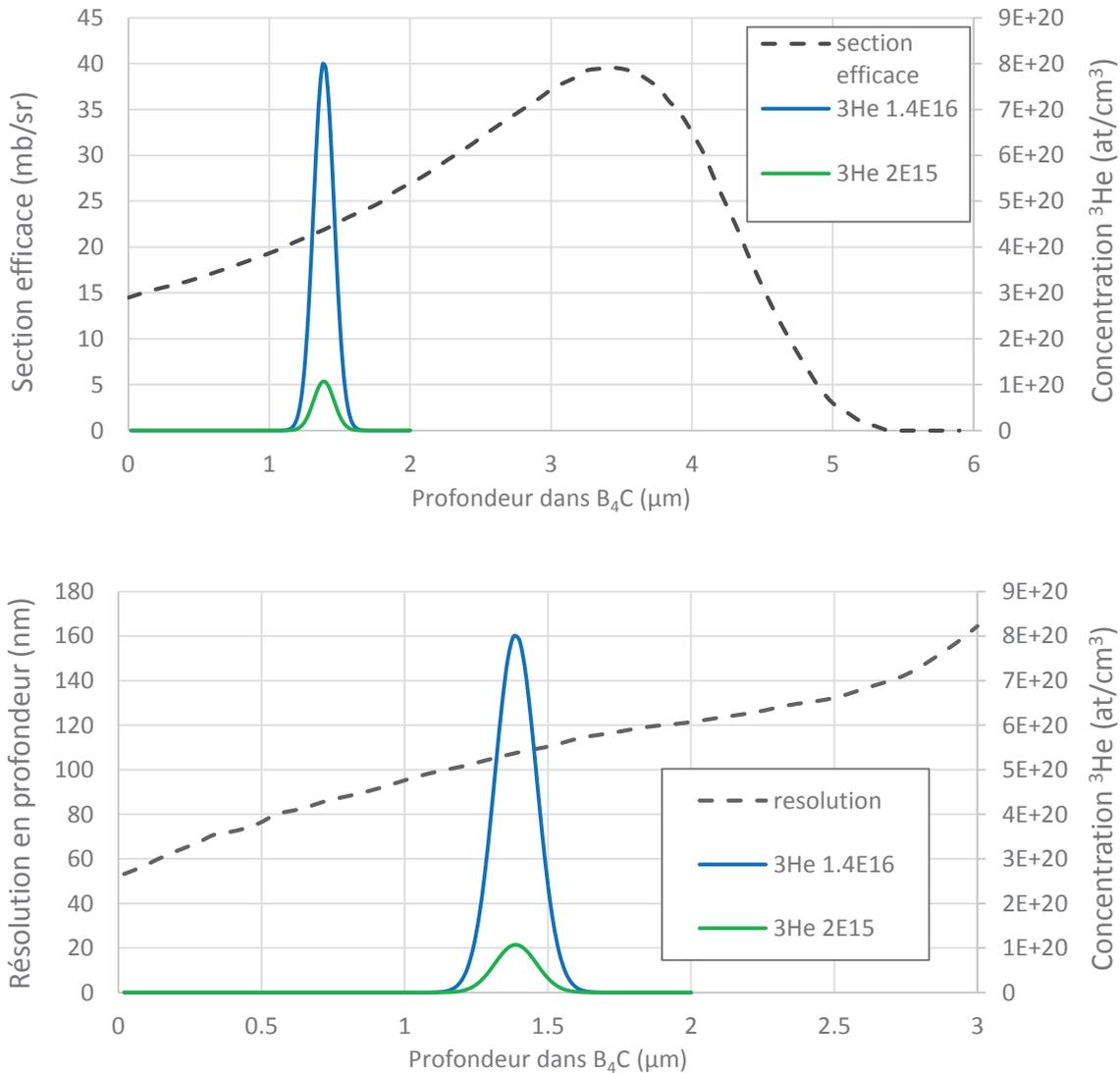


Figure II-14 : Profils d'implantations de ³He (1200 keV, incidence 60°) calculés par SRIM pour différentes fluences et superposés à :

En haut : la courbe de section efficace de la réaction ³He(²H,⁴He)¹H en fonction de la profondeur dans B₄C pour une énergie de deutons incidents de 800 keV et un angle moyen de détection de 177,8°

En bas : la résolution en profondeur pour la détection de ³He dans les mêmes conditions.

Suite aux implantations (effectuées entre la température ambiante et 800°C), des recuits ont été effectués entre 600 et 1000°C pendant des durées de 1h à 10h.

Les conditions d'implantation sont résumées dans le Tableau II-5 suivant.

Etudes NRA	Simple faisceau He
Ion implanté	$^3\text{He}^+$
Température d'implantation (°C)	25 - 600
Plateforme	CEMHTI
Implanteur	Pelletron
Poudres de B ₄ C	HP - HD20 - ERM
Fluence (at.cm ⁻²)	2×10^{15} – 4×10^{15} – 5×10^{15} - $1,5 \times 10^{16}$
Températures des recuits post-implantations (°C)	de 600 à 1000
Durées des recuits (h)	1 - 3 - 10
Incidence (°)	60
Energie (MeV) de ^3He	1,2

Tableau II-5 : Paramètres des implantations d'hélium-3 pour l'étude de l'hélium en NRA pour la réaction $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^4\text{H}$ avec des deutons de 800 keV.

II.4.3. Géométrie de l'installation DIADDHEM pour l'étude NRA avec un macro-faisceau

DIADDHEM (pour Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux) est l'outil d'analyse, notamment utilisé pour la NRA, du CEMHTI. Il est couplé au Pelletron décrit plus haut. Une description plus précise de l'installation est disponible dans [136], [179]. L'enceinte permet des analyses à différentes températures (de -160°C à 1400°C) à l'aide d'un four et d'un cryostat placés à l'arrière des échantillons.

Les conditions d'analyse retenues sont les suivantes :

- Température ambiante.
- Energie des deutons : 800 keV.
- Détecteur de ^4He : PIPS 100 mm², 14 keV de résolution en énergie, à 107,5 mm de l'échantillon, angle solide de 6,25 mSr, et angle moyen de 177,8°.
- Détecteur de ^1H : PIPS 1200 mm², 27 keV de résolution en énergie, à 66 mm de l'échantillon, angle solide de 0,27 Sr, angle axial de 0°.
- Taille du faisceau de deutons (environ 2 x 2 mm²), permettant d'analyser environ $5 \cdot 10^5$ grains (poudre HP), $2 \cdot 10^7$ grains (poudre HD20) et $5 \cdot 10^3$ grains (poudre ERM).
- L'épaisseur des échantillons a été choisie en fonction de l'énergie des protons émis par la réaction. En effet, il faut que l'épaisseur soit assez faible pour que les protons puissent sortir de l'échantillon. Finalement, une épaisseur comprise entre 300 et 500 μm a été choisie.

La Figure II-15 présente un exemple de profil d'hélium obtenu par NRA dans DIADDHEM avec RESNRA de B₄C implanté à température ambiante en hélium-3 à 1200 keV, 60° 2×10^{15} .cm⁻² non recuit superposé d'un profil d'hélium calculé par SRIM dans ces mêmes conditions.

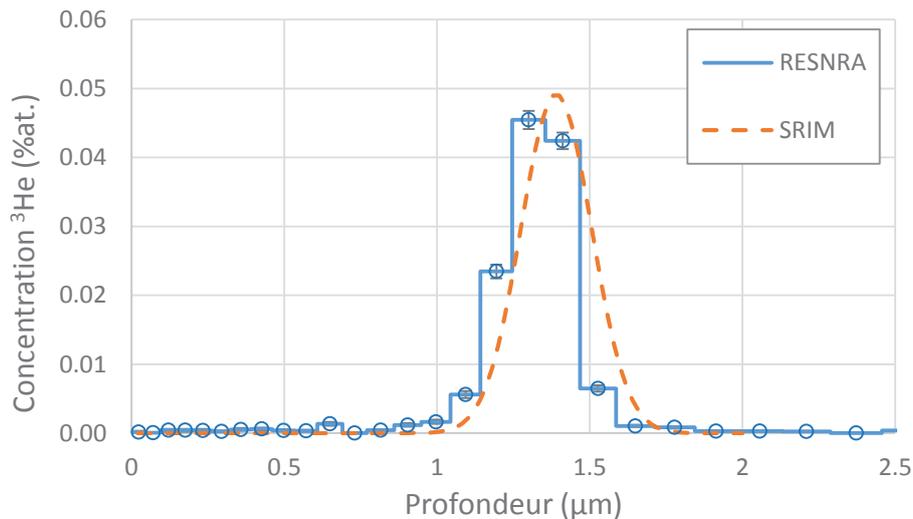


Figure II-15 : Implantation d'hélium-3 1200 keV, 60° d'incidence, fluence 2×10^{15} at.cm⁻² à température ambiante et non recuit dans du carbure de bore. Trait plein : profil d'hélium obtenu par RESNRA ; Tirets : profil calculé par SRIM dégradé avec une résolution en profondeur de 100 nm.

La largeur des créneaux correspond à la résolution en profondeur. Les barres d'erreur sur la concentration viennent de l'incertitude sur la charge d'analyse ainsi que des incertitudes de détermination des concentrations par RESNRA dans chaque couche analysée.

Pour comparer le profil SRIM avec le profil NRA, la largeur du profil SRIM a été augmentée de la résolution en profondeur de la technique NRA, soit 110 nm. Nous pouvons remarquer que les deux profils sont en bon accord, même si un décalage d'environ 50 nm entre les deux maximums persiste.

II.4.4. NRA avec un micro-faisceau sur la plateforme AIFIRA

Des expériences de μ -NRA ont eu lieu au CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan). La μ -NRA est similaire à la NRA décrite plus haut mais est effectuée avec un faisceau de taille sub-micrométrique (jusqu'à 700 nm de diamètre) et peut donner des informations complémentaires à la NRA comme celle effectuée au CEMHTI (où le faisceau fait 4 mm²).

II.4.4.1. Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés ici ont été préalablement analysés au CEMHTI : B₄C élaboré à partir de la poudre ERM (gros grains) implantés ³He à température ambiante, 1200 keV, incidence 60°, fluence 4×10^{15} at.cm⁻² puis recuits 700°C 1h. Les zones d'intérêt au microscope électronique à balayage telles que des gros grains.

Nous avons pour cela mis au point un protocole original, qui consiste à dessiner à l'aide du FIB des patterns en relief en tungstène qui seront facilement détectables sur l'installation AIFIRA en RBS (Rutherford Back-Scattering, contraste de numéro atomique) et en optique. Pour ce faire, nous avons utilisé le détecteur CBS du FIB (cf. chapitre II) pour observer les échantillons : ce mode permet de visualiser les grains grâce aux différences de contraste induites par leurs orientations différentes et donc localiser les joints de grains. On peut alors repérer des zones où il y a des gros grains (de l'ordre

de 40 μm de côté). Ensuite nous avons réalisé dans ces zones un pattern de tungstène d'une épaisseur de 150 nm (suffisant pour être observé à la binoculaire et en RBS) composé de 4 bandes de $50 \times 2 \mu\text{m}^2$, le tout formant un carré encadrant un grain. En tout, 5 carrés de tungstène sur chaque échantillon ont été réalisés puis repérés par des chiffres romains en tungstène également, comme le montre la micrographie MEB de la Figure II-16.

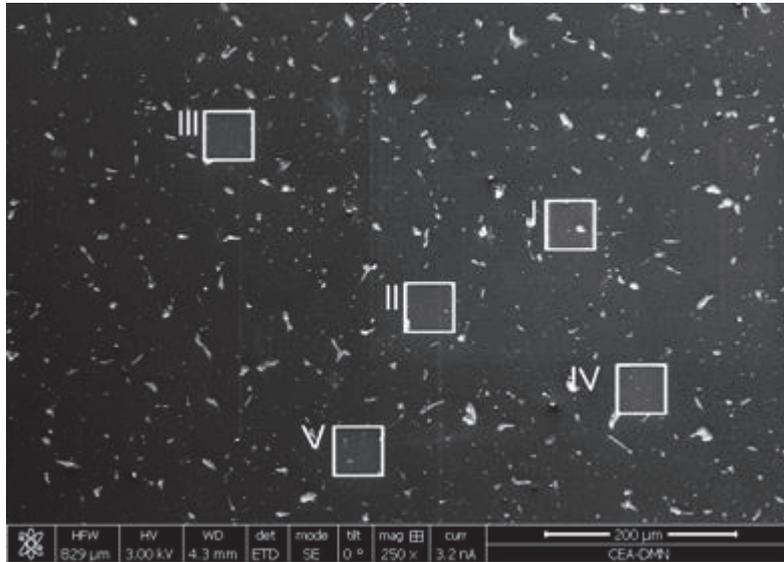


Figure II-16 : Image MEB au FIB des dépôts de tungstène de 50 μm de côté.

II.4.4.2. Paramètres de l'analyse NRA avec le micro-faisceau

Voici les paramètres choisis pour l'analyse NRA :

- Température ambiante (les recuits ayant eu lieu au préalable).
- Energie des deutons : 650 keV. Comparé aux 800 keV utilisés pour la NRA en macro-faisceau, cela va diminuer la profondeur d'implantation des deutons (4,5 μm pour 650 keV contre 6 μm pour 800 keV) et donc réduire la profondeur du maximum de la section efficace. La conséquence en est qu'il n'est plus possible de détecter correctement l'hélium au-delà d'une profondeur de 3 μm : ceci ne devrait pas trop perturber l'analyse des profils même élargis par la diffusion.
- Courant du faisceau de deutons : $\sim 170 \text{ pA}$, ce qui n'est pas trop élevé pour ne pas échauffer l'échantillon localement.
- Tout comme les analyses NRA avec un macro-faisceau, c'est l'énergie des hélium-4 qui est mesurée. La détection des protons permet de réaliser les analyses en coïncidence afin de diminuer le bruit de fond. Détecteur de ^4He : ORTEC 150 mm^2 , 1000 μm d'épaisseur à 29 mm de l'échantillon, angle moyen de détection 171° , angle solide 0,180 sr. Détecteur ^1H : CANBERRA 150 mm^2 , 1000 μm d'épaisseur à 6 mm de l'échantillon, angle solide 4,155 sr.
- Taille du faisceau : 2,7 μm de diamètre (vu la taille des grains, il n'est pas nécessaire d'utiliser un faisceau plus fin, d'intensité encore réduite, ce qui réduirait fortement les intensités mesurées).

Fenêtre de balayage : $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ avec 128×128 points (soit $0,64\ \mu\text{m}$ par pixel). La Figure II-17 présente une micrographie MEB d'un échantillon avec un schéma représentant le carré de tungstène ainsi que la fenêtre de balayage du faisceau. Il est important de noter que les données d'analyses (spectre en énergie des particules détectées) sont enregistrées pour chaque pixel : on peut donc a posteriori faire des cartographies des évènements.

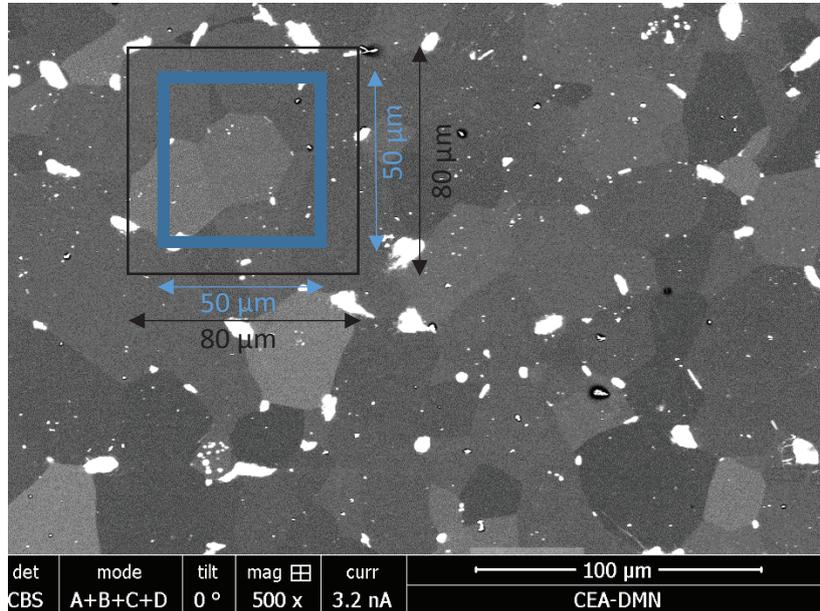


Figure II-17 : Image MEB au FIB de B_4C poudre ERM. En bleu, le repère du dépôt de tungstène. En noir la surface balayée par le faisceau de deutons utilisé pour l'analyse NRA en micro-faisceau.

Dans ces conditions et en utilisant du B_4C élaboré avec la poudre ERM gros grains, il devient possible de ne sonder que quelques grains (contre 5000 au CEMHTI sur cette même poudre). Les données étant enregistrées pour chaque pixel analysé, il est de plus possible de sélectionner a posteriori les zones sans joints de grains pour discriminer ces derniers et obtenir les évènements (détectations d'un proton ou d'un hélium) seulement intra-granulaires.

II.4.4.3. Extraction des données

Pendant l'analyse, lorsqu'un évènement a lieu, la position du faisceau est retenue. Grâce à ce système, il est possible de connaître la position (à la taille du faisceau près, soit $2,7\ \mu\text{m}$) du lieu où se produit la réaction nucléaire.

Ensuite, une fois les analyses réalisées, il faut sélectionner des aires précises où ont eu lieu les évènements. Par exemple, grâce à la micrographie MEB de la Figure II-17, nous connaissons la position exacte des joints de grains autour du dépôt de tungstène dans la zone de balayage. À l'aide du logiciel de post-traitement des données, il est alors possible de sélectionner ces zones qui nous intéressent telles que l'intérieur d'un ou plusieurs grains. Cette sélection d'aire est montrée sur la Figure II-18. Puis l'ensemble des spectres obtenus sur une zone donnée sont additionnés et les spectres résultants sont normalisés (à la somme du nombre d'évènements reçus pour chaque analyse) pour permettre leur comparaison.

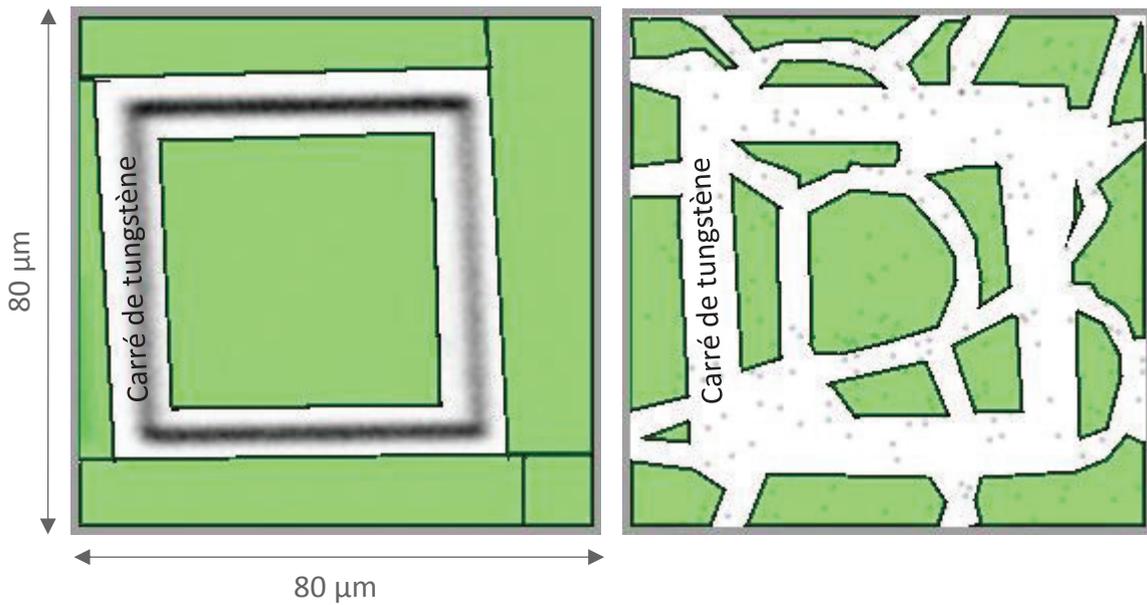


Figure II-18 : Sélection d'aires où ont eu lieu les réactions ${}^3\text{He}({}^2\text{H}, {}^4\text{He}){}^1\text{H}$ (sélectionnées en vert). A gauche : toute la zone de balayage sans le tungstène. A droite : toute la zone de balayage du faisceau de 2,7 µm de diamètre sans le tungstène ni les joints de grains. La largeur des bandes exclues correspond à la taille du microfaisceau.

La contrepartie à la sélection d'aires précises est une diminution importante (de l'ordre d'un facteur 2) de la statistique. Cependant, cela peut nous donner des informations intéressantes, notamment sur la présence de l'hélium entre la zone implantée et les joints de grains en s'abstrayant de la contribution des joints de grains.

II.4.4.4. Conversion canal/profondeur

La conversion canal en profondeur a été réalisée de façon linéaire : à l'aide d'un échantillon de silicium implanté en hélium-3 à 10 keV, nous obtenons le canal de la surface de l'échantillon. Ensuite, connaissant la profondeur des profils d'hélium dans nos échantillons grâce aux analyses préliminaires en NRA du CEMHTI, nous connaissons le canal du maximum du profil. Enfin, en supposant une diffusion linéaire de l'hélium, nous obtenons la loi linéaire pour convertir les canaux en profondeur. Un exemple du profil non recuit avec la sélection d'aire à l'intérieur des grains est montré sur la Figure II-19.

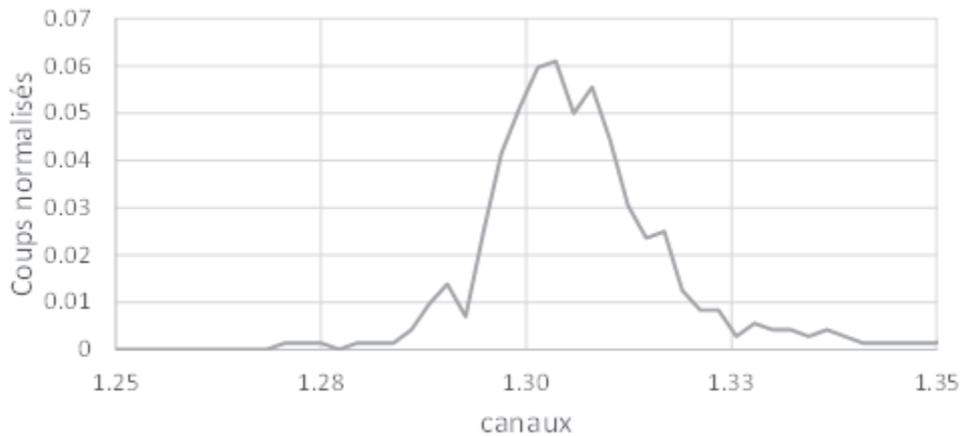


Figure II-19 : Profil d'hélium obtenu par NRA avec un micro-faisceau de B₄C implanté en hélium-3 à 1200 keV 60° à température ambiante non recuit.

Sur la Figure II-19, nous remarquons que le profil n'est pas parfaitement défini. Plusieurs raisons l'expliquent :

- Avec un courant si faible, les temps d'analyse nécessitent beaucoup de temps. Augmenter le courant aurait échauffé l'échantillon.
- Des problèmes liés à l'installation sont intervenus, ce qui a diminué les temps d'analyses.
- La sélection d'aires à l'intérieur des grains divise par 2 environ le nombre d'événements. (ici, 721 coups contre 1200 en prenant en compte les grains et les joints de grains).

II.5. Observation de l'hélium au MET

Le MET (Microscope Electronique en Transmission) a été la technique de caractérisation la plus utilisée dans ce travail. L'ensemble des observations a été réalisé au CEA/DMN/SRMA suite à une formation avec Sylvie Doriot (CEA/DMN/SRMA). La préparation des échantillons a été faite en utilisant le FIB (Focused Ion Beam), soit au CEA/DMN/SRMA (formation assurée par Benoit Arnal du CEA/DMN/SRMA), soit en prestation par David Troadec (IEMN - CNRS Lille).

II.5.1. Préparation des lames minces au FIB

Pour pouvoir observer l'hélium implanté dans le B₄C au MET, il faut obtenir une lame mince (échantillon d'épaisseur de l'ordre de 100 nm, requis pour les observations et homogène, pour d'éventuels dénombrements d'amas) contenant la partie implantée de l'échantillon. Pour du carbure de bore, non conducteur, le FIB paraît être la technique la plus simple et efficace pour ce faire parmi celles disponibles (tripode, Dimpler...). De plus, il permet de prélever le B₄C sur la tranche pour obtenir l'hélium implanté en coupe (Figure II-20) en évitant les opérations de découpe préalables.

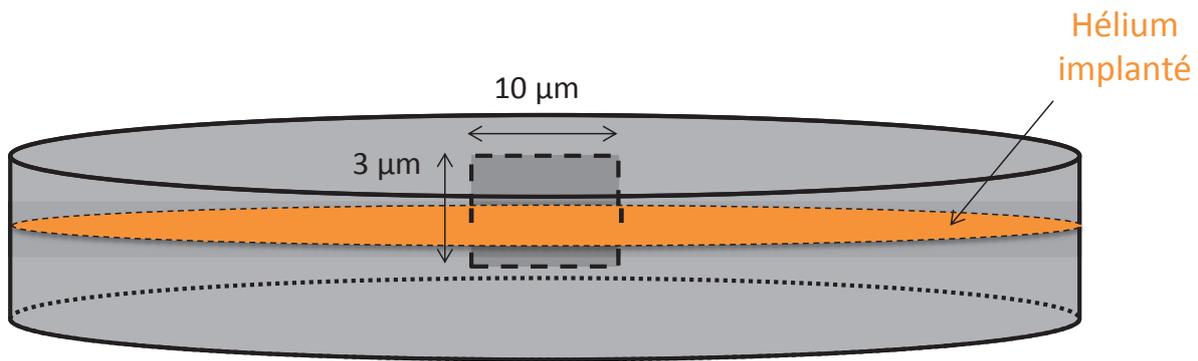


Figure II-20 : Schéma du principe de prélèvement de lame mince au FIB (échelle non respectée).

Le FIB est composé d'une source électronique (MEB) et d'une source ionique. Cette dernière utilise un faisceau d'ions gallium de quelques keV, ce qui lui permet de creuser la matière pour obtenir un « mur » de B_4C (parallélépipède d'environ $10 \times 5 \times 1 \mu m^3$). Ensuite, à l'aide d'un micromanipulateur (Figure II-21-a), le mur est prélevé et collé par un dépôt de platine sur un support en cuivre (Figure II-21-b). A nouveau, le faisceau d'ions gallium est utilisé pour amincir les flancs du mur afin d'obtenir in-fine une lame mince, épaisse d'environ 100 nm et de surface observable de l'ordre de $5 \times 10 \mu m^2$ (Figure II-21-c).

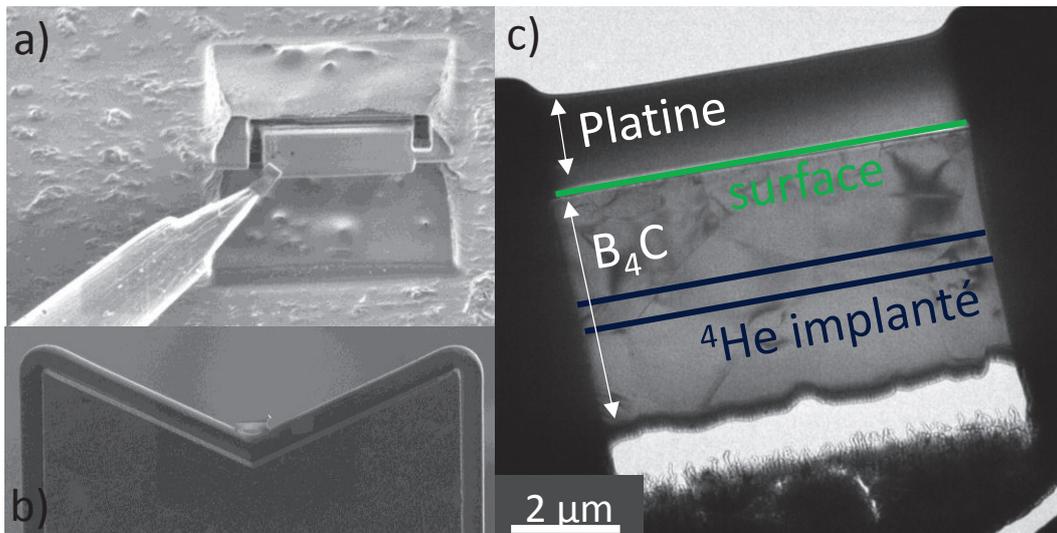


Figure II-21 : a) micrographie MEB de prélèvement d'un mur de B_4C à l'aide du micromanipulateur ; b) Micrographie MEB du mur de B_4C collé sur un support en cuivre (localisé au creux du 'M') ; c) Micrographie MET d'une lame FIB de B_4C , ici implanté en 4He .

L'épaisseur finale est mesurée au MEB et est estimée entre 80 et 160 nm selon les lames, avec une incertitude de ± 30 nm. Cette incertitude provient de la résolution du MEB : nous n'avons pas effectué d'autre mesure des épaisseurs des lames minces.

L'utilisation du FIB étant délicate, il est impossible d'obtenir des lames minces dans des courts délais. Ainsi, pour chaque échantillon, 2 lames minces sont prélevées au mieux : un échantillonnage aussi

faible limite forcément la représentativité des observations (joints de grains, panel d'orientations des grains observables...).

II.5.2. Observations MET

Une fois la lame mince obtenue, il est possible d'observer les échantillons au MET. Les observations MET ont été effectuées au SRMA/LA2M sur deux microscopes différents :

- JEOL 2010 FEG, 200 kV (tilt X et tilt Y limités à $\sim 10^\circ$; haute résolution possible).
- JEOL 2100, 200 kV (tilt X et tilt Y jusqu'à $\sim 35^\circ$).

L'ensemble des observations MET a été effectué en microscopie conventionnelle en champ clair. En faisant varier la focalisation, les franges de Fresnel [184] apparaissent autour des bulles d'hélium :

- Sur-focalisation : les bulles sont noires entourées de franges blanches.
- Sous-focalisation : les bulles sont blanches entourées de franges noires.

Si des bulles plates sont visibles (comme cela a été observé dans la bibliographie [90], [91], [110]–[114], [116], [117]), il est peut être possible de déterminer les plans dans lesquels elles sont contenues (dans la mesure où les grains peuvent être correctement orientés). Pour cela, il faut passer en mode diffraction et mesurer la longueur entre les spots de diffraction selon la direction perpendiculaire aux bulles (si les bulles sont bien perpendiculaires à la surface de la lame mince. Ensuite, à l'aide d'abaques, il est possible de connaître la direction de ces bulles plates. La Figure III-9 montre un cliché de diffraction associée à une micrographie MET où des bulles plates sont visibles.

II.5.3. Paramètres des implantations pour l'étude de l'hélium au MET

Pour l'étude de l'hélium en microscopie électronique en transmission, plusieurs types d'implantations ont été réalisés selon le type d'endommagement que l'on veut simuler. Il s'agit de :

- Implantations d'**hélium en simple faisceau** à basse énergie.
- Implantations d'**hélium en simple faisceau** à haute énergie (cyclotron).
- Implantations d'**hélium et d'or en double faisceau**. L'implantation d'ions Au permet d'ajouter du dommage balistique lors de l'implantation d'hélium.

Nous reviendrons plus tard sur l'intérêt de ces implantations.

NB : les fluences données par la suite tiennent compte de la non-conformité détectée à JANNUS et sont données avec une erreur de $\pm 25\%$.

II.5.3.1. Implantations simple faisceau d'hélium à basses et moyennes énergies

Deux sortes d'implantations d'hélium à moyennes énergies ont eu lieu : mono-énergie et multi-énergies. Cette dernière n'a été utilisée qu'une seule fois pour une raison donnée ci-dessous.

Implantations multi-énergies :

Les premiers échantillons de B_4C étudiés ont été implantés en hélium simple faisceau à plusieurs énergies : 2,8 – 2,9 – 3,0 MeV. Cela a été réalisé dans le but d'obtenir un profil d'hélium plus large.

Voici dans le Tableau II-6 les conditions d’implantations et en Figure II-22 les courbes SRIM correspondantes :

Implantations d’hélium en simple faisceau à moyennes énergies	
Ion	$^4\text{He}^+$
Température (°C)	500
Plateforme	JANNUS
Implanteur	Epiméthée
Poudre de B_4C	Eagle-Picher
Incidence (°)	15
Dégradeur / fenêtre	6 μm d’aluminium
Energie (MeV)	2,8 - 2,9 - 3,0
Fluence (at.cm^{-2})	$8,55 \times 10^{15}$ / énergie
Température de recuit (°C)	de 700 à 1500
Durée de recuit (h)	1 & 10

Tableau II-6 : Paramètres de l’implantation d’hélium en simple faisceau à moyennes énergies.

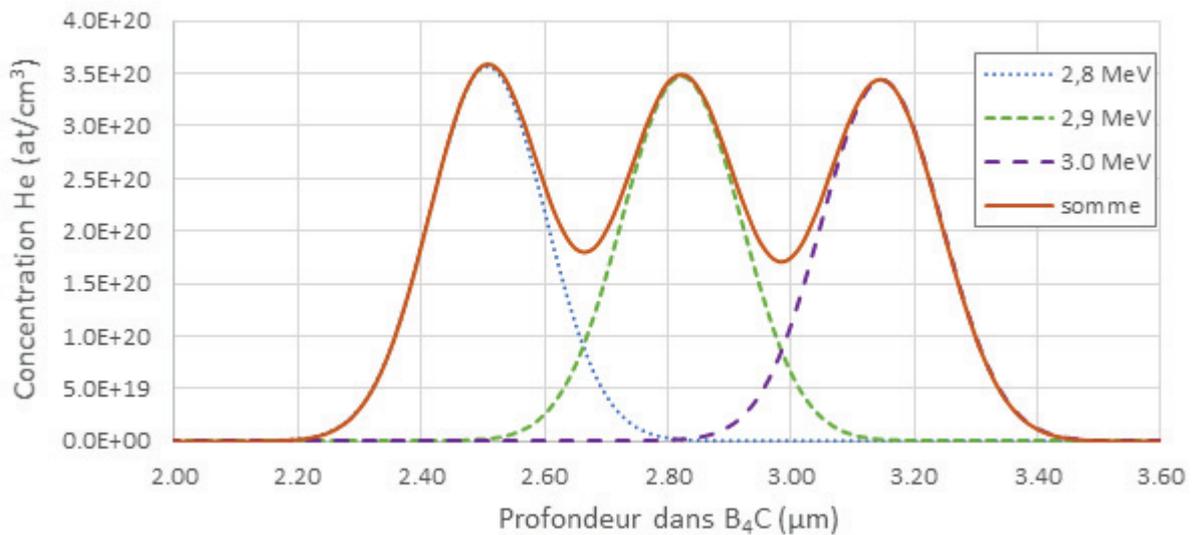


Figure II-22 : Profils d’implantations d’hélium-4 (2,8 – 2,9 – 3,0 MeV ; $8,55 \times 10^{15}$ at.cm^{-2}) dans du B_4C , avec 6 μm d’aluminium devant l’échantillon, calculés par SRIM.

Les implantations ont été réalisées à 500°C sur des échantillons élaborés à partir de la poudre Eagle-Picher. Les implantations ont été effectuées par énergies décroissantes pour éviter toute perturbation d’une région implantée par une sur-implantation. Cependant, chaque irradiation durant environ 90 min, un recuit non négligeable peut advenir sur les premières implantations. Comme le montre la Figure II-22, la largeur à mi-hauteur d’un profil est d’environ 220 nm. Le profil global (somme des trois profils) se situe à des profondeurs entre 2,4 et 3,3 μm . De nombreuses températures et durées de recuit ont été ensuite réalisées, comprises entre 500 et 1500°C et de 1 à 10 heures.

Cependant, le profil global n’est pas bien défini et les 3 profils d’hélium sont trop distincts. C’est pourquoi une seule implantation de ce type a été réalisée. Par la suite, nous avons choisi les implantations mono-énergétiques.

Implantations mono-énergie :

Voici dans le Tableau II-7 et la Figure II-23 les conditions d’implantations et les courbes SRIM correspondantes :

Implantations d’hélium en simple faisceau à basse énergie	
Ion	⁴ He+
Température (°C)	25 - 500 - 800
Plateforme	JANNUS
Implanteur	Epiméthée
Poudre de B ₄ C	HP – HD20 - ERM
Incidence (°)	15
Dégradeur / fenêtre	
Energie (MeV)	0,5
Fluence (at.cm ⁻²)	8,55x10 ¹⁵
Température de recuit (°C)	700 & 1100
Durée de recuit (h)	1 & 10

Tableau II-7 : Paramètres de l’implantation d’hélium en simple faisceau à basse énergie.

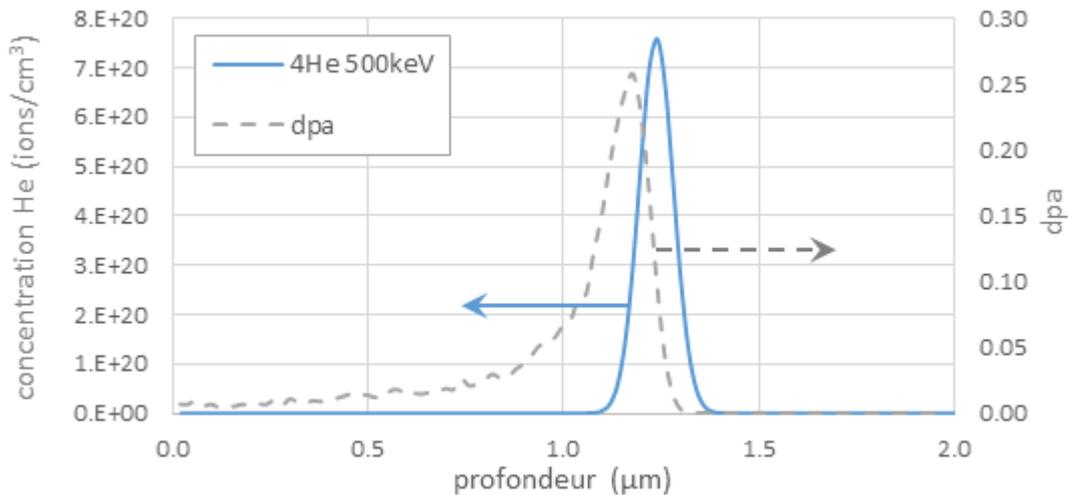


Figure II-23 : Profil d’implantation d’hélium-4, 500 keV 8,55x10¹⁵ at.cm⁻² dans du B₄C calculé par SRIM et courbe des dpa créés par l’implantation sur le bore et le carbone.

Ainsi dans ces conditions :

- L’hélium s’implante à environ 1,2 µm de la surface avec une concentration maximale de 8x10²⁰ at.cm⁻³. La profondeur a été choisie de telle manière que l’hélium ne soit pas implanté dans la sub-surface, ni trop profondément pour que la fabrication des lames FIB ne soit pas

trop compliquée. La fluence a été choisie de façon à avoir une concentration d’hélium supérieure au seuil de coalescence des bulles.

- Les implantations ont eu lieu à différentes températures pour étudier l’effet de la température d’implantation. A titre indicatif, les implantations ont duré environ 3h et il n’y a pas d’échauffement significatif sous le faisceau.
- Du B₄C, élaboré à partir de 3 types de poudres, a été utilisé pour étudier l’influence de la microstructure.
- Le B₄C subit jusqu’à 0,25 dpa au niveau du profil d’hélium.

Le Tableau II-8 compare les caractéristiques du profil d’hélium-4 implanté à 500 keV (15°) pour les observations MET et le profil d’hélium-3 implanté à 1200 keV (60°) utilisé pour les analyses NRA :

Ion	Installation	Energie (MeV)	Incidence (°)	Profondeur (µm)	Largeur à mi-hauteur (nm)
³ He	CEMHTI	1,2	60	1,35	170
⁴ He	JANNUS	0,5	15	1,22	100

Tableau II-8 : Comparaison des paramètres d’implantations simple faisceau d’hélium au CEMHTI et à JANNUS et leurs conséquences sur les profils d’implantation (calculés par SRIM).

Nous pouvons remarquer que le profil implanté à 500 keV, du fait de son énergie et de son incidence plus faibles, est 1,7 fois moins large que celui implanté à 1200 keV 60°. Même si la concentration maximale d’hélium est similaire (environ 8×10^{20} at.cm⁻³), cela peut avoir des répercussions sur la densité volumique de défauts créés par l’implantation.

II.5.3.2. Implantations simple faisceau d’hélium à haute énergie

Les implantations précédentes donnent des profils implantés sur une épaisseur inférieure à la taille de grains pour les matériaux à gros grains (30 – 50 µm) et à taille de grains moyenne (~ 5 µm). Leur représentativité peut ainsi être questionnée : distribution des amas d’hélium, diffusion vers les joints de grains, distribution du dommage d’irradiation... Nous avons donc voulu implanter de l’hélium sur des épaisseurs correspondant à plusieurs grains afin de se rapprocher des conditions observées en réacteur. Ceci est possible en utilisant un faisceau d’hélium d’énergie très élevée disponible auprès d’un cyclotron. C’est d’ailleurs ce qu’a utilisé Stoto pour sa thèse [124]. Les conditions d’implantations au cyclotron du CEMHTI sont données dans le Tableau II-9 et les calculs SRIM correspondants sont présentés sur la Figure II-24.

Implantations d'hélium en simple faisceau à haute énergie	
Ion	${}^4\text{He}^{2+}$
Température (°C)	500 & 800
Plateforme	CEMHTI
Implanteur	Cyclotron
Poudre de B_4C	HP
Incidence (°)	0
Dégradeur / fenêtre	25 μm d'Havar ³¹
Energie (MeV)	24,4
Fluence ($\text{at}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$5,65 \times 10^{17}$ à 500°C et $6,16 \times 10^{17}$ à 800°C
Température de recuit (°C)	800 & 1100
Durée de recuit (h)	1

Tableau II-9 : Paramètres de l'implantation d'hélium en simple faisceau à haute énergie.

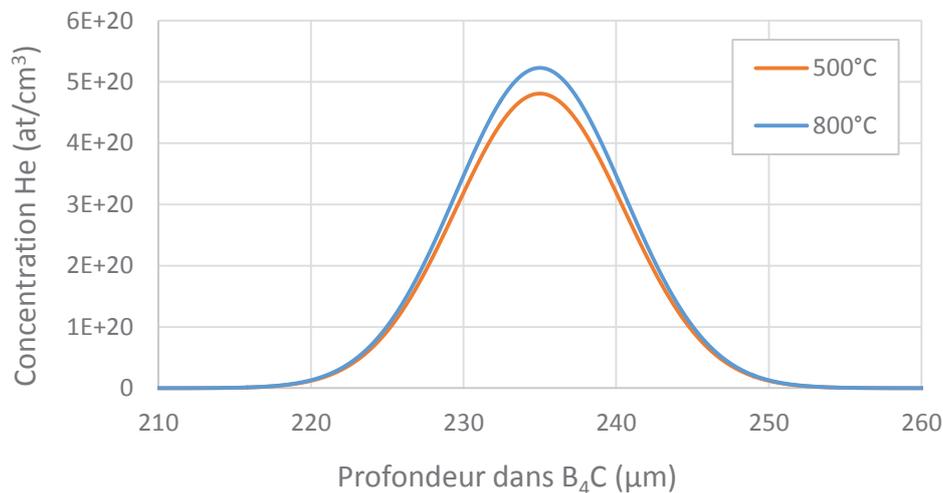


Figure II-24 : Profil d'implantation d'hélium, 24,4 MeV à 500°C ($5,65 \cdot 10^{17}/\text{cm}^2$) et à 800°C ($6,16 \cdot 10^{17}/\text{cm}^2$) dans du B_4C calculé par SRIM.

Les implantations ont été réalisées à 500°C et 800°C. Le faisceau fortement énergétique porte l'échantillon à environ 300°C. Ensuite, un four a permis de réguler la température à 500 et 800°C. Les implantations ont duré plusieurs heures donc un recuit dynamique a eu lieu pendant l'irradiation.

Le straggling en énergie des particules alphas impactant l'échantillon est de 450 keV, ce qui contribue significativement à l'élargissement du profil. Ce dernier se trouve finalement à une profondeur de 235 μm avec une largeur à mi-hauteur de 13 μm . L'hélium est donc correctement implanté sur plusieurs grains (poudre HP).

A une telle profondeur d'implantation, le prélèvement de lames FIB nécessite quelques étapes préliminaires supplémentaires :

³¹ Alliage de cobalt couramment utilisé comme fenêtre sur les accélérateurs.

- Découpe de l’échantillon (quartiers de 3 mm de côté prélevés dans un disque de 10 mm de diamètre).
- Recuits éventuels.
- Polissage sur la tranche de ces quartiers.
- Extraction au FIB de la lame mince à 235 µm de profondeur. Il faut noter qu’il s’agit de la profondeur estimée par SRIM, avec les incertitudes associées : la lame mince est prélevée perpendiculairement à la bande implantée pour maximiser les chances qu’elle y soit effectivement localisée.

II.5.3.3. Implantation double faisceau d’or et d’hélium

En réacteur à spectre neutronique rapide, le carbure de bore subit un fort bombardement neutronique. S’agissant d’un matériau constitué d’éléments légers, ce bombardement va induire de nombreux déplacements atomiques. De ce fait, les études réalisées sur le comportement de l’hélium dans le matériau irradié en réacteur portent en réalité sur l’étude de l’hélium dans un matériau fortement endommagé. Pour étudier l’influence de cet endommagement, qui n’est pas connue, nous avons choisi d’implanter de l’or en plus de l’hélium, que ce soit de façon simultanée ou séquentielle. L’or, ici de moyenne énergie, a été choisi car une fraction notable de son ralentissement dans le matériau provient de chocs directs avec les atomes du matériau, que l’on va considérer comme similaires à la diffusion des neutrons rapides. Le Tableau II-10 donne les conditions d’implantations et la Figure II-25 montrent les profils SRIM associés à une micrographie MET.

NB : Il a été remarqué par Gosset et al. [106], [107] que l’évaluation de la profondeur d’implantation par SRIM lorsqu’il s’agit d’implantations d’ions lourds dans une matrice légère est significativement erronée. Une analyse SIMS a en conséquence été réalisée par le laboratoire LCU (DEC, CEA Cadarache) pour localiser précisément les ions or implantés. La Figure II-25 (profondeur d’implantation et dommage induit par l’or) tient compte de cette correction.

Implantations double faisceau d’or et d’hélium		
Ion	⁴ He ⁺	Au ⁵⁺
Température (°C)	25 – 500 - 800	
Plateforme	JANNUS	
Implanteur	Epiméthée	Japet
Poudre de B ₄ C	HP	
Incidence (°)	+15	-15
Dégradeur / fenêtre	--	--
Energie (MeV)	0,5	10
Fluence (at.cm ⁻²)	8,55x10 ¹⁵	1,14x10 ¹⁵
Température de recuit (°C)	700 - 1100	
Durée de recuit (h)	1 - 10	

Tableau II-10 : Paramètres des implantations d’or et d’hélium en double faisceau.

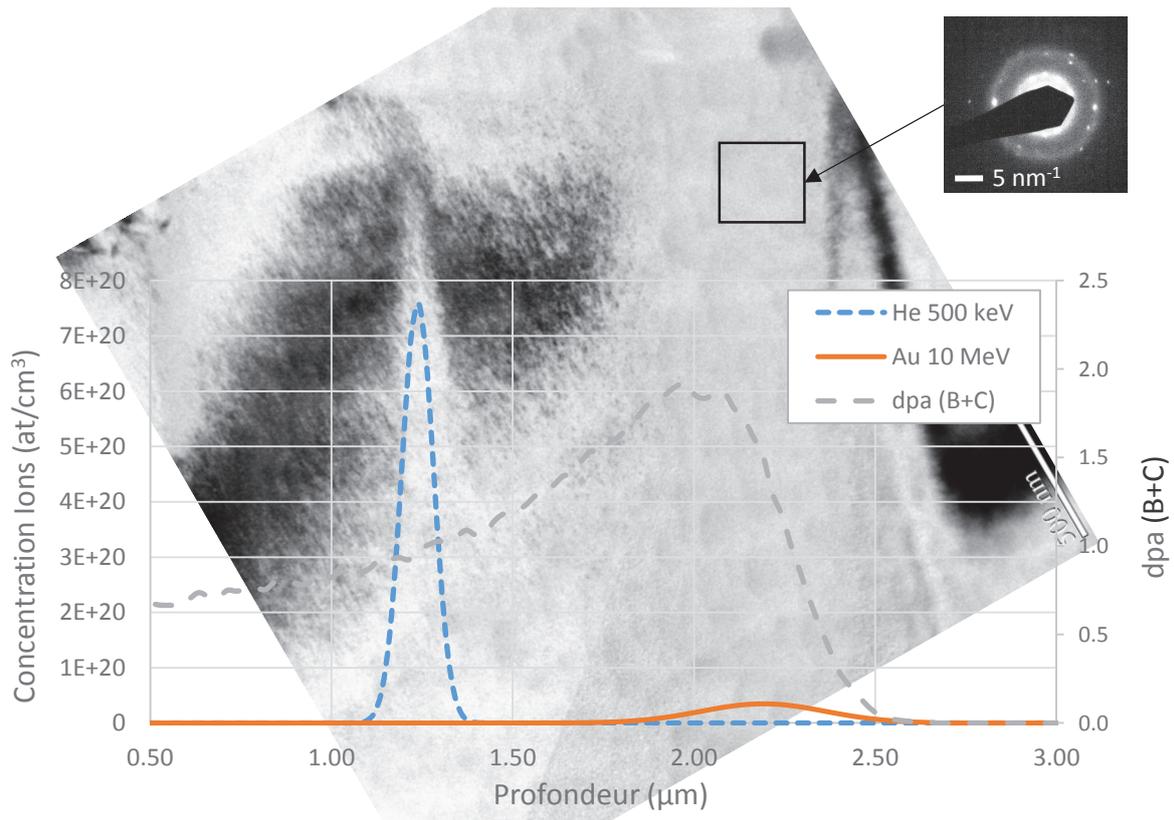


Figure II-25 : Double implantation dans B_4C : 4He 500 keV $8,55 \times 10^{15} \cdot cm^{-2}$ (profil calculé par SRIM) + Au 10 MeV $1,14 \times 10^{15} \cdot cm^{-2}$ (profil et dommage SRIM corrigés suite aux analyses SIMS). Superposition avec une micrographie MET de B_4C implanté dans les mêmes conditions à température ambiante et non recuit.

Ainsi dans ces conditions :

- L'or s'implante au-delà de l'hélium. La fluence de l'or a été choisie suite aux études de Gosset et al. [48], [106], [107] et de Victor et al. [48], [106] de façon à ce que le profil d'hélium soit situé dans une zone endommagée d'environ 1 dpa (soit environ 4 fois plus de dpa que ceux créés par l'implantation d'hélium seul). La fluence de l'hélium est la même que celle des implantations simple faisceau d'hélium. Nous visons ainsi un ratio $dpa/[He]$ d'environ 170, ce qui est proche du ratio estimé en réacteur dans le B_4C d'environ 230 (cf. Annexe B).
- Les implantations/irradiations ont eu lieu à différentes températures pour étudier l'influence de la température d'implantation. Cela permet aussi de se rapprocher encore plus des conditions de réacteur.
- Les implantations d'or ont eu lieu soit simultanément avec l'hélium, soit de façon séquentielle. Dans le deuxième cas, le temps de la double implantation est doublé (environ 6 heures). Si l'implantation a lieu en température, ceci est à prendre en compte.

La Figure II-25, qui compare le calcul SRIM (avec la profondeur du profil d'or corrigée grâce au SIMS) avec une observation MET, est très intéressante car elle permet de valider et le calcul SRIM, et le SIMS. En effet, les défauts engendrés par l'implantation d'hélium sont visibles (contour d'extinction dévié) exactement où SRIM l'a calculé. De même, une bande partiellement amorphe (validée par une image en diffraction) est observable à l'endroit où le SIMS place l'or. Elle est doublement intéressante car elle

montre que l'implantation d'hélium crée également du dommage, bien que sans commune mesure avec l'or.

II.6. Désorption thermo-programmée

La désorption thermo-programmée (TDS ou TPD en Anglais) a été utilisée à la fin de ce travail pour déterminer le relâchement d'hélium en fonction de la température et aussi pour essayer de compléter les études de diffusion réalisées en NRA. Cette technique consiste à chauffer sous ultra-vide un échantillon contenant des gaz et de les détecter à l'aide d'un spectromètre de masse.

Cette étude a été réalisée au CENBG (CNRS Bordeaux-Gradignan) sur l'installation PIAGARA [160], [185] dédiée à l'analyse de traces de gaz rares. La sensibilité en est telle que l'hélium peut être détectable à partir de seulement 1000 atomes.

Pour cette étude, du B₄C élaboré avec la poudre ERM (gros grains) a été implanté à deux fluences : $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. La plus faible fluence vise à éviter la coalescence de l'hélium. Ensuite, les échantillons sont chauffés de 500°C (l'échantillon étant « jeté » dans le four à cette température) à 1300°C avec une rampe de 4°C/min.

Plus d'informations sur l'installation et la méthode utilisée sont disponibles dans l'annexe K de la thèse de G. Raveu [186].

II.7. Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman permet d'obtenir des informations sur la nature des phases présentes et sur leur structure. Plusieurs paramètres des raies Raman sont caractéristiques de l'état cristallin du matériau :

- La position d'une raie Raman, à une fréquence vibrationnelle donnée, dépend des interactions (mécaniques en particulier) des phases ou éléments structuraux présents entre eux et avec leur environnement (température, pression, ...).
- L'intensité des raies dépend de la concentration des phases ou des éléments structuraux présents dans le matériau. Elle peut aussi dépendre de l'orientation cristalline et donc dans un matériau polycristallin elle peut varier selon le grain analysé.
- La largeur à mi-hauteur des raies est reliée au degré de cristallinité du matériau : un matériau ou des motifs structuraux plus désordonnés présentent des raies plus larges.

Ainsi, pour étudier les défauts dus au passage des ions hélium et or, nous avons effectué une série d'analyses Raman à JANNUS Saclay (appareil Renishaw Invia Reflex, équipé d'un microscope Leica DM2500, objectif x100). Les analyses ont été réalisées en utilisant un laser Nd-YAG doublé en fréquence d'une longueur d'onde de 532 nm.

Un inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté à déterminer la profondeur sondée par le laser : dans un matériau isolant ou semi-conducteur, elle est de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement utilisé, ce qui constitue une approximation assez grossière au vu des épaisseurs que nous considérons dans cette étude. Pour remédier à ce problème, il est possible de découper les échantillons, de les polir sur la tranche puis de les analyser au Raman sur la tranche, de façon à analyser

successivement les différentes zones d'intérêt correspondant aux différentes profondeurs de l'échantillon par rapport à la surface d'implantation. Cependant, des effets de bords³² peuvent être observés. La solution retenue a donc été de prélever des murs FIB sur les échantillons à analyser. Le protocole est exactement le même que pour faire une lame mince à part les étapes de finition : une lame trop mince serait pulvérisée ou fortement échauffée par la puissance du laser du Raman. Des murs d'épaisseurs comprises entre 700 nm et 1,2 μm se sont révélés satisfaisants pour analyser le matériau sur la tranche, sans que l'analyse ne perturbe la zone analysée (stabilité des spectres au cours du temps).

Les analyses Raman sur la tranche ont été réalisées avec un faisceau laser focalisé (diamètre approximatif : 0,6 μm) en balayant avec un pas de 0,2 μm , comme le montre la Figure II-26. La résolution en profondeur est donc limitée au vu des largeurs des profils implantés d'hélium et d'or mais est suffisante si l'analyse est associée aux observations MET.

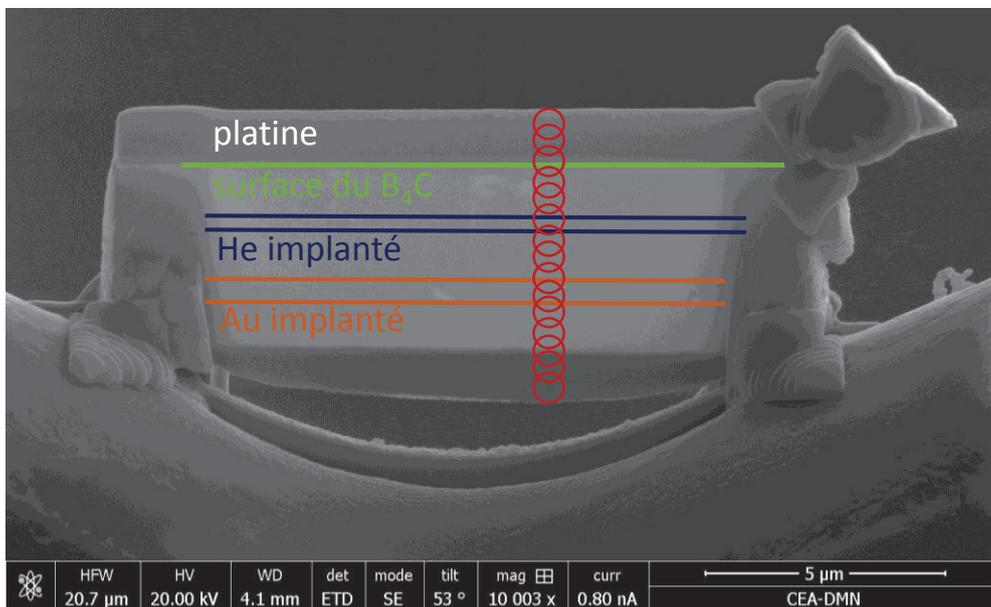


Figure II-26 : Exemple d'analyse en profondeur avec le μ -Raman sur un mur FIB de B_4C . Les cercles correspondent aux zones analysées successivement. L'analyse se fait perpendiculairement à la surface du platine jusqu'au fond du mur FIB et couvre toutes les zones d'intérêt (notamment la zone implantée).

Une fois l'analyse finie, il est possible de rassembler tous les résultats sur une même image en superposant, pour chaque abscisse, la valeur normalisée du spectre. La cartographie ainsi obtenue pour du B_4C vierge superposé avec un spectre Raman pris en surface est reportée sur la Figure II-27.

³² La surface des échantillons peut s'altérer lors de la découpe induisant une rugosité de surface et des contraintes mécaniques. Des recuits visent à restaurer cette dégradation.

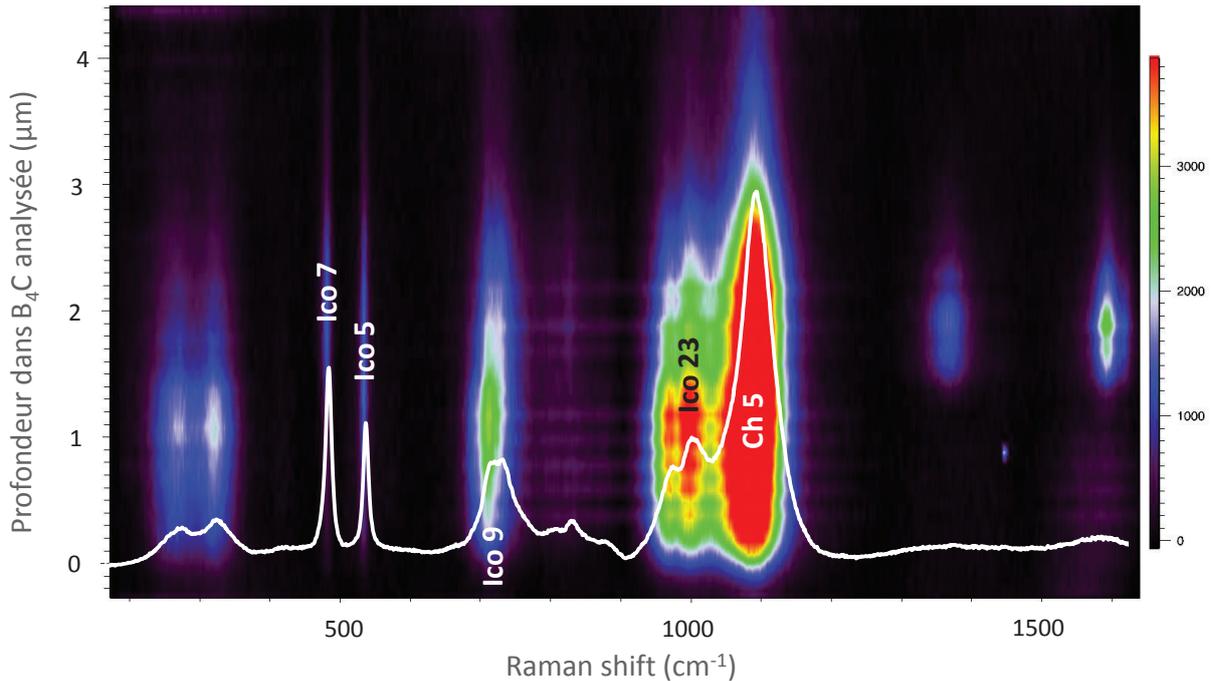


Figure II-27 : cartographie Raman en profondeur d'un mur FIB de B_4C vierge superposée à un spectre Raman de B_4C vierge obtenu en surface. Les bandes de part et d'autre de 1500 cm^{-1} entre 2,5 et 3 μm de profondeur correspondent à la traversée partielle d'une particule de graphite.

Si le matériau s'endommage, nous verrons l'intensité des raies se modifier et comme l'analyse est faite en fonction de la profondeur, alors nous pourrions déterminer quelles sont les zones en profondeur les plus endommagées. Typiquement, les raies Ico7 et Ico5, correspondant à des modes des icosaèdres, sont de bons indicateurs de l'état du matériau ; on voit sur la Figure II-27 qu'elles sont présentes avec une intensité similaire tout le long du mur pour du B_4C vierge, comme l'a vu A. Jay [47]. De plus, si la position d'une raie se décale après irradiation, cela sera signe d'une contrainte mécanique causée par cette irradiation.

Maintenant que le protocole expérimental a été décrit, nous allons pouvoir passer à la description des résultats et leur discussion.

Chapitre III. Comportement de l'hélium dans la zone implantée

III.1. Rôle de la concentration d'hélium sur son comportement	110
III.1.1. Recuit 800°C 1h	110
III.1.2. Recuit 1100°C 1h	114
III.2. Rôle de la température d'implantation de l'hélium sur son comportement.....	115
III.2.1. Implantations à RT versus implantations à 500°C-600°C	116
III.2.2. Implantations à 500°C versus implantations à 800°C	120
III.3. Influence de l'endommagement créé par l'or sur le comportement de l'hélium	122
III.3.1. Pouvoirs d'arrêt du B ₄ C vis à vis de l'hélium et de l'or.....	123
III.3.2. Rôle de la température lors de la double implantation simultanée d'or et d'hélium	124
III.3.3. Influence du séquençage lors de la double implantation d'or et d'hélium à 500°C	136
III.4. Comportement de l'hélium à très haute température	143
III.5. Résumé.....	145

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au comportement de l'hélium dans la zone implantée en déterminant les paramètres qui influent sur le comportement de l'hélium tels que la concentration, la température d'implantation ou encore l'endommagement. La présence –manifeste- de bulles d'hélium aux joints de grains sera discutée au chapitre IV.

NB : Dans ce chapitre, quand la poudre de B₄C utilisée pour l'élaboration n'est pas précisée, il s'agit de B₄C poudre HP (taille de grains entre 1 et 6 µm) qui a été décrite au chapitre II.

III.1. Rôle de la concentration d'hélium sur son comportement

Des échantillons de B_4C ont été implantés en hélium-3 à 1200 keV à température ambiante (RT) et à différentes fluences de $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (soit $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ au maximum du profil implanté) à $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (soit $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Un exemple de profil d'hélium non recuit obtenu par NRA est montré sur la Figure II-15. Ensuite, deux recuits ont été effectués : 800°C 1h et 1100°C 1h.

III.1.1. Recuit 800°C 1h

Les échantillons décrits ci-dessus ont subi des recuits de 800°C pendant 1 heure et ont été analysés en NRA. Les profils obtenus pour les deux fluences sont montrés en Figure III-1.

(NB : pour plus de lisibilité, les profils d'hélium ne sont pas représentés ici en créneaux mais en nuages de points superposés à une courbe enveloppe avec des barres d'erreur correspondant à la résolution en profondeur) :

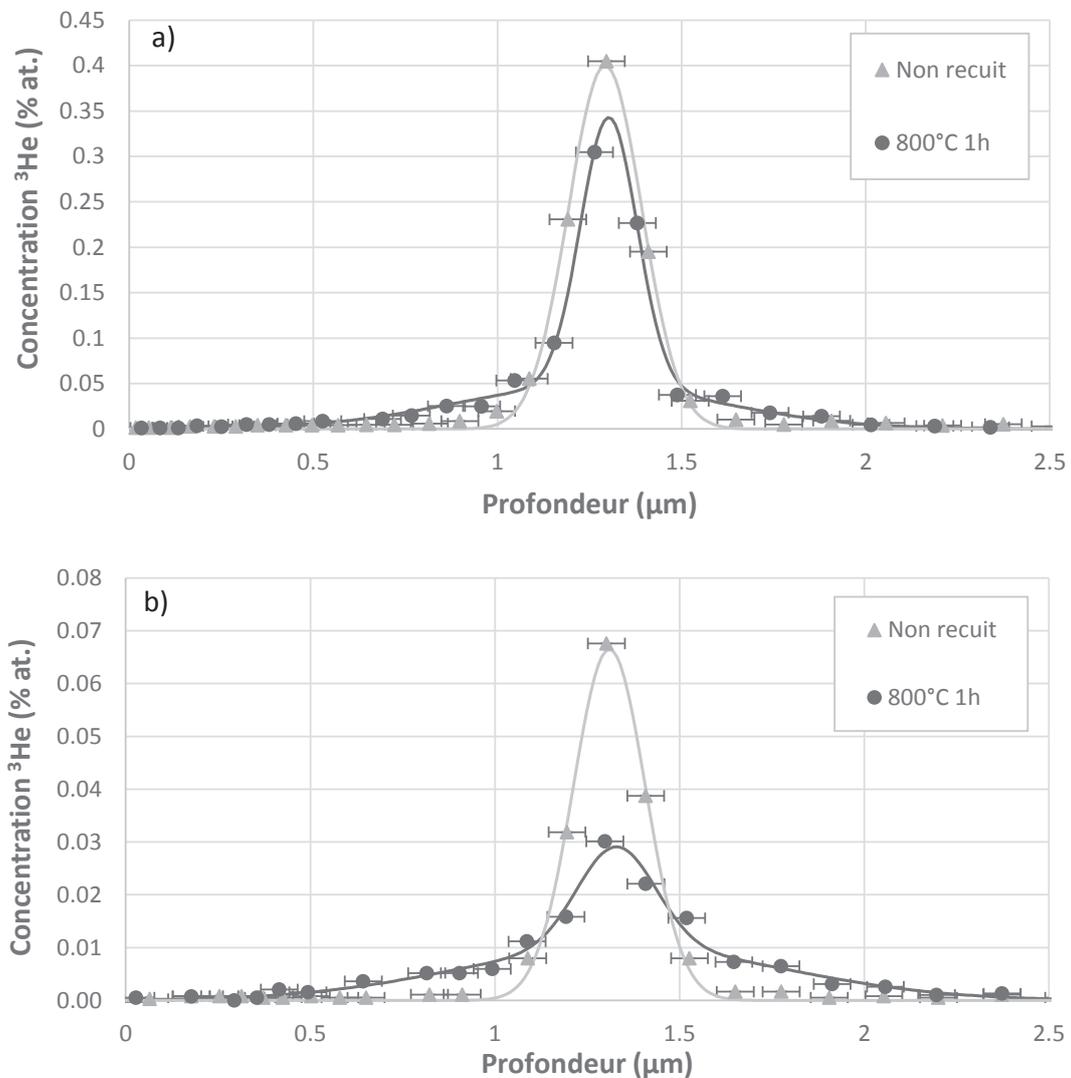


Figure III-1 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B_4C implanté ^3He 1200 keV (incidence 60°) à température ambiante et recuit 800°C 1h. a) forte fluence $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; b) faible fluence $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Pour les deux fluences, après un recuit à 800°C 1h, les profils se sont élargis par rapport au profil initial non recuit, la diffusion a donc eu lieu. Mais nous remarquons que les formes des profils recuits sont différentes selon la fluence : le profil pour la faible fluence semble nettement plus aplati que pour la forte fluence.

Pour mieux comprendre cette différence, nous avons prélevé des lames minces au FIB sur ces échantillons et les avons observées au microscope ; les micrographies correspondantes sont présentées en Figure III-2. La zone implantée est délimitée par deux bandes orange. Les joints de grains sont délimités par des bandes vertes. Ce code couleur va être repris par la suite.

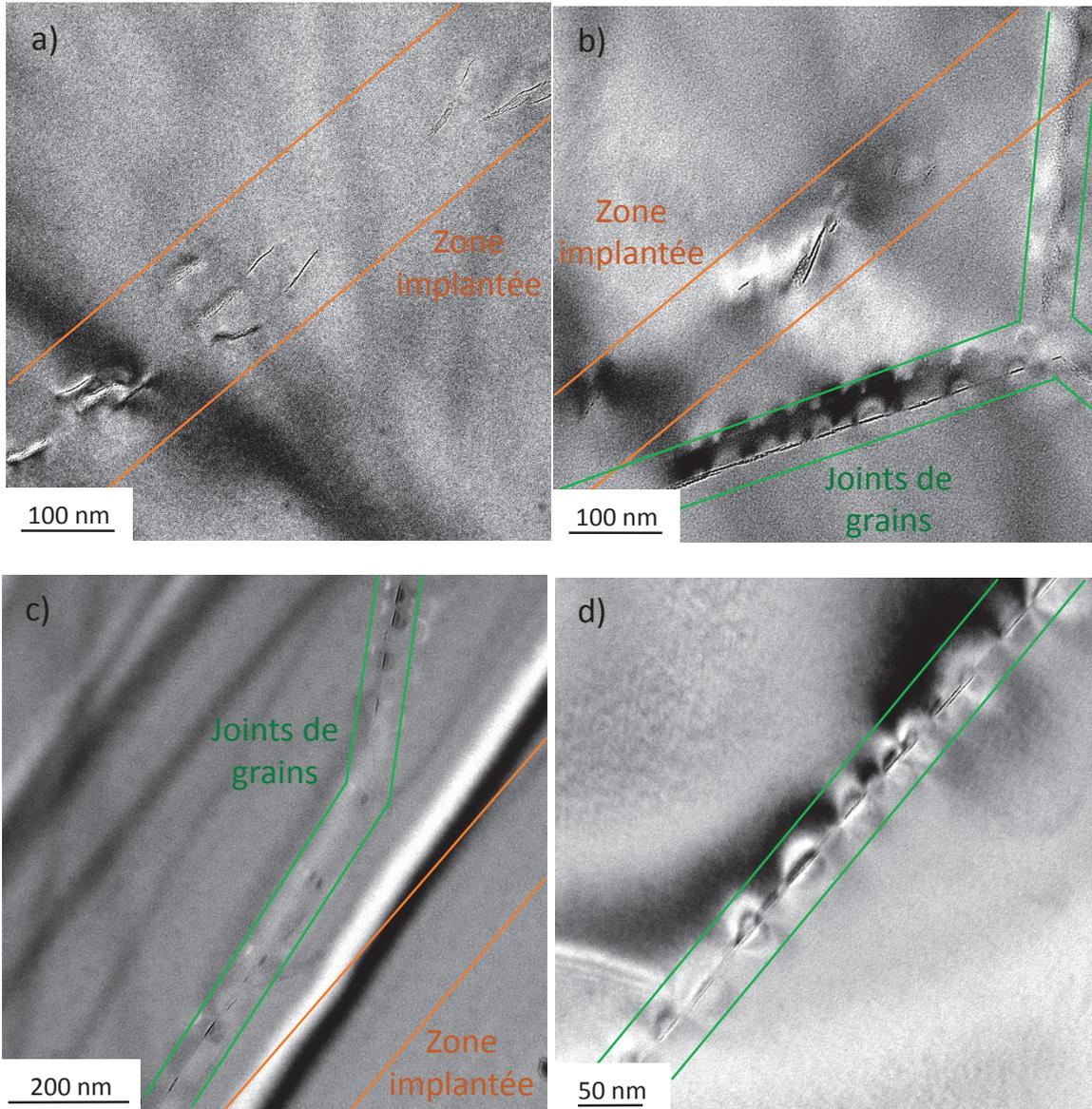


Figure III-2 : Micrographies MET en champ clair surfocalisées de B₄C implanté en hélium-3 à RT et recuit 800°C 1h. a-b) : forte fluence ($1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ; c-d) : faible fluence ($2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

A forte fluence (Figure III-2 a et b), des objets sont observés tout le long de la zone implantée et dans les joints de grains. Ces objets semblent relativement plats et parallèles entre eux et ont des diamètres importants : entre 10 et 60 nm. Ils apparaissent dans la bande implantée d'hélium ou dans les joints

de grains, ces derniers étant connus pour être des pièges à hélium [112], [124], [125]. De plus, ils sont entourés de forts champs de déformations pouvant provenir d'une pression interne élevée. De ce fait, par analogie avec ce qui a été vu dans la littérature [110]–[117], nous considérons ces objets comme des bulles d'hélium. Cependant ici, les bulles longues ont souvent un aspect différent de ce qui a été vu dans la littérature : à plus fort grossissement, elles paraissent composées de plusieurs petites bulles rondes.

A faible fluence (Figure III-2 c et d), les objets, considérés comme des bulles d'hélium, sont retrouvés seulement dans les joints de grains.

De plus, le profil d'hélium, obtenu par NRA, dans du B_4C implanté à forte fluence est peu étalé et beaucoup d'hélium semble être resté dans la zone implantée. Or au MET, nous observons des bulles dans la zone implantée. Ceci nous a conduit à supposer qu'il existe une fraction d'hélium non mobile, correspondant à de l'hélium piégé dans la zone implantée et une fraction d'hélium mobile qui a diffusé. Nous avons alors choisi de décomposer les profils d'hélium obtenus par NRA en deux composantes gaussiennes, comme cela a pu être fait pour des profils d'hélium obtenus par NRA dans du SiC (cf. Figure I-40 et [161]). Les profils correspondants sont présentés sur la Figure III-3. Les profils étant peu résolus, nous avons fait l'hypothèse de fixer la largeur à mi-hauteur de la gaussienne de la fraction piégée pour une même série de mesures. *NB : par la suite, si des largeurs des fractions piégées et mobiles sont données, il s'agira des largeurs à mi-hauteur des gaussiennes calculées.*

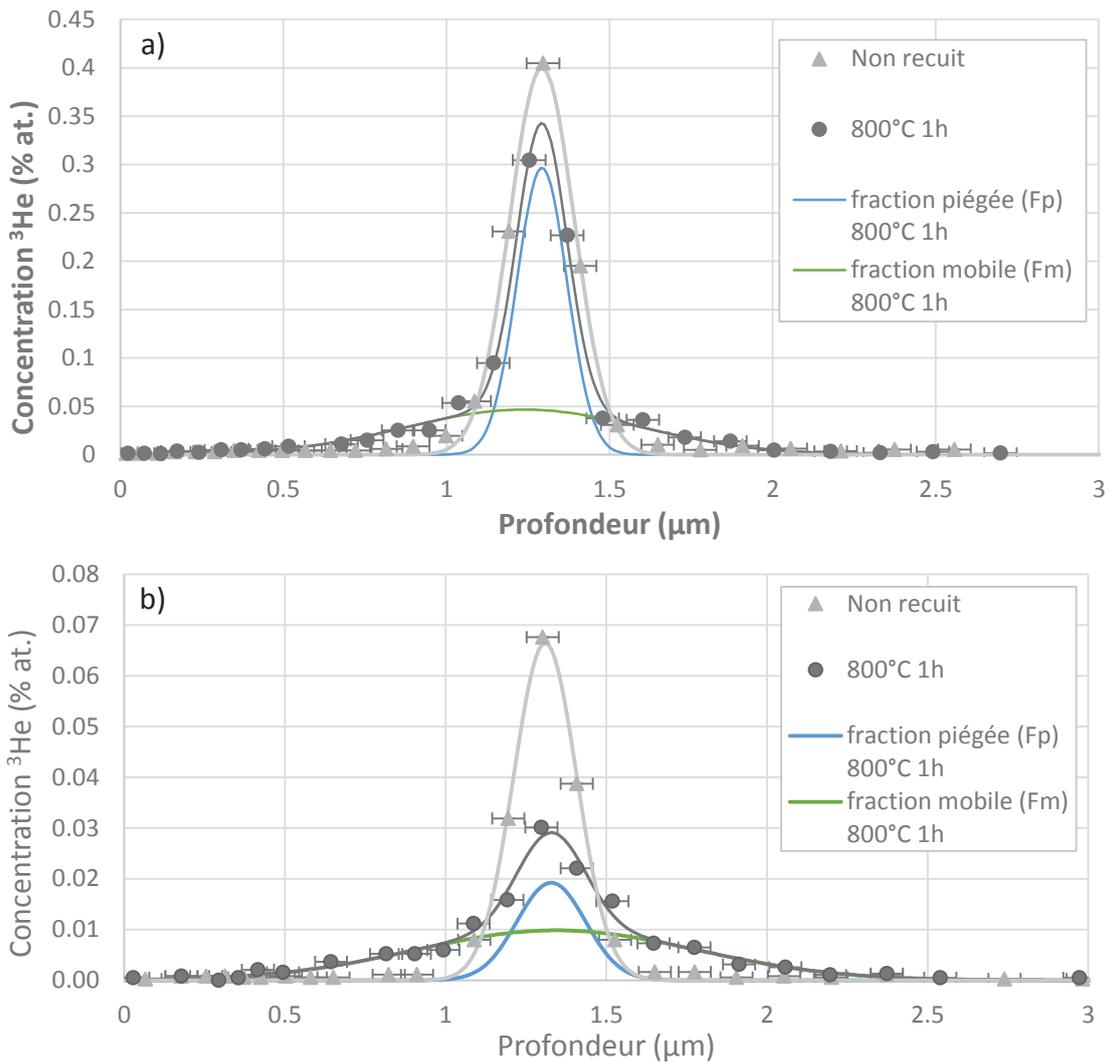


Figure III-3 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B₄C implanté ³He 1200 keV (incidence 60°) à température ambiante et recuit 800°C 1h. a) forte fluence 1,4x10¹⁶.cm⁻² ; b) faible fluence 2x10¹⁵.cm⁻². En bleu, la fraction dite piégée. En vert, la fraction dite mobile.

Nous remarquons que les composantes piégées et mobiles sont en proportions très différentes selon la fluence implantée. Nous reportons alors dans le Tableau III-1 la part de fraction piégée et la largeur à mi-hauteur de la fraction mobile selon la fluence.

Fluence d'hélium implanté	2x10 ¹⁵ .cm ⁻²	5x10 ¹⁵ .cm ⁻²	1,4x10 ¹⁶ .cm ⁻²
$\frac{Fp}{Fp + Fm}$	30%	32%	52%
Largeur à mi-hauteur Fm (μm)	1,03	1,07	0,85

Tableau III-1 : Part de fraction piégée et largeur à mi-hauteur de la fraction mobile des profils d'hélium obtenus par NRA selon la fluence.

Aux faibles fluences, entre 2 et $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, les largeurs à mi-hauteur des fractions mobiles sont plus élevées de 25% par rapport à celles de la forte fluence, tandis que la part de fraction piégée est plus faible d'environ 40%. Ce dernier aspect peut être rapproché de la présence de bulles intragranulaires dans la zone implantée pour la forte fluence.

Ainsi, de ces observations faites en NRA et au MET, nous en déduisons que :

- Il existe probablement une concentration seuil à partir de laquelle l'hélium, quand il est implanté à température ambiante et recuit 800°C 1h, coalesce sous forme de bulles dans la zone implantée. Cette concentration seuil est comprise entre $2,7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.
- Cette concentration seuil correspond aussi à l'augmentation de la part de fraction piégée de 30% à plus de 50%.
- Il existe probablement un lien entre l'importance de la part de fraction piégée et la coalescence de bulles : plus il y a d'hélium implanté, plus l'hélium pourra coalescer.

De ces déductions, nous émettons l'hypothèse suivante sur le rôle de la concentration sur le comportement de l'hélium : quand l'hélium s'implante, le dommage résultant facilite la création de petits germes d'hélium (non visibles au MET). De ce fait, plus la concentration d'hélium implanté est élevée, plus le dommage sera important dans la zone implantée et donc la création de ces petits germes sera importante. Ces germes, alors présents en grande quantité à température ambiante doivent sûrement favoriser la croissance d'amas avec la montée en température d'où l'observation de bulles dans la zone implantée pour les fortes fluences et pas pour les faibles fluences après un recuit à 800°C . Nous tenterons par la suite de valider cette hypothèse grâce aux implantations en double faisceau avec l'ajout de dommage balistique par des ions Au (paragraphe III.3.2).

III.1.2. Recuit 1100°C 1h

Les échantillons décrits au début du paragraphe III.1 ont été aussi recuits à 1100°C pendant 1h puis observées au MET. Les observations sont montrées sur la Figure III-4.

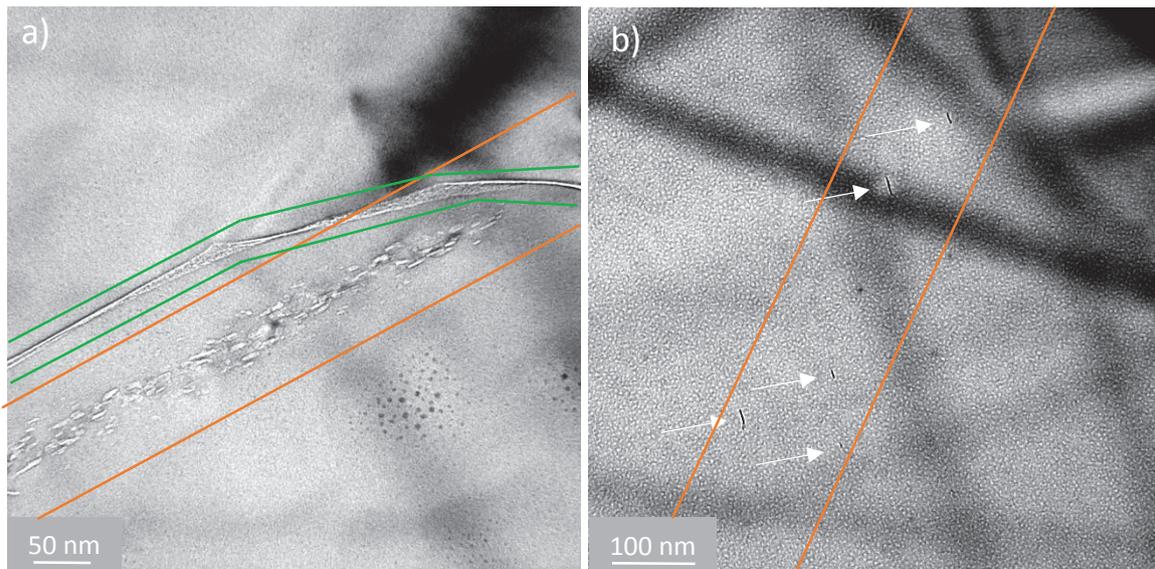


Figure III-4 : Micrographie MET sur-focalisée de B₄C implanté ³He 1200 keV 60° à température ambiante et recuit 1100°C 1h. a) forte fluence : $1,4 \times 10^{16}$ at.cm⁻² ; b) 2×10^{15} at.cm⁻², les bulles sont indiquées par les flèches.

A forte fluence (Figure III-4a), les bulles intragranulaires sont toujours observables. Leur taille est similaire à celles du recuit à plus faible température. Seule la densité a augmenté.

A plus faible fluence (Figure III-4b), des bulles intragranulaires sont apparues dans la zone implantée. les bulles sont en très faible concentration, mais localisées à la profondeur calculée par SRIM. Ces bulles sont, de plus, bien définies (pas composées de petites bulles), comme ce qui est observé dans la littérature [110]–[112], [114], [115], [117]. Le fait qu'il n'y ait pas de bulles à 800°C mais qu'il y en ait à 1100°C signifie que d'autres mécanismes ont été mis en jeu entre 800 et 1100°C. Cette dernière température est d'ailleurs la température à laquelle Hollenberg et al. [114] observent une augmentation soudaine de la taille des bulles (cf. Figure I-28). Cette coalescence de bulles pour cette faible concentration d'hélium implanté correspond donc très probablement à la coalescence de la faible part de fraction piégée restante à 800°C 1h, que l'on peut observer sur la Figure III-3b. Les germes, présents à 800°C 1h sont trop petits pour être observables au MET et avec la montée à haute température, un nouveau mécanisme permet la mobilité de ces germes (ou leur évaporation / condensation) qui, en se rencontrant, vont pouvoir grossir. Les mécanismes mis en jeu ici ne sont pas élucidés mais seront discutés plus amplement au chapitre V.

NB : Ces résultats mettent en évidence deux gammes de températures bien définies dans lesquelles le comportement de l'hélium est différent. Nous avons décidé par la suite d'effectuer les recuits principalement dans ces deux plages de températures, soit 700°C 1h (ou 800°C 1h), soit 1100°C 1h.

III.2. Rôle de la température d'implantation de l'hélium sur son comportement

Comme cela a été expliqué au chapitre I, le B₄C dans ASTRID va atteindre des températures estimées entre 450 et 800°C. Nous avons donc étudié le rôle de la température d'implantation sur le

comportement de l'hélium. Pour cela, nous avons implanté de l'hélium à 3 gammes de températures : RT, 500-600°C et 800°C.

III.2.1. Implantations à RT versus implantations à 500°C-600°C

Des analyses NRA de B₄C implanté en ³He à 1200 keV à deux températures, RT et 600°C, à la même faible fluence (2.10¹⁵ cm⁻²) sur le même matériau (produit HP) ont été réalisées. Les profils obtenus ont été comme précédemment décomposés en deux composantes gaussiennes, mobile et piégée. Les largeurs à mi-hauteur de la fraction mobile sont montrées sur la Figure III-5.

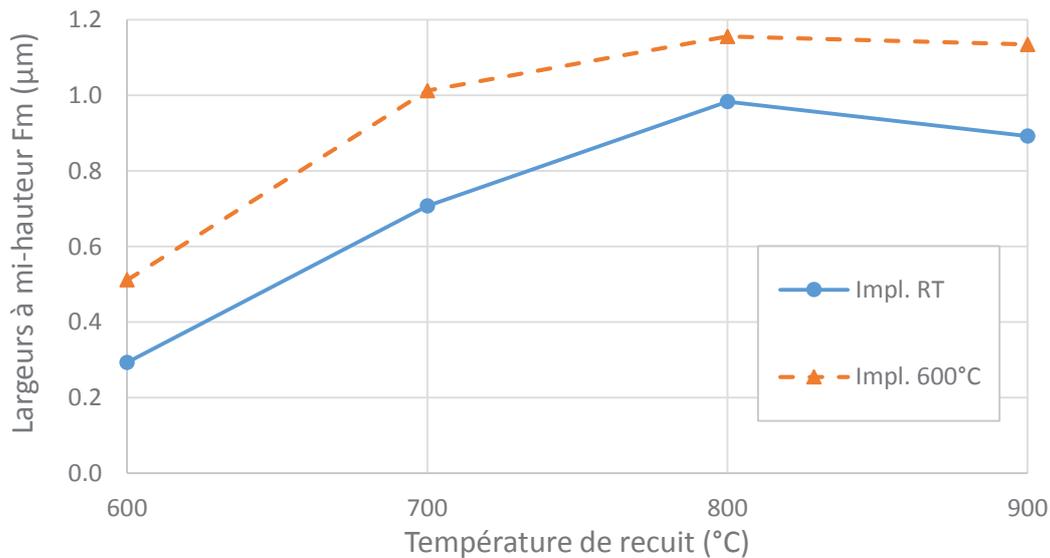


Figure III-5 : Largeurs à mi-hauteur des fractions mobiles des profils d'hélium obtenus par NRA en fonction de la température d'implantation et de la température de recuit. L'hélium a été implanté dans du B₄C à 1200 keV 2x10¹⁵ at.cm⁻² à température ambiante et 600°C pendant 1h.

Sur la Figure III-5, nous remarquons que lorsque l'hélium est implanté à 600°C, les profils de fractions piégées sont plus larges que lorsque l'hélium est implanté à température ambiante. L'hélium est donc moins piégé dans la zone implantée quand il est implanté en température.

Regardons maintenant ces échantillons au MET. Ici seront comparées les observations MET de B₄C implanté à température ambiante et à 500°C. Dans les deux cas, l'hélium a été implanté à forte fluence, environ 8x10¹⁵ at.cm⁻², sur les pastilles élaborées à partir des poudres HP et EP (dont les granulométries sont similaires).

Non recuit :

Pour les deux températures d'implantation, aucune bulle n'a été observée.

Recuit 700°C 1h :

- Implanté à température ambiante :

Les micrographies des lames minces de B₄C implanté en hélium à température ambiante et recuit 700°C 1h sont présentées en Figure III-6.

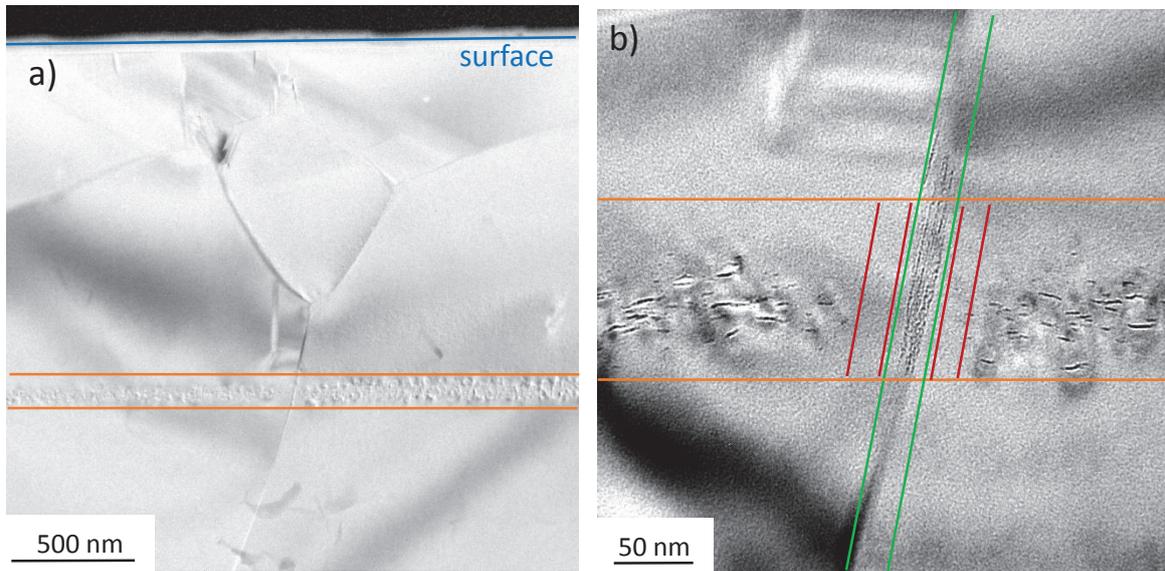


Figure III-6 : Micrographies MET de B₄C implanté ⁴He 500 keV 8x10¹⁵.cm⁻² à RT recuit 700°C 1h.

Quand l'hélium est implanté à température ambiante puis recuit 700°C 1h, une bande de bulles est nettement visible, à une profondeur proche de celle calculée par SRIM qui est de 1,22 μm (Figure III-6 a). Cependant, la bande de bulles mesure environ 50 nm de large, soit moitié moins que la largeur à mi-hauteur calculée par SRIM qui est de 100 nm. Des zones dénudées de bulles sur environ 30 nm sont aussi visibles de part et d'autre des joints de grains dans la zone implantée (en rouge sur la Figure III-6 b).

Dans la zone implantée, la densité de bulles est très importante. Ces dernières s'allongent et tendent à s'aligner. A plus fort grossissement, certaines bulles sont en réalité constituées de nombreuses plus petites bulles rondes, ce qui n'a jamais été vu dans du B₄C irradié en réacteur hormis dans l'étude de Shcherbark et al. [116]. Ces derniers ont irradié du B₄C à basse température (370°C) dans un réacteur à spectre neutronique rapide, ce qui rejoint notre résultat où l'hélium a été implanté à température ambiante. Les observations réalisées ici ne nous permettent pas de savoir si les bulles constituées de petites bulles sont linéaires (1D) ou si elles sont sous la forme de nappes (2D) de petites bulles.

- Implanté à 500°C :

Les observations réalisées sont présentées en Figure III-7.

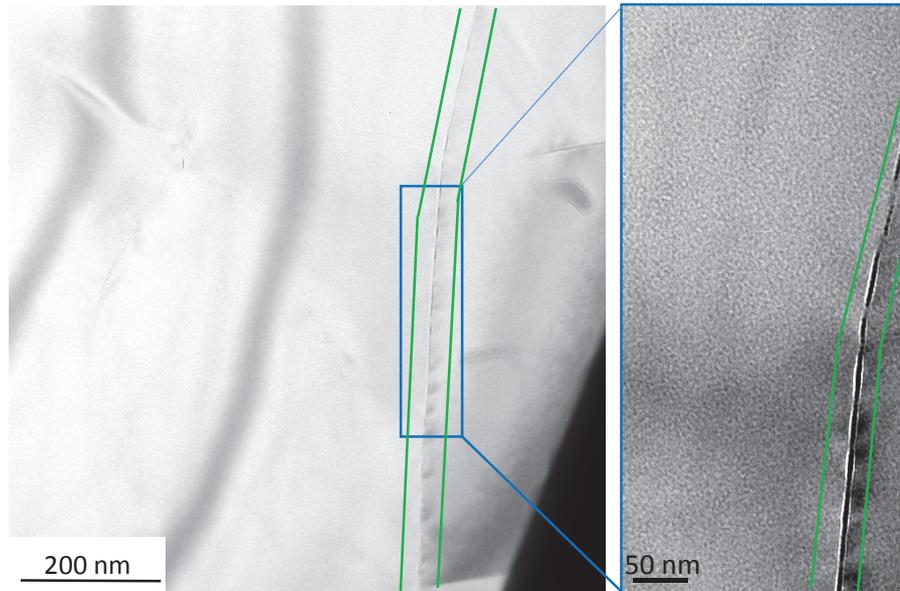


Figure III-7 : Micrographies MET de B₄C implanté ⁴He 500 keV 8x10¹⁵.cm⁻² à 500°C recuit 700°C 1h.

Quand l'hélium est implanté à 500°C puis recuit 700°C 1h, aucune bulle n'est visible dans la zone implantée. Les bulles sont retrouvées seulement dans les joints de grains.

Ces résultats pour les deux températures d'implantation sont cohérents avec les profils d'hélium obtenus en NRA. En effet, quand l'hélium est implanté à température ambiante et recuit à 700°C, la fraction mobile est moins importante et il y a une forte densité de bulles dans la zone implantée. Alors que quand l'hélium est implanté à 600°C (ou 500°C) recuit 700°C 1h, la fraction mobile est plus importante et aucune bulle n'est observable au MET dans la zone implantée.

Recuit 1100°C 1h :

- Implanté à température ambiante :

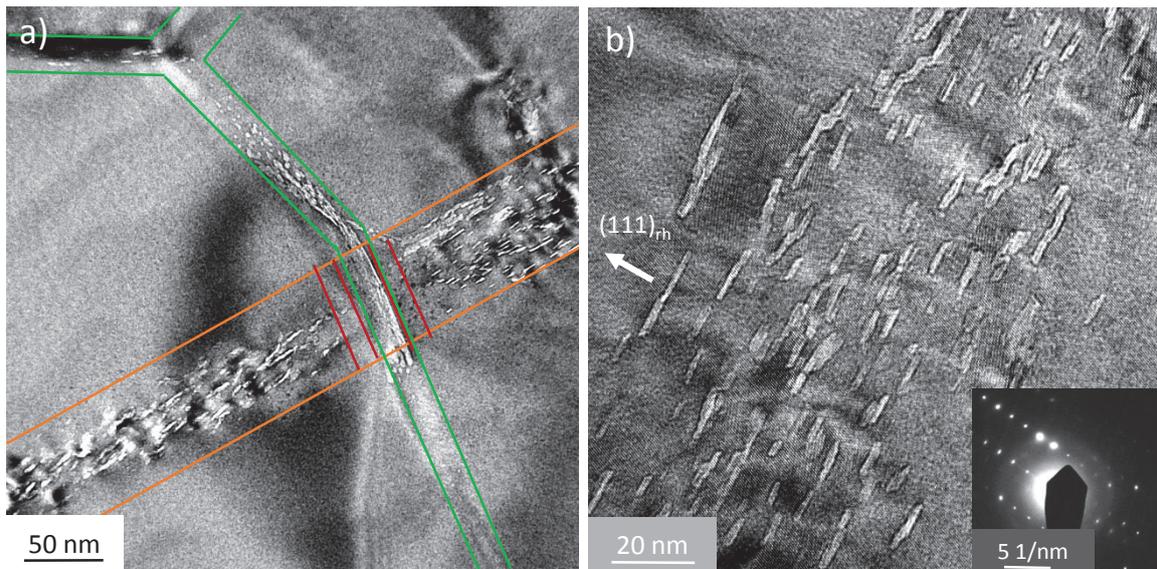


Figure III-8 : Micrographies MET de B₄C implanté ⁴He 500 keV 8x10¹⁵.cm⁻² à RT recuit 1100°C 1h.

Quand l'hélium est implanté à température ambiante et recuit 1100°C 1h (Figure III-8), la densité de bulles dans la zone implantée est toujours aussi importante et avec des zones dénuées de bulles d'environ 20-30 nm près des joints de grains (ce qui est nettement visible sur la Figure III-8 a). Dans la zone implantée, les bulles sont contenues dans les plans (111)_{rh}, comme le montre la Figure III-8 b. Le diamètre des bulles semble similaire à celui après un recuit à 700°C 1h. L'épaisseur des bulles plates semble par contre légèrement plus grande et des bulles en forme de marches (Figure III-8 b) ont été observées. Les bulles semblent mieux définies qu'après un recuit à 700°C 1h. Enfin, la largeur de la bande de bulles est également plus faible de moitié par rapport à celle calculée par SRIM qui est de 100 nm.

- Implanté à 500°C :

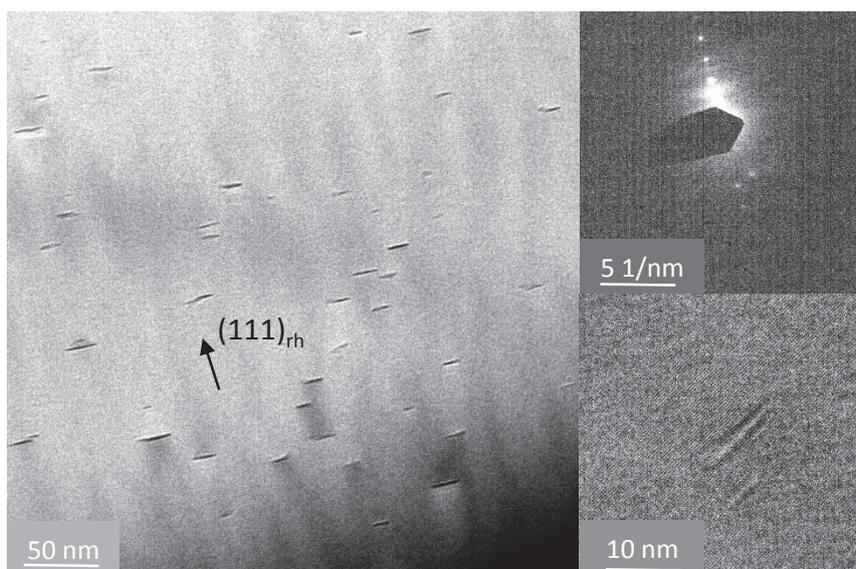


Figure III-9 : Micrographie sur-focalisée MET de B₄C implanté ⁴He 2,8-2,9-3,0 MeV à 500°C recuit 1100°C 1h.

La Figure III-9 montre que quand l'hélium est implanté à 500°C et recuit à 1100°C pendant 1 heure, les bulles apparaissent dans la zone implantée. Elles sont alignées et contenues dans les plans (111) du rhomboèdre (ce qui est indiqué par une flèche sur la Figure III-9), en conformité avec la littérature [90], [110]–[117]. La largeur de la bande de bulles n'est pas précisée ici car elle n'est pas parfaitement définie puisque l'implantation a été faite à 3 énergies (cf. chapitre II).

L'ensemble de ces observations en microscopie et en NRA nous ont permis de montrer l'influence de la température d'implantation sur la mobilité et la coalescence de l'hélium. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Lorsque l'hélium est implanté en température, les profils de fractions mobiles sont plus larges après recuit.
- Après un recuit à 700°C pendant 1h, les bulles intragranulaires dans la zone implantée ne sont observables que si l'hélium a été implanté à température ambiante.
- Après un recuit à 1100°C pendant 1h, les bulles existent pour les deux températures d'implantation mais en plus faible densité pour l'implantation à 500°C.

Dans le cas du recuit à 700°C 1h, nous émettons alors l'hypothèse suivante sur le rôle de la température d'implantation sur le comportement de l'hélium : l'hélium, en s'implantant, crée du dommage conduisant à la formation de germes. Ces derniers, s'ils sont créés à température ambiante, sont en plus forte densité ou sous des configurations plus stables que s'ils sont créés à 500°C. Cela expliquerait le fait que la fraction mobile des profils d'hélium implanté en température est plus large : l'hélium est en effet moins retenu dans la zone implantée.

Cette hypothèse semble cohérente avec les résultats obtenus dans l'étude de Victor et al. [48], dans laquelle des ions lourds ont été implantés à plusieurs températures. Cette étude a permis de montrer que le dommage résiduel créé par les ions lourds diminue avec la montée en température. Ainsi, les germes créés par l'implantation d'hélium en température ne seraient généralement pas stables donc la coalescence des bulles ne se produirait pas après un recuit à 700°C pendant 1 heure. Nous tenterons de le vérifier grâce à la double implantation avec ajout de dommage (paragraphe III.3.2).

Mais cela n'explique pas l'apparition des bulles après le recuit à 1100°C 1h quand l'hélium a été implanté à 500°C. Cette apparition de bulles est cohérente avec l'apparition de bulles pour une faible fluence à cette température de recuit observée au paragraphe III.1. Comme déjà évoqué, une partie de l'hélium implanté est restée dans la zone implantée soit sous forme monoatomique, soit sous forme d'amas trop petits pour être discernables au MET. Un autre mécanisme est donc actif entre 700°C et 1100°C et semble être le même mécanisme que celui qui se produit pour la faible fluence à 1100°C 1h.

III.2.2. Implantations à 500°C versus implantations à 800°C

Des implantations d'hélium ont été effectuées à plus haute température, 800°C, afin de valider les tendances observées précédemment. Cette température correspond aux estimations maximales atteintes par le B₄C dans ASTRID.

Implanté 800°C non recuit :

L'implantation a duré 3 heures (à comparer aux recuits habituels, de 1 heure). Aucune bulle intragranulaire n'a été visible. Les seules bulles observées sont dans les joints de grains.

Implanté 800°C recuit 1100°C 1h :

Sur la Figure III-10, qui représente des micrographies MET de B₄C implanté en hélium à 800°C recuit 1100°C 1h, les bulles intragranulaires dans la zone implantée sont clairement visibles, notamment grâce à leur grand diamètre (jusqu'à 70 nm) et de forts champs de déformations traduisant les contraintes induites par la forte pression à l'intérieur des bulles. A plus fort grandissement, les bulles allongées sont en fait constituées de plusieurs petites bulles rondes et sont contenues dans les plans (100)_{rh}.

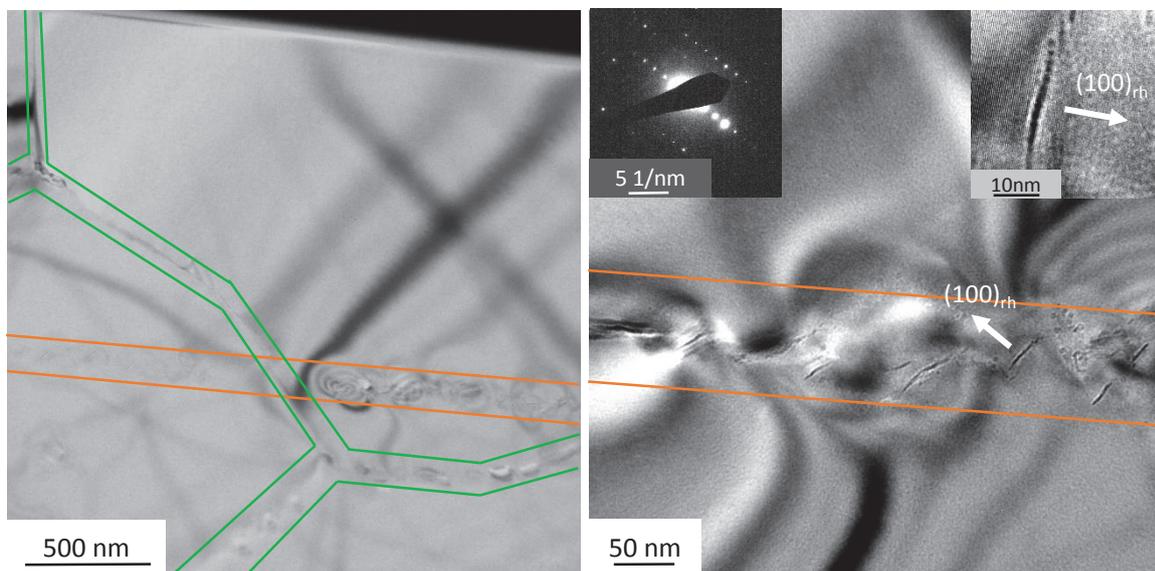


Figure III-10 : Micrographies MET de B₄C implanté en hélium-4 à forte fluence ($8 \times 10^{15} \cdot \text{cm}^{-2}$) et à 800°C recuit 1100°C 1h.

Ces observations ressemblent à celles faites suite aux implantations à 500°C : pas de bulles lors d'un recuit à 800°C et apparition de bulles orientées à 1100°C 1h. L'hypothèse émise plus haut sur la stabilité des germes lorsqu'ils sont créés en température semble toujours valable à 800°C. Par contre, quand l'hélium est implanté à 800°C puis recuit 1100°C 1h, les bulles sont constituées de plus petites bulles alors que si l'hélium est implanté à 500°C puis recuit 1100°C 1h, les bulles sont mieux définies. Cette différence peut venir de l'aspect cinétique puisque l'implantation à 500°C a duré plus longtemps que l'implantation à 800°C.

Les images de la Figure III-10 sont intéressantes puisque plusieurs orientations de bulles existent. D'autres images sont montrées sur la Figure III-11.

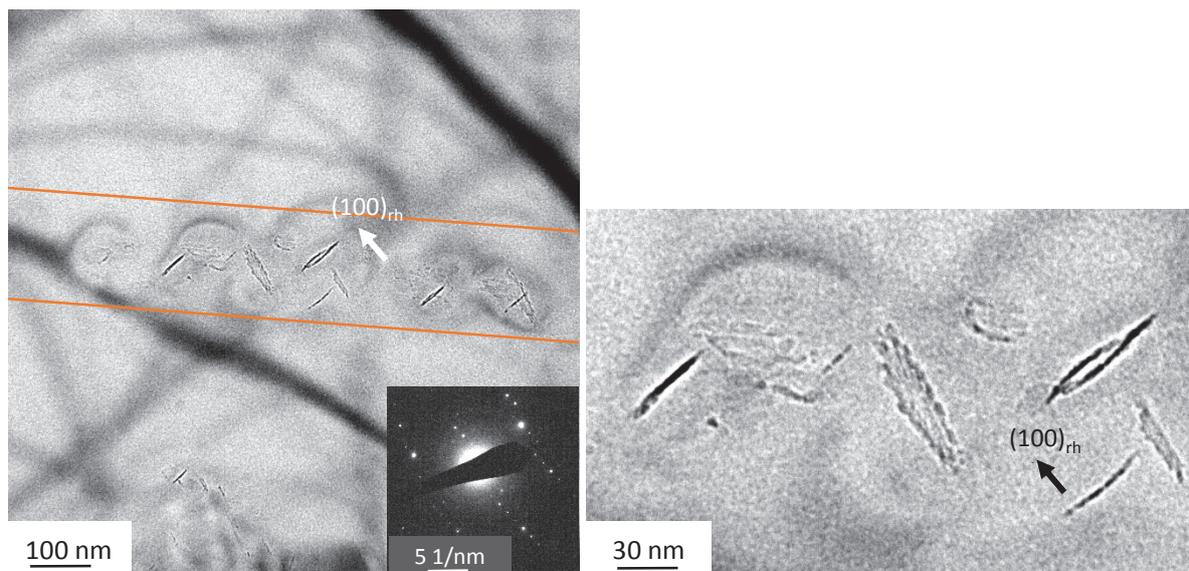


Figure III-11 : Micrographies MET de B₄C implanté en hélium-4 à forte fluence ($8 \times 10^{15} \cdot \text{cm}^{-2}$) et à 800°C recuit 1100°C 1h.

Sur la Figure III-11, nous avons pu orienter les bulles qui sont vues sur la tranche. Elles sont contenues dans les plans $(100)_{rh}$, c'est-à-dire une des faces du rhomboèdre, et sont constituées de plusieurs petites bulles. Cependant, certaines grosses bulles sont observées dans d'autres plans (Figure III-11 droite) : certaines bulles sont vues presque de face et nous constatons qu'elles sont aussi constituées de plusieurs petites bulles. Ces grosses bulles sont probablement contenues dans les autres faces du rhomboèdre. Ce qui est important ici, c'est que cela montre que les bulles constituées de petites bulles sont bien plates : il s'agit de nappes en 2D de petites bulles d'hélium.

L'ensemble des expériences des paragraphes III.1 et III.2 nous conduisent à conclure que le dommage est nécessaire pour créer des défauts stables permettant la coalescence de l'hélium en bulles. Cette conclusion s'appuie également sur le fait que nous n'observons pas d'amas d'hélium à 700°C quand l'hélium est implanté à 500°C alors qu'en réacteur rapide refroidi au sodium, les bulles sont présentes dans ces gammes de température [90], [110]–[117]. Nous supposons alors que c'est le dommage induit par la diffusion des neutrons rapides qui permet cette germination. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons superposer une implantation d'ions or aux implantations d'hélium.

III.3. Influence de l'endommagement créé par l'or sur le comportement de l'hélium

Pour rappel, des double-implantations ont été effectuées sur l'installation JANNUS Saclay. Des ions Au⁵⁺ de 10 MeV ont été implantés dans du B₄C élaboré à partir de la poudre HP avec des ions He⁺ de 500 keV, soit simultanément, soit de façon séquentielle. Dans cette configuration, l'or crée des dommages quasiment constants dans la zone d'implantation de l'hélium. Le dommage balistique créé

par les ions Au au niveau du profil d'hélium est d'environ 1 dpa pour une concentration d'hélium maximale de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Voir Figure II-25 pour plus de détails et Figure III-12).

III.3.1. Pouvoirs d'arrêt du B₄C vis à vis de l'hélium et de l'or

Nous avons simulé à l'aide de SRIM en mode « full cascade » des implantations d'hélium et d'or dans du carbure de bore. Les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire et les profils en profondeur obtenus sont présentés sur la Figure III-12.

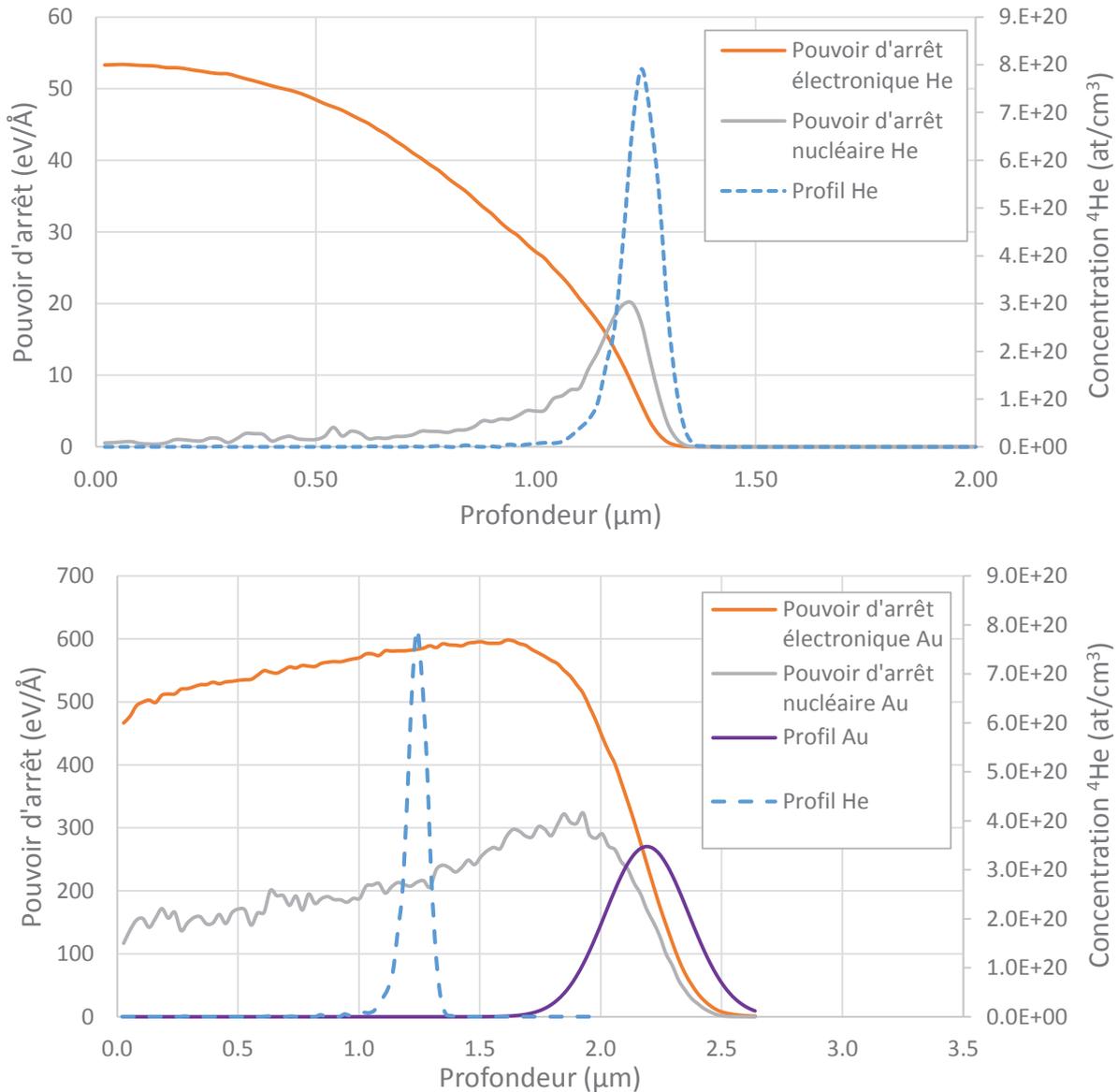


Figure III-12 : Calculs SRIM en mode full cascade d'ions dans du carbure de bore vierge. Haut : implantation ⁴He 500 keV $8 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ où le pouvoir d'arrêt nucléaire a été multiplié par 10 pour plus de visibilité ; Bas : implantation Au 10 MeV, $1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ + le profil d'hélium implanté à 500 keV, $8 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Les profondeurs du profil d'or et les pouvoirs d'arrêt induits sont corrigés suite aux résultats du SIMS (parcours évalués par SRIM erronés). La concentration d'or a été multipliée par 10 pour plus de lisibilité.

Sur ces courbes, nous remarquons que quand l'hélium s'implante, le pouvoir d'arrêt nucléaire est significatif seulement dans la première moitié du profil implanté (max 4 eV.Å^{-1}).

De plus, quand l'or s'implante, le pouvoir d'arrêt nucléaire au niveau du profil d'hélium est homogène et 50 fois plus important que le pouvoir d'arrêt lors de la simple implantation d'hélium. Nous allons tenter de repérer si ces différences occasionnent un changement dans le comportement de l'hélium.

3 températures d'implantation ont été étudiées : RT, 500°C et 800°C, pour déterminer l'influence :

- de l'endommagement résiduel puisque selon Victor et al. [48], [108], le dommage résiduel créé par les ions lourds en température est fortement diminué.
- des effets antagonistes ou complémentaires de la température d'implantation et du dommage et pour se rapprocher des conditions en réacteur.

III.3.2. Rôle de la température lors de la double implantation simultanée d'or et d'hélium

III.3.2.1. Double implantation d'or et d'hélium à température ambiante

De l'or et de l'hélium ont été implantés à température ambiante simultanément. L'endommagement a été caractérisé par spectroscopie Raman sur des murs FIB prélevés sur les échantillons implantés (cf. chapitre II) ; et des lames minces FIB ont aussi été prélevées pour observer les échantillons au MET.

Non recuit :

La cartographie Raman du mur FIB de B_4C doublement implanté en hélium et or à température ambiante ainsi que les spectres Raman à différentes profondeurs sont montrés en Figure III-13.

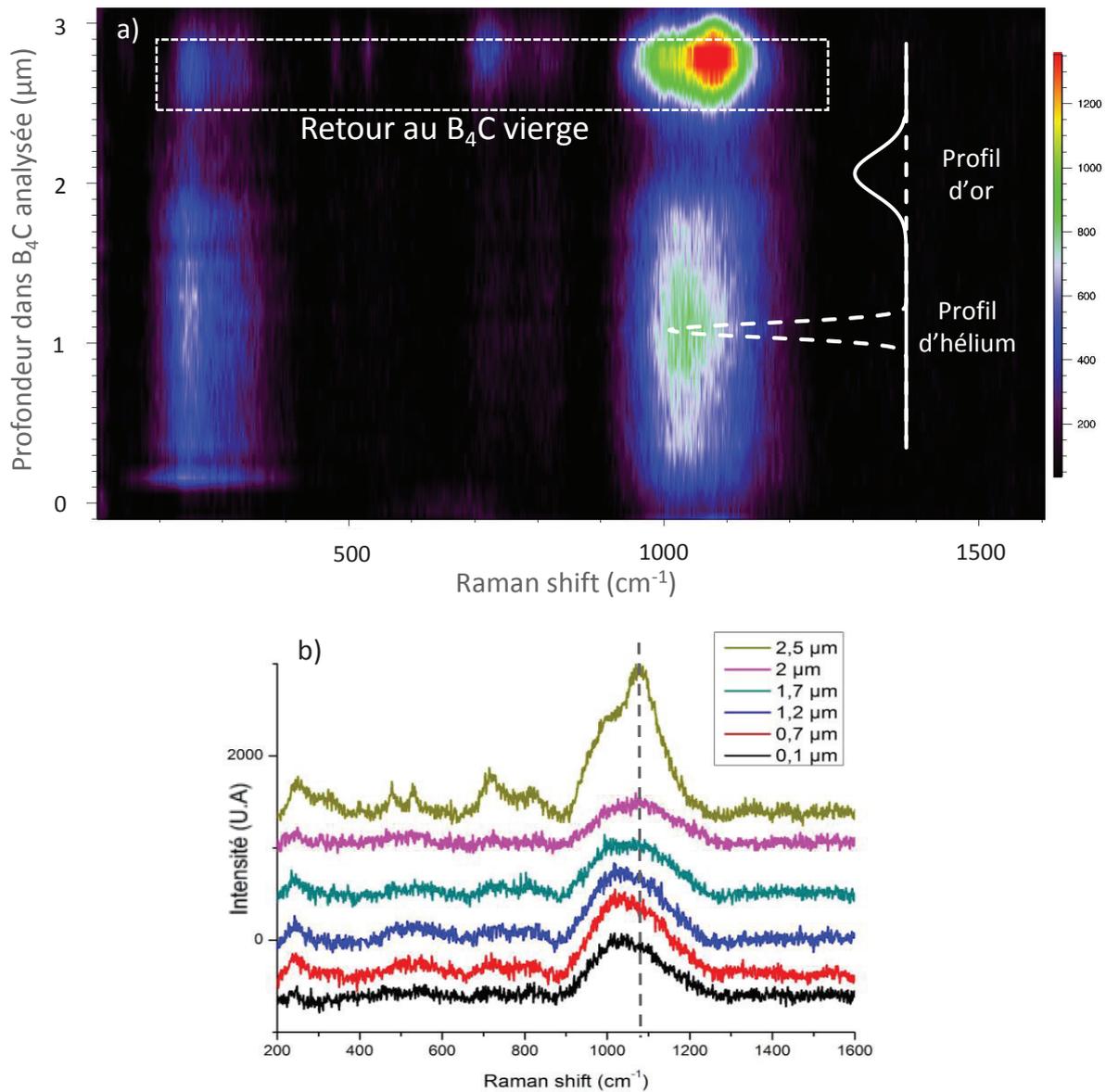


Figure III-13 : a) cartographie Raman en profondeur d'un mur FIB de B₄C implanté en double faisceau simultané à température ambiante Au 10 MeV + He 500 keV non recuit superposée des profils d'hélium (calculé par SRIM) et d'or (donné par le SIMS) implantés. b) spectres Raman du même échantillon à différentes profondeurs.

Sur cette cartographie Raman (Figure III-13a), nous remarquons que :

- Les raies Raman ne sont plus identifiables dans toute la partie implantée en Au, montrant que l'endommagement causé par l'irradiation à l'or est relativement homogène tout le long de la trajectoire des ions. Les spectres sont très semblables à ceux observés par Gosset et al. et Victor et al. [48], [106]–[108].
- Au niveau du profil d'or, le matériau est encore plus endommagé (raies Raman sensiblement moins intenses). Ces observations sont en accord avec celles de Gosset et al. [107].

- Au niveau du profil d'hélium, il n'y a pas de différence dans l'intensité des raies Raman, signifiant que le dommage créé par l'or, masque le rôle éventuel de l'hélium (Figure III-13ab).

En microscopie, aucune bulle n'a été observée, ce qui est cohérent avec la littérature où il faut atteindre des températures plus élevées pour en observer. On n'observe pas de dommage structural (absence de halos amorphes) dans la zone implantée de l'or, ce qui est cohérent avec les résultats de Gosset et Victor au vu de la plus faible fluence implantée ici.

Recuit 700°C 1h :

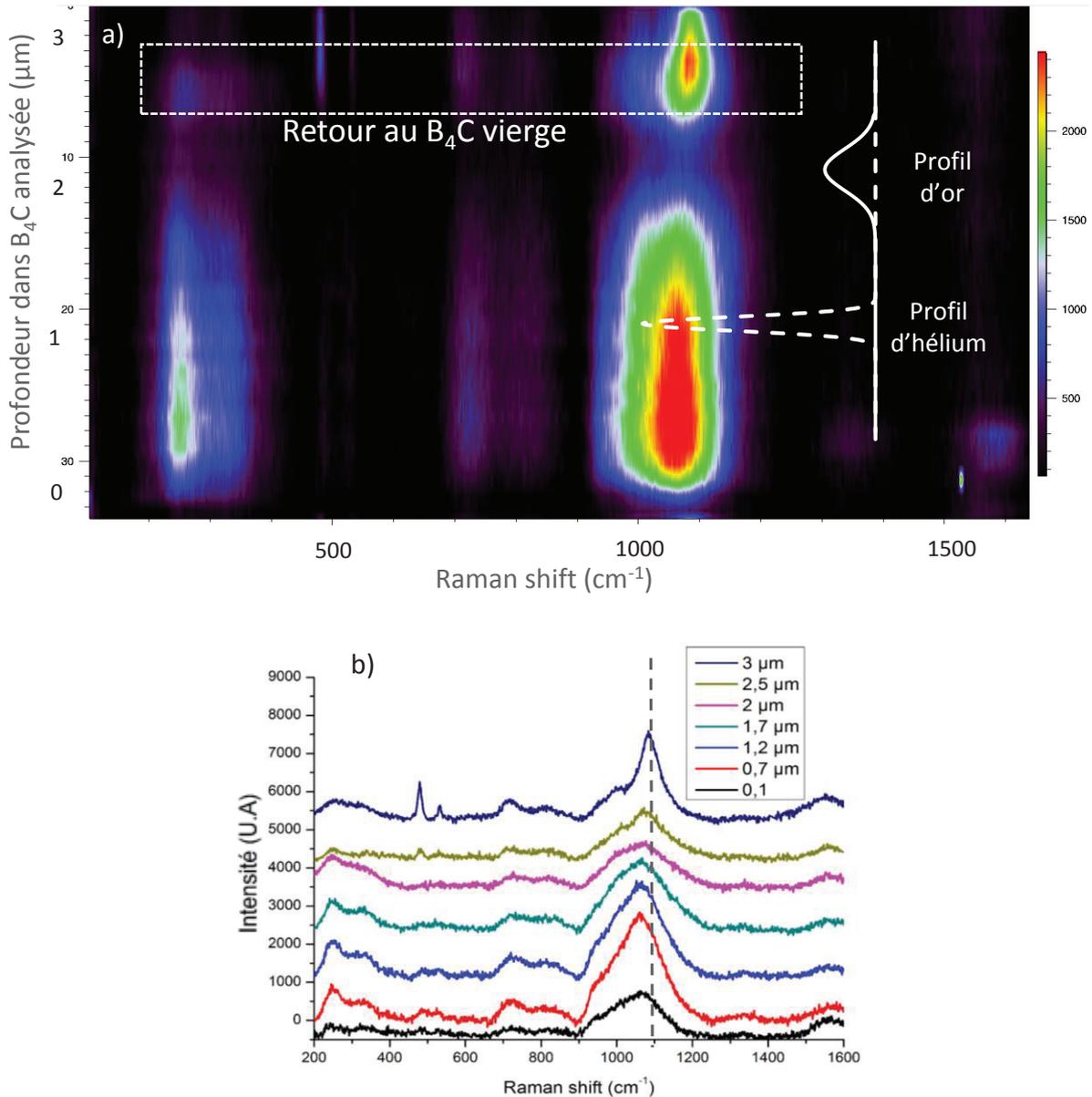


Figure III-14 : a) cartographie Raman en profondeur d'un mur FIB de B₄C, implanté en double faisceau simultané, à température ambiante, Au 10 MeV + He 500 keV recuit 700°C 1h, superposée aux profils d'hélium et d'or implantés. b) spectres Raman du même échantillon à différentes profondeurs.

Sur la cartographie Raman de la Figure III-14a, les raies Raman propres au B_4C se redessinent légèrement dans la partie irradiée aux ions Au, preuve d'une restauration partielle du matériau suite au traitement thermique. Nous voyons également que le dommage résiduel n'est pas constant le long de la trajectoire de l'or et qu'il est toujours important au niveau du profil d'or (raies moins intenses au niveau du profil d'or). Il est aussi important dans les premiers 500 nanomètres pour une raison inexpliquée. Il peut s'agir d'un effet de surface. De plus, les raies Raman de la Figure III-14b montrent que la raie à 1100 cm^{-1} est décalée d'environ 20 cm^{-1} depuis la surface jusqu'au profil d'or implanté, attestant d'une forte contrainte mécanique, probablement due à l'irradiation aux ions Au.

Ensuite, des lames minces ont été prélevées au FIB et observées en microscopie. Les micrographies sont montrées en Figure III-15.

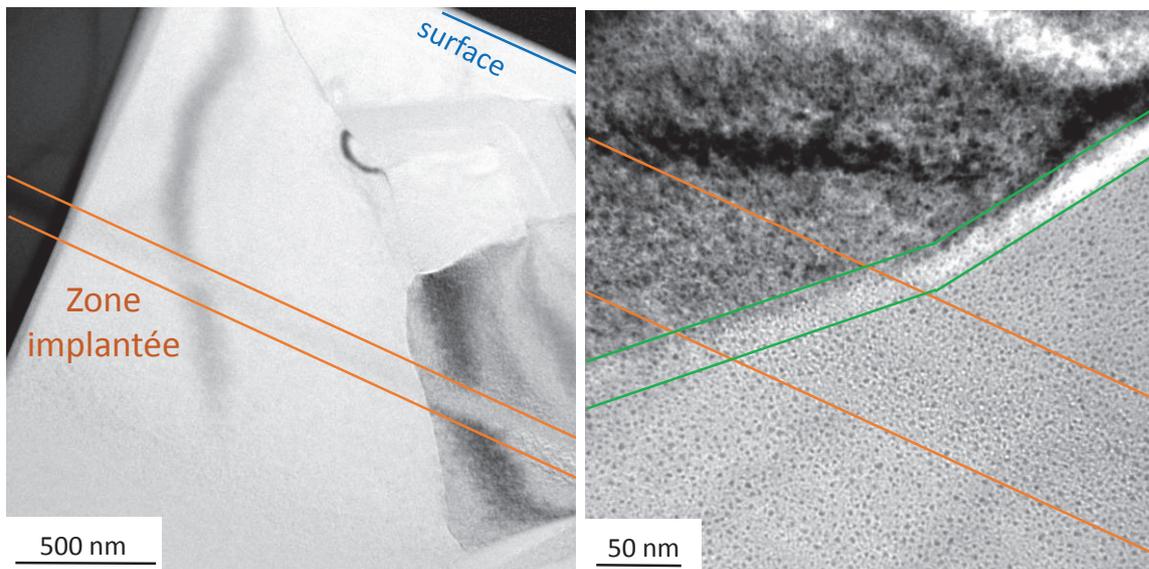


Figure III-15 : Micrographies MET sous-focalisées de B_4C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à température ambiante et recuit 700°C 1h. Les bulles apparaissent en blanc et se confondent avec les points noirs créés par l'amincissement au FIB.

Au MET, après un recuit de 700°C 1h, les bulles apparaissent (Figure III-15). Elles sont rondes et petites, de l'ordre de quelques nanomètres, et sont présentes en forte densité dans toute la zone implantée (contre la moitié de la zone implantée lors du simple faisceau). L'aspect des bulles est différent de celui des bulles formées dans du B_4C implanté en simple faisceau à température ambiante et recuit à cette température. Celles-ci étaient plus grandes (20-50 nm) et alignées (Figure III-6). Ces faciès de bulles ressemblent à ceux observées dans du B_4C irradié dans BN350 (spectre neutronique rapide) à 370°C [116], température considérée comme basse.

Recuit 1100°C 1h :

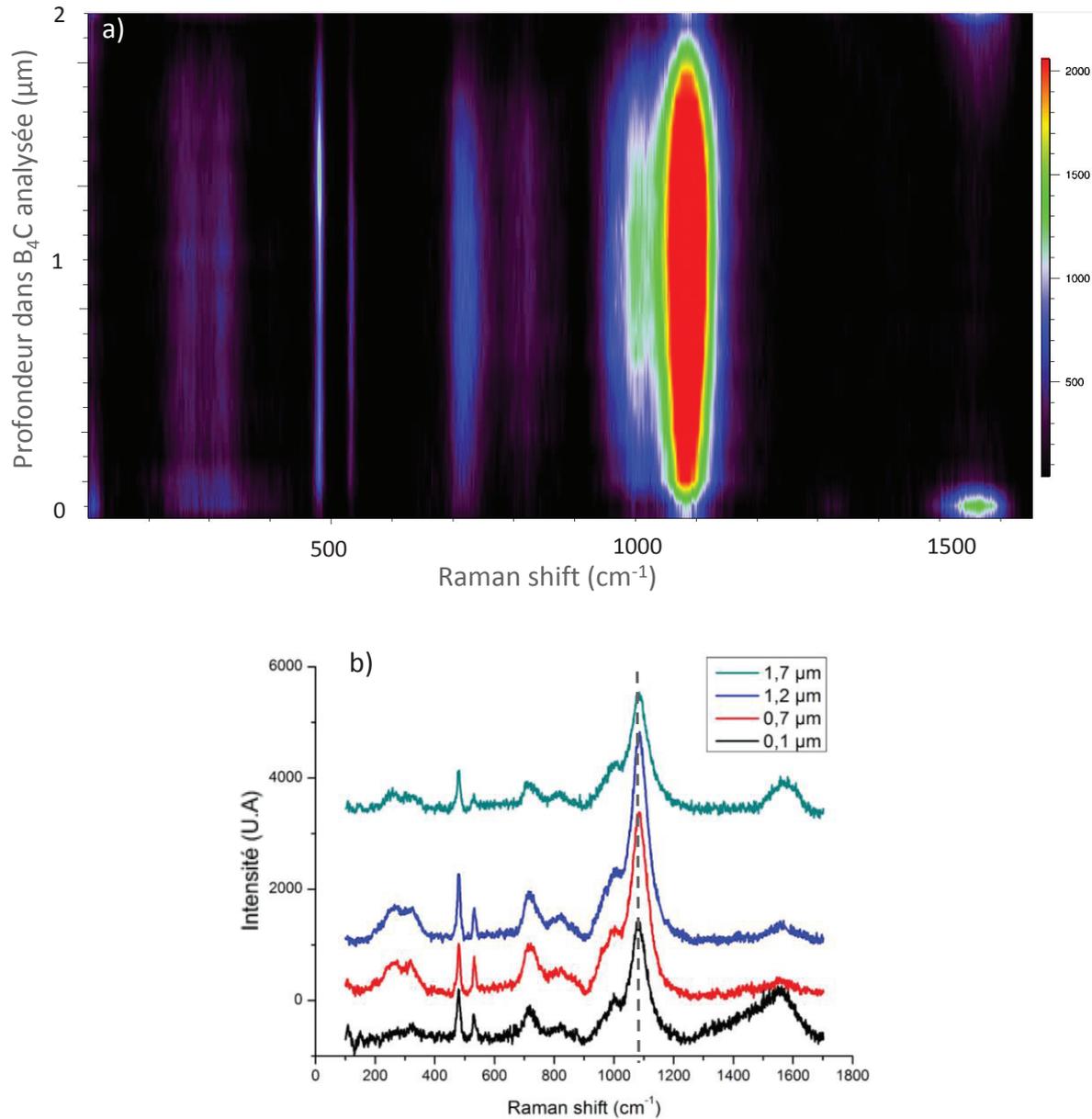


Figure III-16 : a) cartographie Raman en profondeur d'un mur FIB de B₄C implanté en double faisceau simultané à température ambiante Au 10 MeV + He 500 keV recuit 1100°C 1h. b) spectres Raman du même échantillon en fonction de la profondeur.

Après un recuit à 1100°C pendant 1h, la cartographie Raman correspondante présentée en Figure III-16a montre que les raies Raman ont à nouveau l'intensité d'un échantillon vierge. Le matériau s'est donc restauré. La Figure III-16b montre qu'il n'y a plus de décalage de la raie Raman à 1100 cm⁻¹ dans la zone implantée, les contraintes mécaniques se sont donc aussi relaxées.

Les échantillons ont ensuite été observés au MET et les observations sont montrées en Figure III-17.

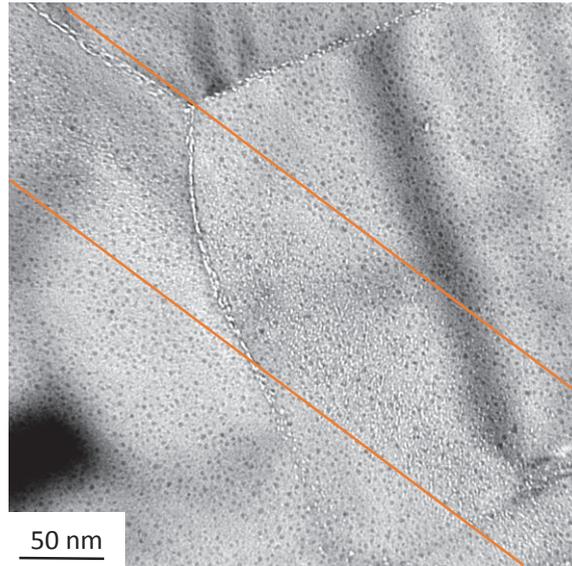


Figure III-17 : Micrographies MET sous-focalisées de B₄C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à température ambiante et recuit 1100°C 1h. Les bulles apparaissent en blanc et se confondent avec les artefacts noirs liés à l'amincissement des lames minces au FIB.

A cette température de recuit, on observe des bulles. Elles sont toujours petites et en très forte densité dans toute la zone implantée. Il est très intéressant de noter qu'il s'agit d'un des deux seuls cas dans tout ce travail où les bulles à 1100°C ont cette petite taille. Dans tous les autres cas, les bulles sont allongées, avec un diamètre d'au moins 5 nm. Cela montre l'effet de l'endommagement créé par l'or implanté simultanément avec l'hélium.

En résumé, l'ajout d'ions Au lors de l'implantation d'hélium à température ambiante a causé un fort dommage balistique, repérable en spectrométrie Raman. Ce dommage affecte le comportement de l'hélium puisqu'après recuits à 700°C 1h ou à 1100°C pendant 1 heure, les bulles sont petites et rondes lors de la double implantation.

En conclusion, dans les deux premiers paragraphes de ce chapitre (III.1 et III.2) sur l'influence de la concentration et de la température d'implantation, en simple faisceau, nous avons supposé que la création de germes stables facilite la coalescence des bulles d'hélium avec la montée en température de recuit et que ces germes ne sont pas stables s'ils sont créés en température. C'est pourquoi de l'or a été implanté à température ambiante pour augmenter l'endommagement et cela a eu un effet significatif sur le comportement de l'hélium. En effet, l'implantation d'ions Au a permis de créer des germes (plus qu'en simple faisceau d'hélium) à température ambiante. Le grand nombre de ces germes très stables se retrouve après un recuit à 1100°C car les amas d'hélium n'ont pas grossi.

Cependant en réacteur, l'endommagement permanent lié aux bombardements des neutrons a lieu en température (450-800°C). C'est donc un autre mécanisme qui favorise la coalescence des bulles

observée dans le B_4C irradié en réacteur. Il est alors intéressant de se rapprocher encore plus des conditions en réacteur et d'effectuer des implantations en double faisceau en température.

III.3.2.2. Double implantation d'or et d'hélium à 500°C

De l'or et de l'hélium ont été implantés simultanément dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent mais à 500°C.

Pour rappel, en simple faisceau d'hélium implanté à 500°C puis recuit 700°C 1h, aucune bulle n'a été observée (paragraphe III.2.1). Et comme il a été signalé, c'est un résultat surprenant puisqu'en réacteur refroidi au sodium, les bulles sont présentes dans ces gammes de températures.

Non recuit :

Une analyse Raman a été réalisée sur un mur FIB de l'échantillon décrit ci-dessus (Figure III-18) :

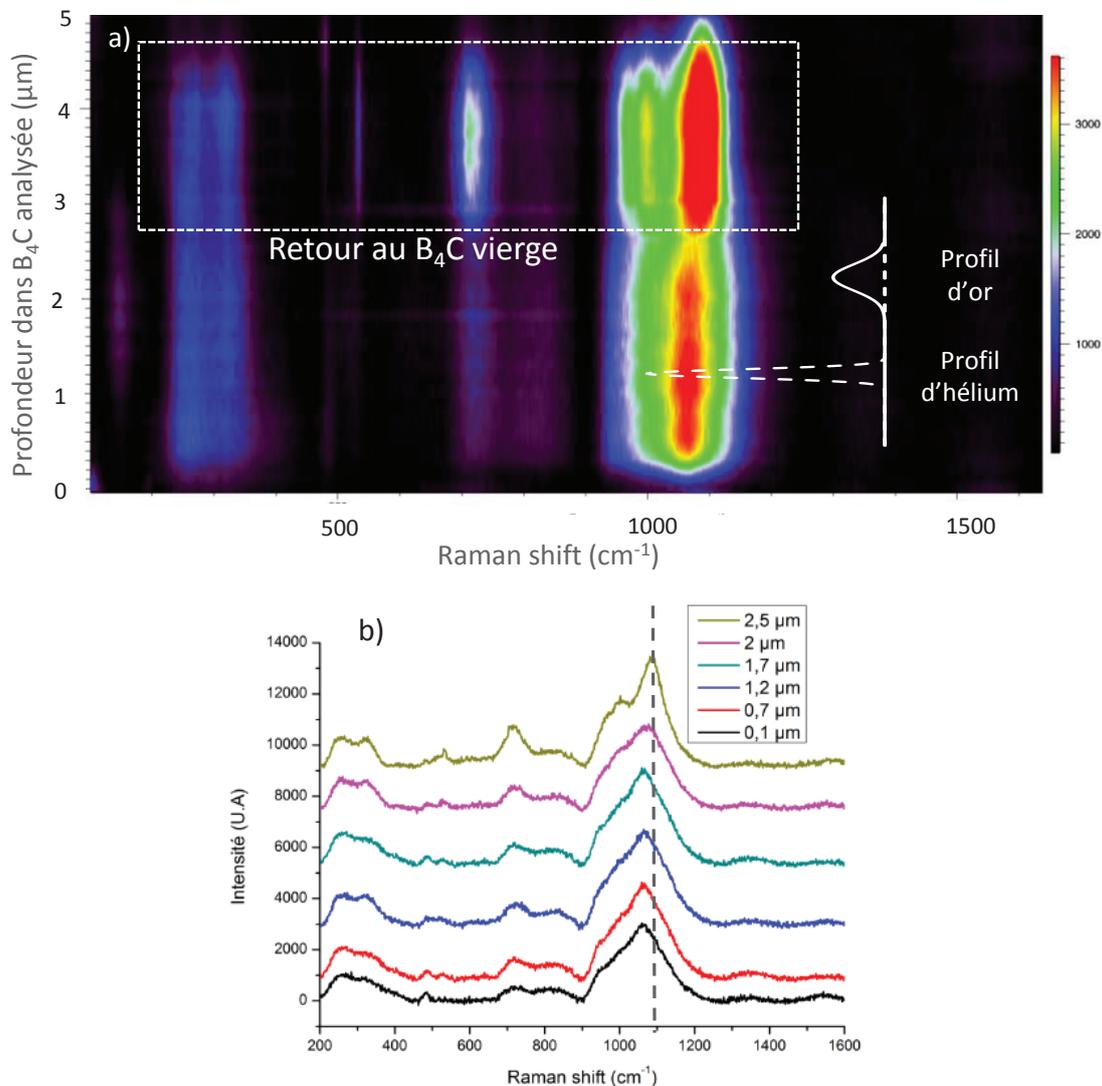


Figure III-18 : a) cartographie Raman en profondeur d'un mur FIB de B_4C implanté en double faisceau simultané à 500°C Au 10 MeV + He 500 keV non recuit, superposée aux profils d'hélium et d'or implantés. b) spectres Raman du même échantillon en fonction de la profondeur.

La cartographie Raman de la Figure III-18a montre un léger endommagement du B_4C lorsqu'il est irradié aux ions Au à $500^\circ C$. Les raies I_{co5} et I_{co7} (vers 500 cm^{-1}) disparaissent mais la raie $Ch5$ (vers 1100 cm^{-1}) reste encore bien définie. Cela est cohérent avec les observations de Victor et al. [48], [108]. Sur la Figure III-18b, nous observons tout de même un décalage de la raie à 1100 cm^{-1} d'environ 15 cm^{-1} , attestant une nouvelle fois des contraintes mécaniques résiduelles induites par l'irradiation.

En microscopie, aucune bulle n'a été observée.

Recuit $700^\circ C$ 1h :

Les micrographies MET de B_4C implanté en double faisceau He + Au à $500^\circ C$ et recuit $700^\circ C$ 1h sont montrées en Figure III-19.

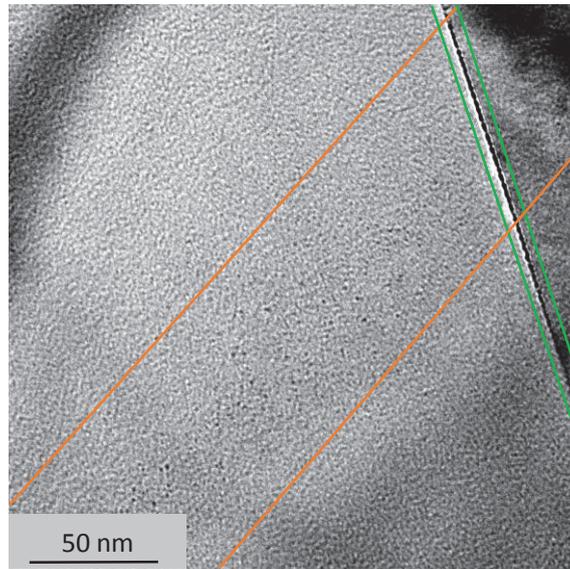


Figure III-19 : Micrographie MET sur-focalisée de B_4C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à $500^\circ C$ et recuit $700^\circ C$ 1h. Les bulles apparaissent en noir et se confondent avec les artefacts liés aux étapes d'amincissement au FIB.

Les bulles intragranulaires apparaissent contrairement à l'implantation d'hélium en simple faisceau à la même température d'implantation puis de recuit. Ces bulles sont petites (entre $0,5^{33}$ et 2 nm de diamètre) et rondes et sont présentes dans la moitié de la zone implantée.

L'apparition des bulles montre que l'ajout d'or à $500^\circ C$ a eu un effet sur le comportement de l'hélium, ce, même en température. Cependant en réacteur, où le B_4C reste des centaines d'heures en température, les bulles sont plus grandes (quelques dizaines de nanomètres). Nous avons donc effectué un recuit de plus longue durée à cette même température.

³³ Quand les amas mesurent moins de 2 nm , ils ressemblent à des « black dots ». Leur forte densité au niveau de la zone implantée nous conduit à affirmer qu'il s'agit de bulles d'hélium.

Recuit 700°C 10h :

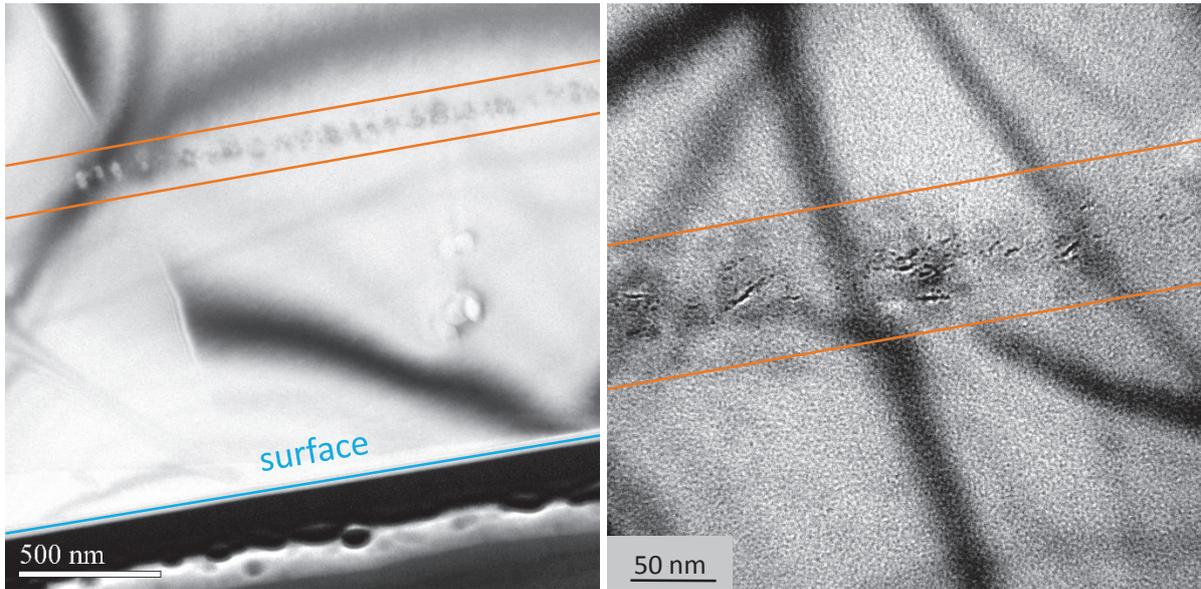


Figure III-20 : Micrographies MET sur-focalisées de B₄C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à 500°C et recuit 700°C 10h.

Après 10 heures de recuit à 700°C (Figure III-20), le faciès des bulles change : elles deviennent plus grandes (jusqu'à 30 nm). Ces grandes bulles semblent constituées d'un ensemble de petites bulles rondes (Figure III-20). Ce résultat se rapproche alors de ce qui est observé en réacteur.

Recuit 1100°C 1h :

Les micrographies MET du B₄C implanté en double faisceau à 500°C et recuit à haute température (1100°C 1h) sont montrées en Figure III-21.

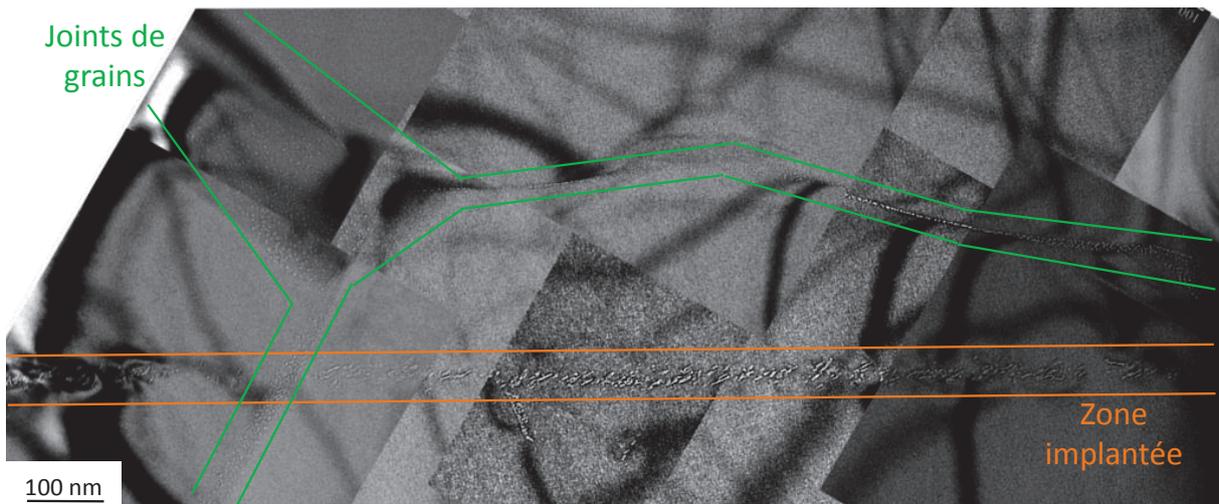


Figure III-21 : Micrographie MET sur-focalisée de B₄C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à 500°C et recuit 1100°C 1h.

La densité de bulles dans la zone implantée est très élevée (sur la moitié environ de la zone implantée). Les bulles se sont allongées, les plus grandes semblent constituées d'un ensemble de plus petites bulles rondes.

En conclusion, même si l'endommagement résiduel créé par l'or en température est plus faible qu'à température ambiante (cf. Gosset et al. et Victor et al. [48], [106]–[108]), l'implantation d'or en température a tout de même une influence sur le comportement de l'hélium. En effet, en comparant les résultats obtenus avec le simple et le double faisceau à 500°C recuit 700°C 1h, des bulles intragranulaires dans la zone implantée apparaissent dans le deuxième cas seulement. Nous nous demandons alors par quels mécanismes l'or facilite la germination d'amas. Malgré la température, l'or crée-t-il des germes dans lesquels l'hélium peut coalescer ? Ou bien l'or induit-il la mobilité des atomes d'hélium déjà implantés conduisant à la formation de germes d'amas stables ?

Nous tenterons de répondre à ces questions en implantant en double faisceau à 500°C mais cette fois-ci, de façon séquentielle (paragraphe III.3.3).

III.3.2.3. Double implantation d'or et d'hélium à 800°C

Etant donné que dans ASTRID, le carbure de bore peut rencontrer des températures jusqu'à 800°C, nous avons lancé une campagne d'implantations en double faisceau d'hélium et d'or dans les mêmes conditions que précédemment mais à 800°C.

Non recuit :

Une cartographie Raman en profondeur a été effectuée sur un mur FIB prélevé sur l'échantillon décrit ci-dessus (Figure III-22).

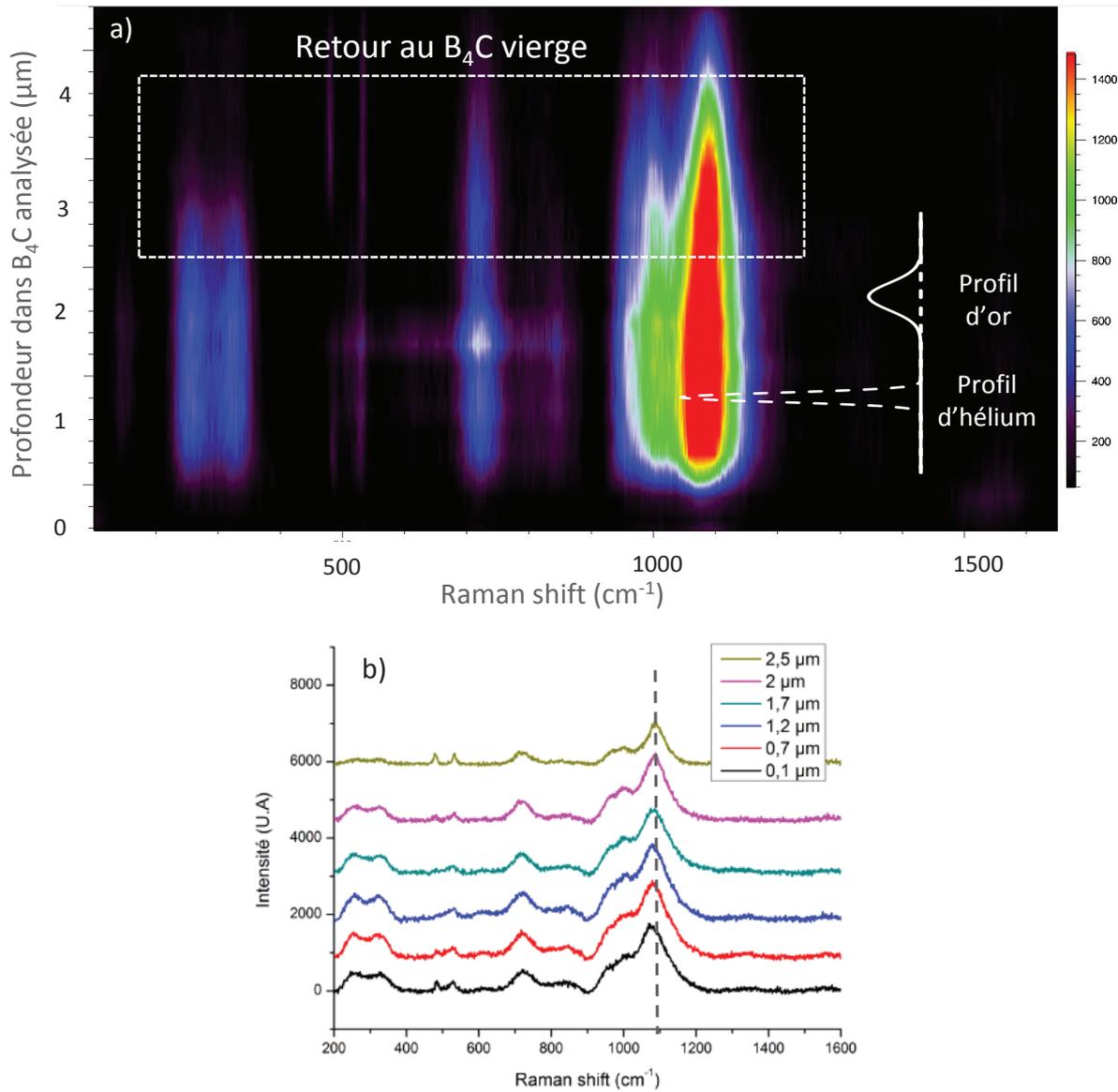


Figure III-22 : a) cartographie Raman en profondeur d'un mur FIB de B₄C implanté en double faisceau simultané à 800°C Au 10 MeV + He 500 keV non recuit, superposée aux profils d'hélium et d'or implantés. b) spectres Raman du même échantillon en fonction de la profondeur.

La cartographie Raman ci-dessus (Figure III-22a) montre que l'endommagement résiduel est très faible à 800°C, comme cela a été montré par Victor [48] mais qu'un décalage d'environ 10 cm⁻¹ de la raie à 1100 cm⁻¹ atteste que l'irradiation a tout de même induit des contraintes mécaniques dans le matériau (Figure III-22b).

Ensuite, une lame mince a été prélevée et observée au MET (Figure III-23) :

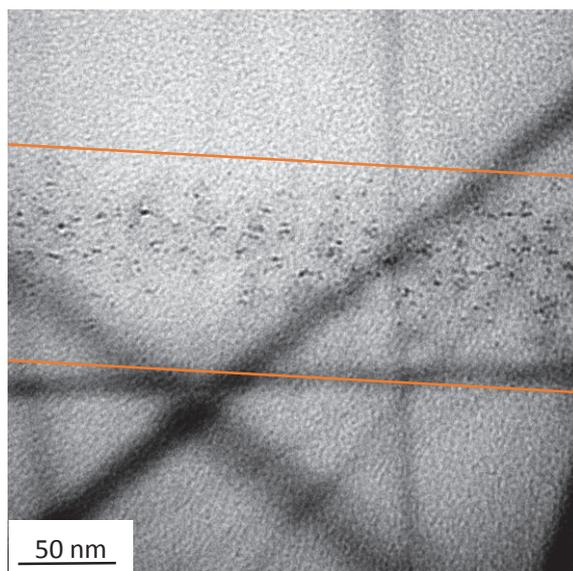


Figure III-23 : Micrographie MET de B_4C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à 800°C non recuit. Certaines bulles intragranulaires sont signalées par des flèches.

Après implantation d'or et d'hélium à 800°C dans du B_4C , les micrographies MET présentées sur la Figure III-23 montrent la présence de bulles dans la bande d'implantation de l'hélium. Elles sont petites et rondes.

Recuit 1100°C 1h :

La Figure III-24 présente les micrographies MET du B_4C implanté en double faisceau implanté à 800°C et recuit 1100°C 1h.

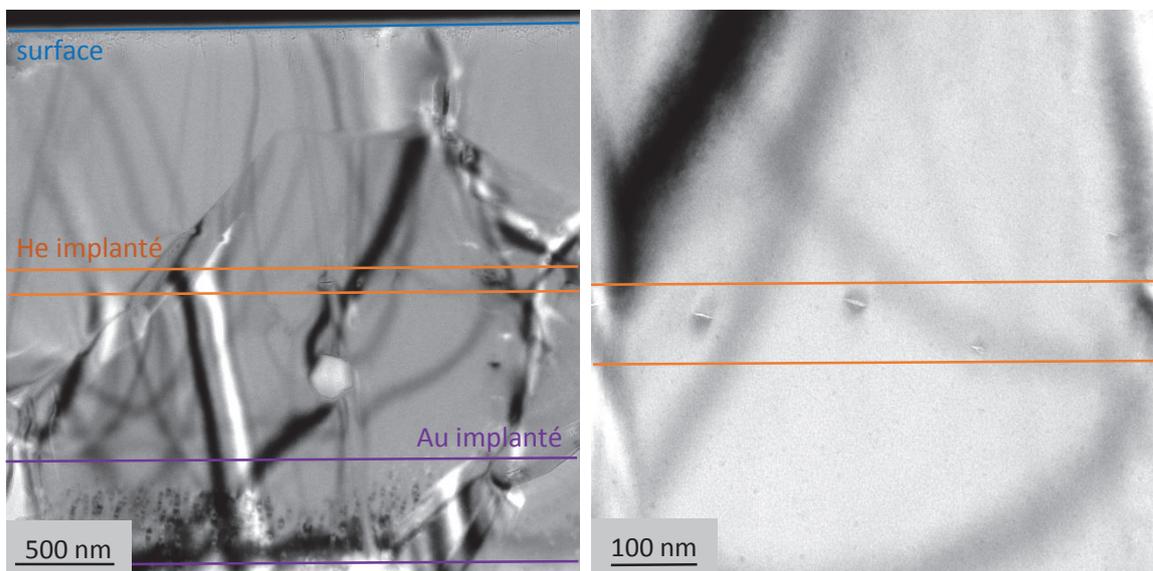


Figure III-24 : Micrographies MET de B_4C implanté en double faisceau Au 10 MeV + He 500 keV à 800°C et recuit 1100°C 1h.

Après un recuit à 1100°C 1h, des bulles dans la zone implantée de l'hélium sont visibles. La densité est plus faible qu'avant recuit, mais les bulles ont grossi (environ 30 nm) et se sont alignées. Les champs

de déformation autour des bulles sont conformes aux données de la littérature dans ces gammes de températures [1], [17]. On notera qu'une large bande de défauts est aussi présente au niveau du profil d'or, plus précisément dans la moitié la plus profonde.

Implanté à 800°C et recuit 1100°C 1h, la densité de bulles est faible alors que quand l'hélium est implanté en simple faisceau à cette même température et recuit à 1100°C 1h, la densité est plus élevée. Ceci pourrait être expliqué par l'influence du dommage électronique créé par l'or (qui est 3 fois supérieur au dommage nucléaire au niveau du profil d'hélium, cf. Figure III-12) qui inhiberait la germination d'amas. Cependant, quand la double implantation a lieu à 500°C et recuit 1100°C 1h, la densité de bulles est très élevée. L'influence du dommage électronique serait donc plus importante à 800°C

Suite à l'ensemble des implantations en double faisceau d'or et d'hélium simultanées, nous avons vu que la température d'implantation influence fortement le comportement du matériau et de l'hélium. Nos conclusions sont les suivantes :

- Pour une implantation à température ambiante, l'endommagement est important et les bulles d'hélium sont nombreuses, présentes dans toute la largeur de la bande implantée en hélium.
- Pour une implantation à 500°C, le dommage résiduel est relativement plus faible qu'à température ambiante mais la densité de bulles reste importante après recuit.
- Pour une implantation à 800°C, le dommage résiduel est encore plus faible qu'à 500°C et une faible densité de bulles est observée après recuit. Le dommage électronique semble être une des raisons de cette diminution de la densité de bulles. L'association de cette haute température et du dommage électronique induirait ainsi une forte inhibition de la formation d'amas d'hélium.
- Après un recuit à 1100°C pendant 1h, quelle que soit la température d'implantation en double faisceau, les bulles ne sont jamais bien définies, elles sont soit petites, soit constituées de plusieurs petites bulles rondes.

III.3.3. Influence du séquençage lors de la double implantation d'or et d'hélium à 500°C

Pour répondre à la question posée au paragraphe III.3.2.2 sur le rôle de l'or implanté à 500°C sur le comportement de l'hélium, nous avons lancé une campagne d'implantations/irradiations séquentielles. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour le double faisceau à 500°C, seul l'ordre des implantations change :

- 1^{ère} série : Au puis He
- 2^{ème} série : He puis Au.

La première série permet d'étudier le rôle des défauts créés par l'or sur la mobilité de l'hélium. La deuxième permet d'étudier le rôle de l'or sur la mobilité sur l'hélium déjà implanté, favorisant ainsi la germination des amas.

III.3.3.1. 1^{ère} série : Au puis He à 500°C

Non recuit :

Aucune bulle n'a été observée, tout comme après implantation d'hélium en simple faisceau à 500°C et en double faisceau à 500°C.

Recuit 700°C 1h :

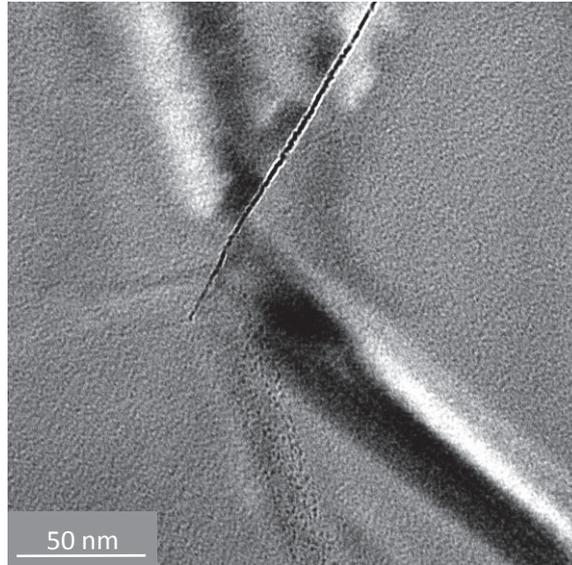


Figure III-25 : Micrographie MET sur-focalisée de B₄C implanté en double faisceau séquentiel Au 10 MeV puis He 500 keV 500°C recuit 700°C 1h.

La Figure III-25 montre qu'aucune bulle intragranulaire n'est observable. Les seules bulles visibles sont retrouvées dans les joints de grains, ce qui est similaire au simple faisceau 500°C mais différent du double faisceau simultané 500°C.

Recuit 1100°C 1h :

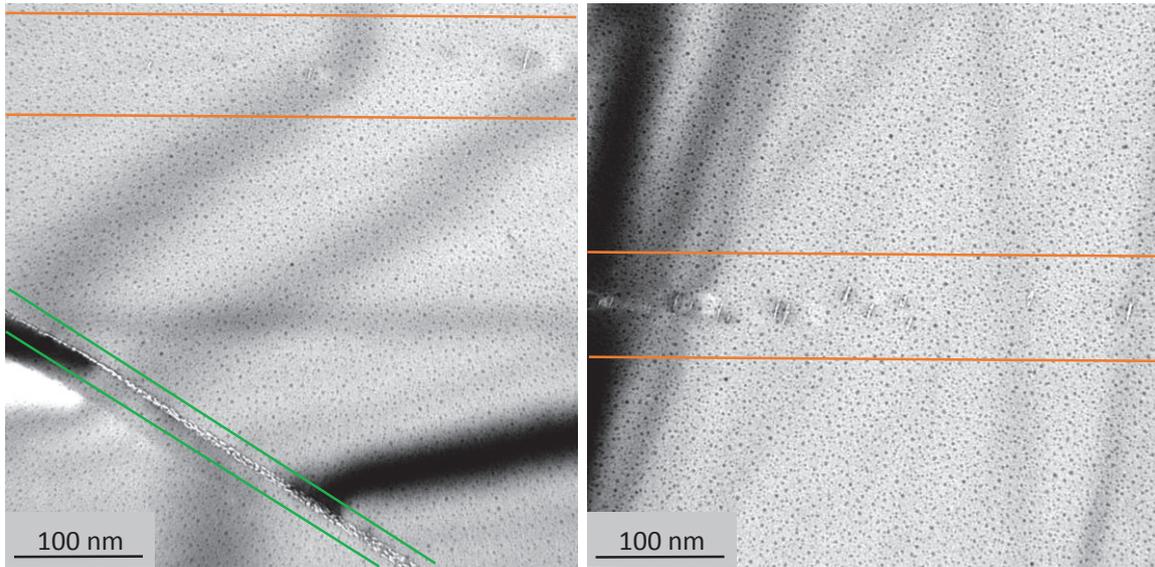


Figure III-26 : Micrographie MET sur-focalisée de B₄C implanté en double faisceau séquentiel Au 10 MeV puis He 500 keV 500°C recuit 1100°C 1h.

A haute température de recuit, les bulles sont présentes dans les grains sur la moitié de la zone implantée, comme le montre la micrographie MET correspondante en Figure III-26. Elles sont plates, avec des champs de contraintes. La densité de bulles y est faible.

Conclusion de la série Au puis He : Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus en simple faisceau d'hélium implanté en température : pas de bulle intragranulaire dans la zone implantée après un recuit à 700°C 1h et une faible densité de bulles intragranulaires dans la zone implantée après un recuit à 1100°C 1h. De plus, dans ce dernier cas, les bulles sont plates et ne sont pas constituées de plus petites bulles.

III.3.3.2. 2^{ème} série : He puis Au à 500°C

Non recuit :

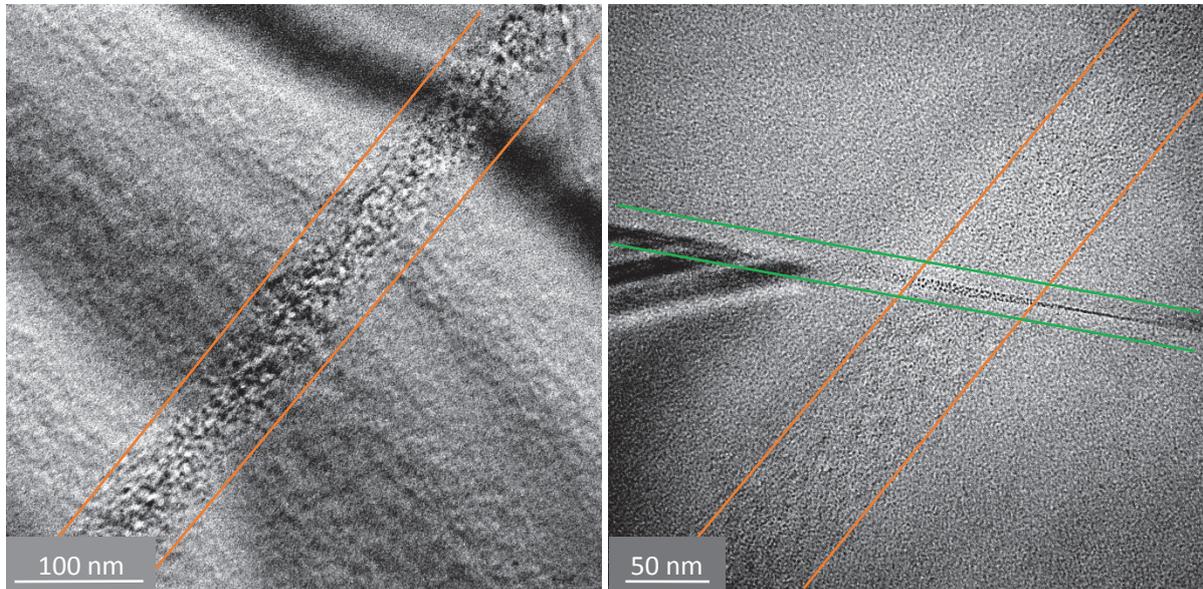


Figure III-27 : Micrographies MET sur-focalisées de B₄C implanté en double faisceau séquentiel He 500 keV puis Au 10 MeV 500°C non recuit.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure III-27 qui présente les images MET de B₄C implanté en double faisceau He puis Au non recuit, les bulles intragranulaires dans la zone implantée sont déjà présentes en grande quantité avant recuit, ce qui n'était pas le cas du double faisceau simultané 500°C non recuit. De plus, la largeur de la bande de bulles correspond quasiment à la largeur à mi-hauteur calculée par SRIM qui est de 100 nm. Mais la double implantation séquentielle à 500°C a duré deux fois plus longtemps que la double implantation simultanée. L'aspect cinétique peut être à prendre en compte.

Recuit 700°C 1h :

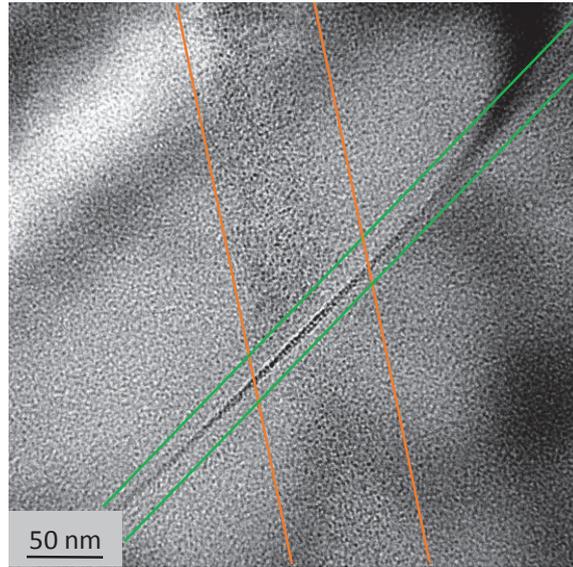


Figure III-28 : Micrographie MET sur-focalisée de B₄C implanté en double faisceau séquentiel He 500 keV puis Au 10 MeV 500°C recuit 700°C 1h.

Après un recuit à 700°C pendant 1 heure, la densité de bulles est toujours importante. Elles sont petites, rondes et occupent toute la zone implantée alors qu'elles n'en occupaient que la moitié en faisceau simultané.

Recuit 1100°C 1h :

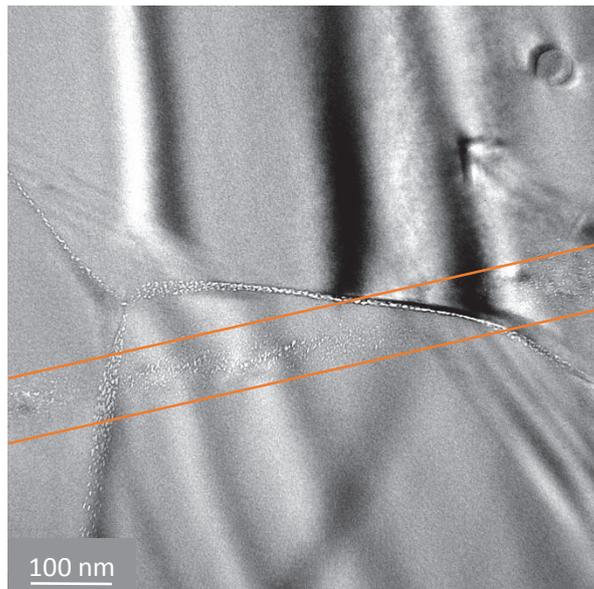


Figure III-29 : Micrographie MET sous-focalisée de B₄C implanté en double faisceau séquentiel He 500 keV puis Au 10 MeV 500°C recuit 1100°C 1h.

Après un recuit à 1100°C 1h (Figure III-29), les observations sont similaires à celles du double faisceau simultanément 500°C, avec une forte densité de bulles dans toute la zone implantée.

Conclusion de la série He puis Au : les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec le double faisceau simultanément implanté à 500°C : bulles présentes à 700°C / 1h en forte densité et avec des effets encore plus marqués : largeur de la bande de bulles plus grande, bulles présentes dès l'implantation.

Conclusion de la campagne d'irradiations séquentielles :

Les irradiations en double faisceau séquentiel ont permis de montrer, qu'en température, l'or ne joue un rôle sur le comportement de l'hélium que s'il est implanté en même temps ou après l'hélium, en favorisant la germination des bulles.

Pour comprendre un peu plus ce phénomène, nous avons simulé à l'aide de SRIM en mode full-cascades des implantations d'ions Au de 10 MeV dans une matrice de B₄C contenant 0,7% d'hélium à 1,2 µm (Figure III-30). Cela permet d'observer le déplacement de l'hélium déjà implanté dans du B₄C à forte fluence (8x10²⁰ He.cm⁻³ correspond à environ 0,7% at.). Les énergies seuil de déplacement des atomes de bore et carbone ont été reprises de Zuppiroli et al. [187], ~20 eV. L'énergie de déplacement des atomes d'hélium est tirée des résultats de calculs ab-initio réalisés au CEA/DMN/SRMP qui sont décrits au chapitre V, ~1,2 eV.

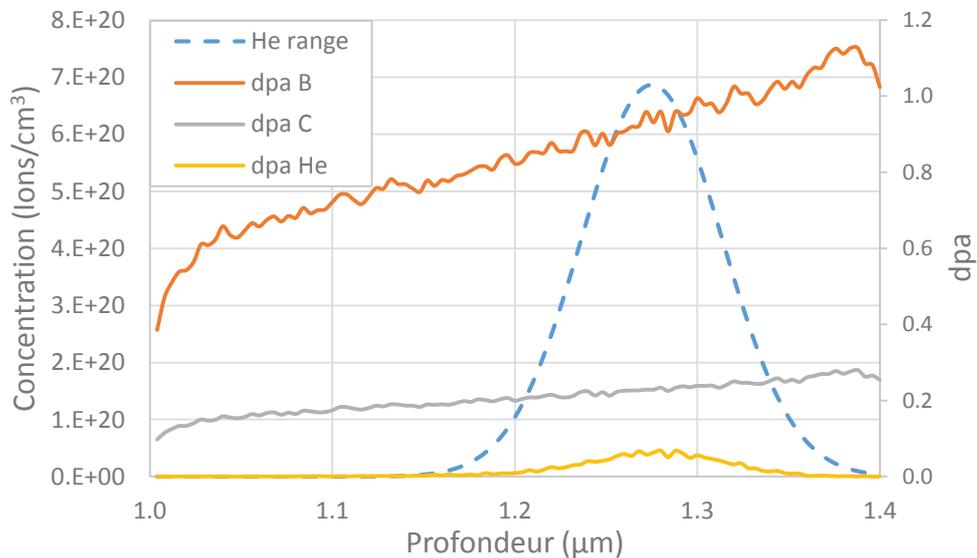


Figure III-30 : Calculs SRIM des dpa occasionnés par l'implantation d'ions Au de 10 MeV, fluence 1.10¹⁵ at/cm² sur le bore, le carbone et l'hélium présent dans une matrice de B₄C à environ 0,7%at.

Ce graphique montre que l'hélium subit de nombreux déplacements : 0,7%at. d'hélium subit 9% des dpa totaux. Cela montre que l'implantation d'or induit plus de mobilité sur l'hélium.

De même, nous avons exercé la même simulation mais cette fois-ci avec une implantation d'hélium de 500 keV (Figure III-31) :

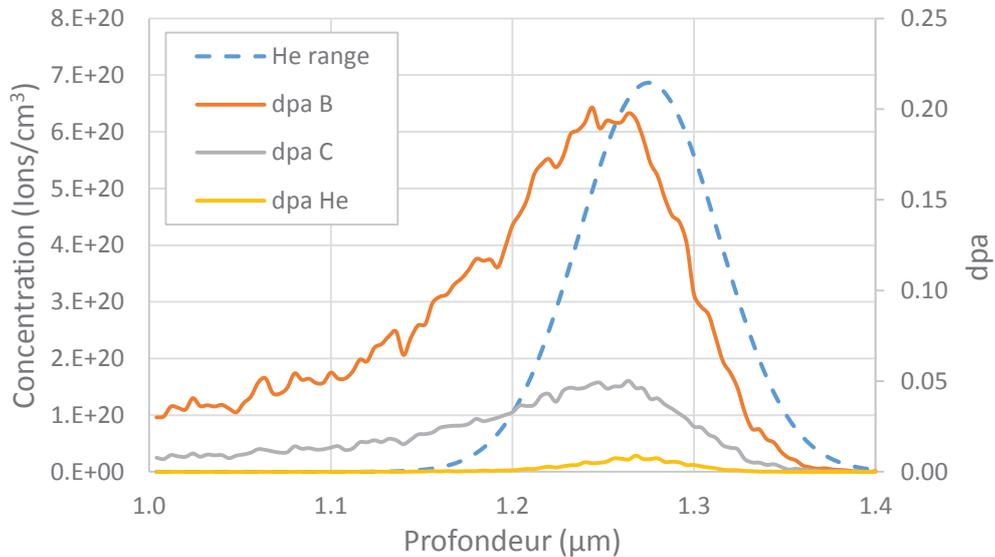


Figure III-31 : Calculs SRIM des dpa occasionnés par l'implantation d'ions He de 500 MeV, fluence 8.10^{15} at/cm² sur le bore, le carbone et l'hélium présent dans une matrice de B₄C à environ 0,7%at.

Ce graphique montre que sous implantation d'hélium, l'hélium subit aussi de nombreux déplacements : 0,7%at. d'hélium subit 7% des dpa totaux. Cela montre que l'implantation d'hélium induit aussi une forte mobilité sur l'hélium déjà implanté.

Ainsi, nous remarquons que l'hélium est plus propice à diffuser sous implantation, quel que soit l'ion utilisé (Au ou He). Mais dans nos conditions d'implantations, l'hélium implanté subit 0,02 dpa sous irradiation aux ions He et 0,1 dpa sous irradiation aux ions Au soit 5 fois moins sous irradiation aux ions hélium.

Ces estimations montrent que les dommages créés par l'hélium ou par l'or sont comparables : l'hélium implanté subit en moyenne 10 fois plus de déplacements que le bore ou le carbone, que l'ion incident soit l'hélium ou l'or. Il en ressort que le dommage créé par l'hélium sur lui-même joue peut-être un rôle similaire à celui créé par l'or sur l'hélium, c'est-à-dire en favorisant la formation de germes de bulles. Ceci rendrait compte des largeurs de bulles différentes observées dans les deux cas :

- Avec la double implantation He-Au, la bande de dommage recouvre en totalité la bande d'hélium, et la largeur de la bande de bulles est de l'ordre de 100 nm.
- Avec la simple implantation, le dommage est circonscrit sur la moitié avant du profil implanté, la bande de bulles a alors une largeur de l'ordre de 50 nm.

Cependant, la densité de dommages créés par l'hélium apparaît beaucoup plus faible que celle créée par l'or, d'où des densités de germes supérieures en double faisceau qu'en faisceau He seul (ou précédé d'or) :

Irradiation	Fluence (at.cm ⁻²)	dpa He (7x20.cm ⁻³)	dpa totaux
Au 10 MeV	1x10 ¹⁵	0,10	1,0
He 500 keV	8x10 ¹⁵	0,02	0,25

Tableau III-2 : Calculs SRIM des dpa maximum sur le bore, le carbone et l'hélium suite à une implantation d'ions Au de 10 MeV dans du B₄C contenant 0,7%at. d'hélium.

Ces réflexions semblent donc confirmer qu'une forte densité de dommage sur l'hélium lui-même est nécessaire pour la germination des amas intragranulaires. Par contre, quand des défauts structuraux sont préexistants (joints de grains, précipités, macles), leur présence suffit pour permettre la germination (voir V.2.1), ce qui signifie a contrario que les défauts créés par l'or seul dans le matériau (cas de l'implantation séquentielle Au puis He) ne sont pas des sites de germination : cette différence d'effet des défauts structuraux et des défauts d'irradiation devrait être interrogée. Enfin, ce rapport dpa He / dpa totaux, de l'ordre de 10, apparaît semblable à celui qui se produit en réacteur (voir Annexe B). On peut donc considérer qu'au regard des dommages produits, notre simulation en double faisceau est réaliste.

Au final, on observe donc un jeu complexe des différents paramètres d'irradiation : température, dommage, type de dommage, concentration d'hélium. La plage de température 500°C – 800°C, qui correspond à celle estimée pour le carbure de bore dans ASTRID (barres de commande et PNS), semble correspondre également à un changement de régime dans la formation des amas d'hélium.

III.4. Comportement de l'hélium à très haute température

Nous avons vu aux paragraphes III.1 et III.2 qu'à 1100°C, si l'hélium est implanté en faible concentration à RT ou en forte concentration à 500°C, il n'y a pas de bulles intragranulaires après un recuit à 700°C 1h. Pourtant, après un recuit à 1100°C 1h, les bulles intragranulaires apparaissent dans la zone implantée dans ces 2 cas. De plus, quand l'hélium est implanté à température ambiante ou 500°C et recuit 1100°C 1h, les bulles sont bien définies et plates, ce qui n'est pas le cas si l'hélium est implanté à 800°C ou en double faisceau. Nous avons supposé que d'autres mécanismes sont mis en jeu à plus haute température. Nous avons donc implanté de l'hélium à 500°C et avons effectué des recuits à des très hautes températures : 1300°C 1h et 1500°C 1h.

Recuit 1300°C 1h :

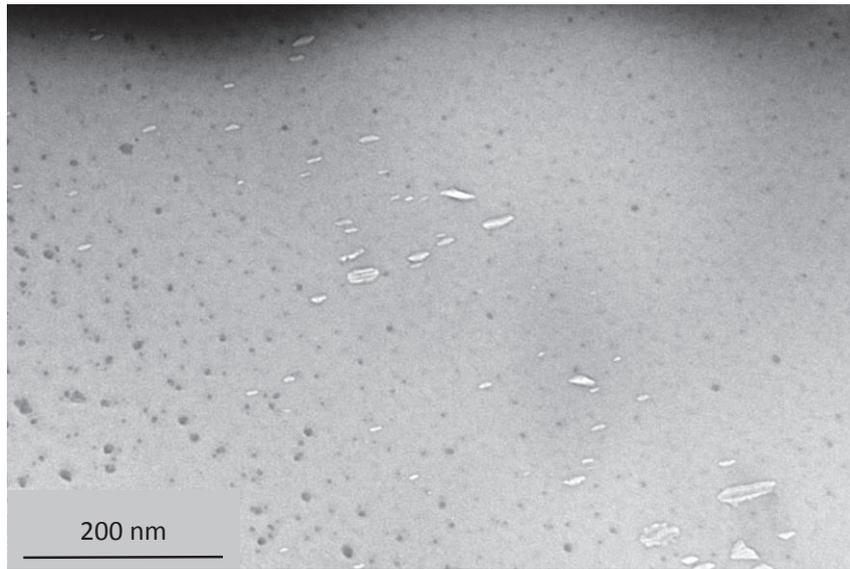


Figure III-32 : Micrographie MET sous-focalisée de B₄C implanté ⁴He 2,8-2,9-3,0 MeV à 500°C et recuit 1300°C 1h.

A cette température de recuit, les bulles ont un faciès différent de celui après un recuit 1100°C 1h (Figure III-9) où elles étaient plates. En effet, à 1300°C, les bulles deviennent polygonales, comme le montre la Figure III-32 et les champs de déformation ont disparu.

Recuit 1500°C 1h :

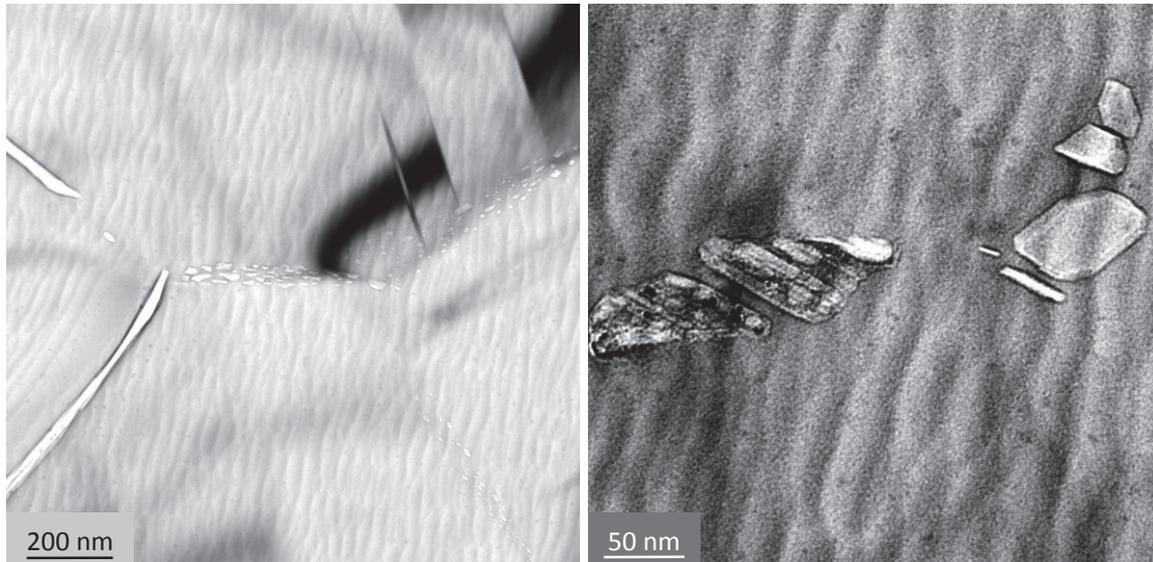


Figure III-33 : Micrographies MET sous-focalisées de B₄C implanté ⁴He 2,8-2,9-3,0 MeV à 500°C et recuit 1500°C 1h.

A 1500°C 1h, les bulles intragranulaires ont presque entièrement disparu. Les dernières bulles restantes sont plus grosses (>50 nm) et sont complètement polyédriques. Ce type de bulles est visible sur la Figure III-33.

Ces recuits à très hautes températures montrent que l'hélium se comporte différemment au-delà de 1100°C : vers 1100°C, les bulles apparaissent quelle que soit la fluence ou la température d'implantation; à des températures supérieures, les bulles grossissent et deviennent polyédriques. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par Stoto et al. [124], [125]. Ces derniers ont implanté de l'hélium à haute énergie à différentes températures. Aux températures élevées, ils observent des bulles polyédriques (cf. Figure I-29) et les joints de grains sont entièrement décorés de ces bulles (cf. Figure I-30), ce qui est cohérent avec les observations réalisées ici à 1500°C. Ces résultats sont aussi cohérents avec ceux retrouvés dans la littérature [91], [110]–[112], [114], [115], [117]. Il est à noter que ce changement de régime ne correspond pas à la température de transition fragile – ductile de B₄C, identifiée vers 1600°C [187] et doit donc être attribué à des défauts de nature différente (par exemple, lacunes thermiques).

III.5. Résumé

Un grand nombre de paramètres ont été explorés au cours de ce chapitre, conduisant à des observations complexes. Nous en proposons un résumé sous forme d'organigrammes permettant d'avoir une vue d'ensemble de la démarche et de comprendre les étapes qui nous ont poussés à réaliser certaines conditions d'implantations et de recuits et d'en arriver à nos conclusions (Figure III-34 et Figure III-35).

Influence de l'endommagement à température ambiante :

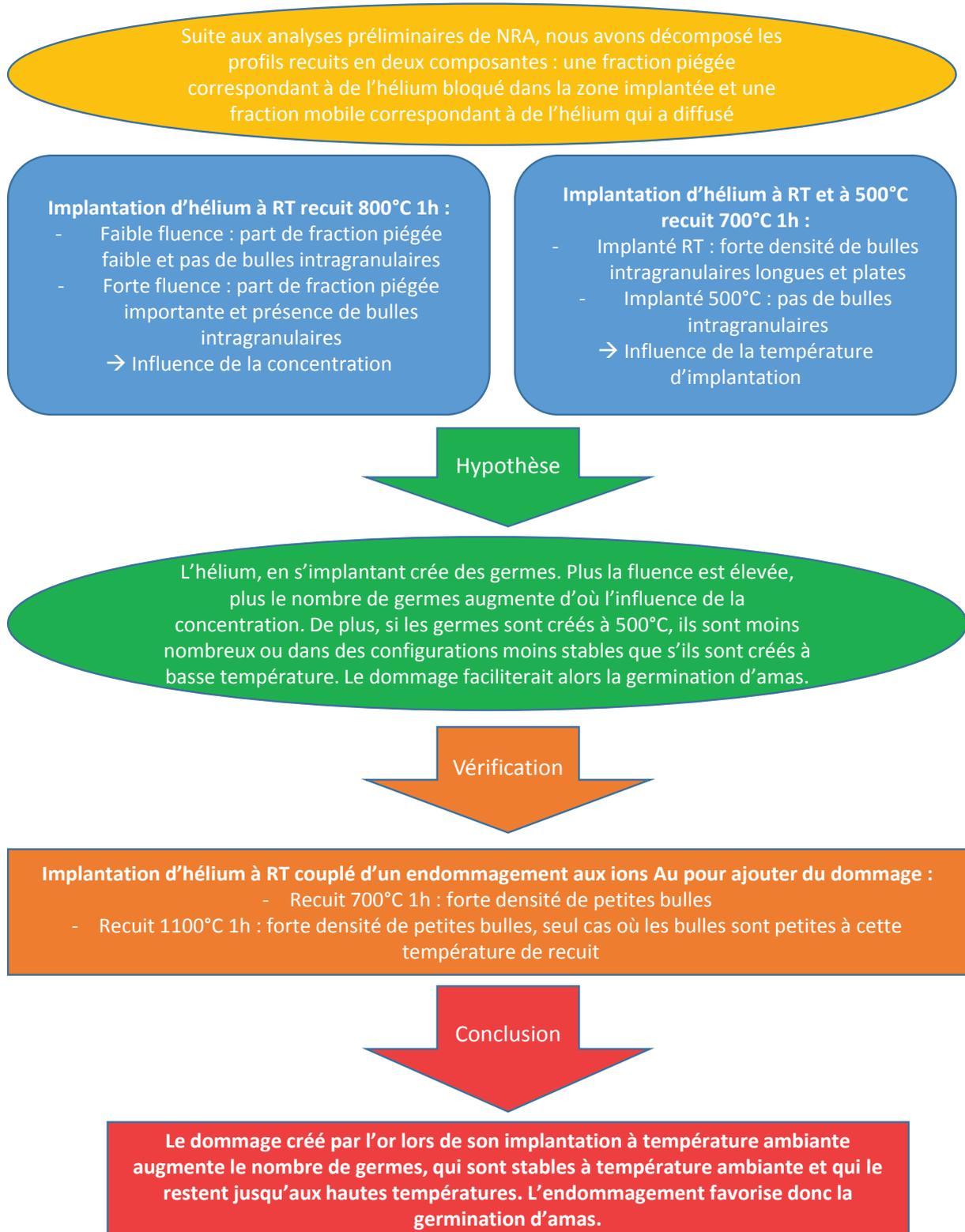


Figure III-34 : Démarche utilisée, observations et analyses réalisées pour mettre en évidence l'influence de l'endommagement.

Le rôle de l'or implanté à 500°C :

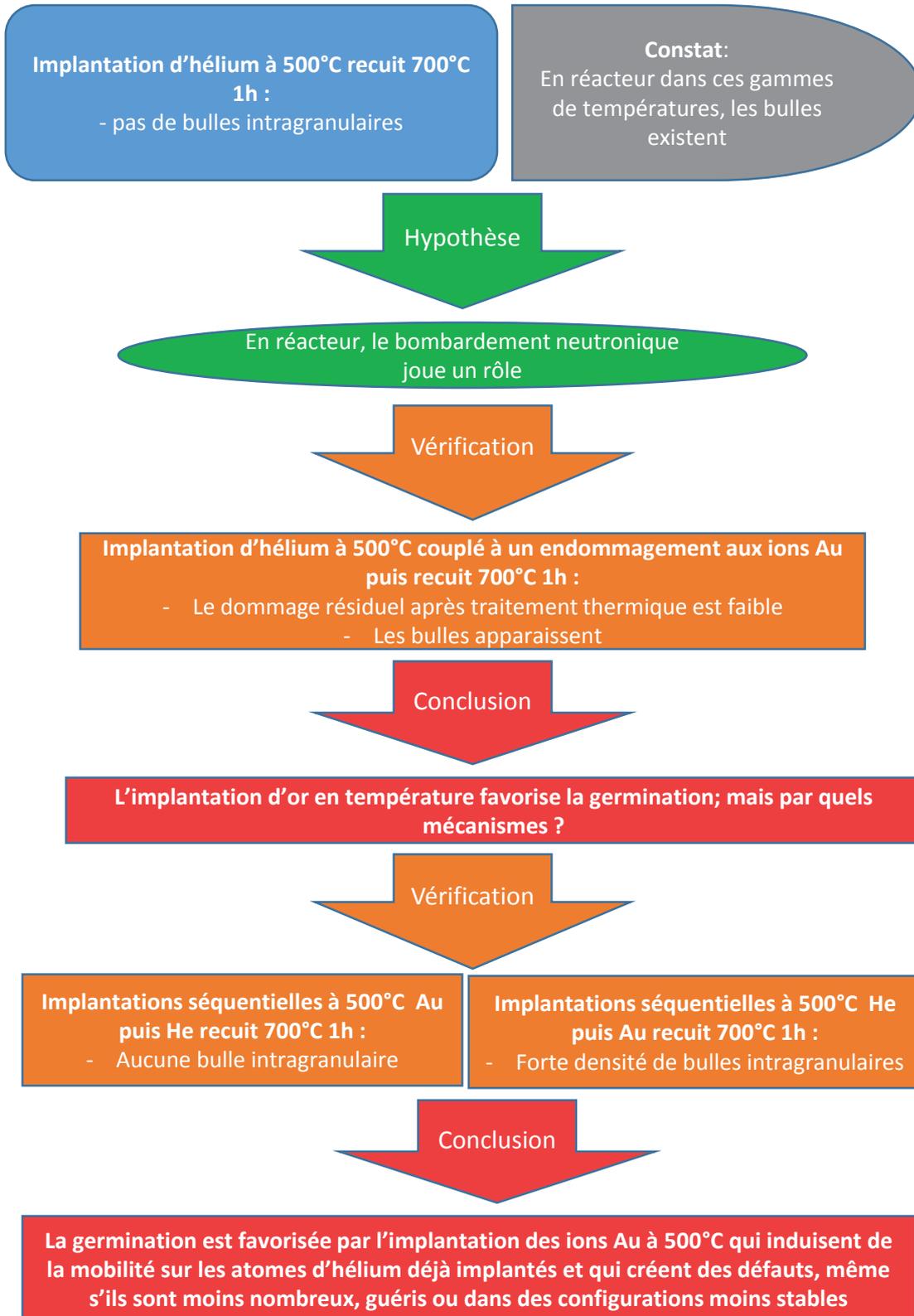


Figure III-35 : Démarche utilisée, observations et analyses réalisées pour l'étude de l'influence des ions Au

Maintenant que nous avons une meilleure connaissance du comportement de l'hélium dans la zone implantée, nous allons étudier son comportement en dehors de cette zone. Notamment dans ce chapitre, nous avons souvent observé des bulles dans les joints de grains sans les décrire. Le rôle des joints de grains sera donc discuté au chapitre suivant.

Chapitre IV. Le rôle des joints de grains sur la mobilité de l'hélium

IV.1. Observations des joints de grains au MET	150
IV.1.1. Implantation de l'hélium à température ambiante	150
IV.1.2. Implantation de l'hélium à 500°C.....	151
IV.1.3. Implantation de l'hélium à 800°C.....	153
IV.1.4. Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à température ambiante.....	154
IV.1.5. Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à 500°C.....	154
IV.1.6. Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à 800°C.....	155
IV.2. Effet des recuits à hautes températures et longues durées sur les profils d'hélium.....	157
IV.3. Rôle de la taille de grains sur la mobilité de l'hélium	159
IV.3.1. Observations MET des microstructures fines implantées en hélium.....	159
IV.3.2. Comparaison NRA/MET des petites microstructures.....	160
IV.3.3. Comportement de l'hélium dans du B ₄ C à gros grains.....	161
IV.4. L'hélium dans les joints de grains à très haute température	162
IV.5. Conclusion	163

Dans le chapitre III, nous avons fait une étude paramétrique du comportement de l'hélium dans la zone implantée. Sur la plupart des micrographies MET, des bulles dans les joints de grains ont été observées. Nous allons donc dans ce chapitre faire une étude approfondie du rôle des joints de grains. Nous allons tout d'abord reprendre les échantillons étudiés au chapitre III et observer au MET les joints de grains puis nous étudierons l'influence de la taille de grains de B₄C.

IV.1. Observations des joints de grains au MET

Dans les expériences qui suivent, les observations ont été réalisées sur du B₄C pastilles HP ou EP qui ont des distributions de tailles de grains similaires et moyennes. Les bandes oranges correspondent à la zone implantée ; les bandes vertes aux joints de grains contenant des bulles ; les bandes bleues en pointillées correspondent aux joints de grains ne contenant pas de bulles.

IV.1.1. Implantation de l'hélium à température ambiante

Du B₄C pastille HP a été implanté en hélium à forte fluence (8×10^{15} at.cm⁻²), à température ambiante, puis recuit à 700°C et à 1100°C pendant 1h. Des lames minces ont été prélevées au FIB et observées au MET. Les micrographies correspondantes sont montrées sur la Figure IV-1.

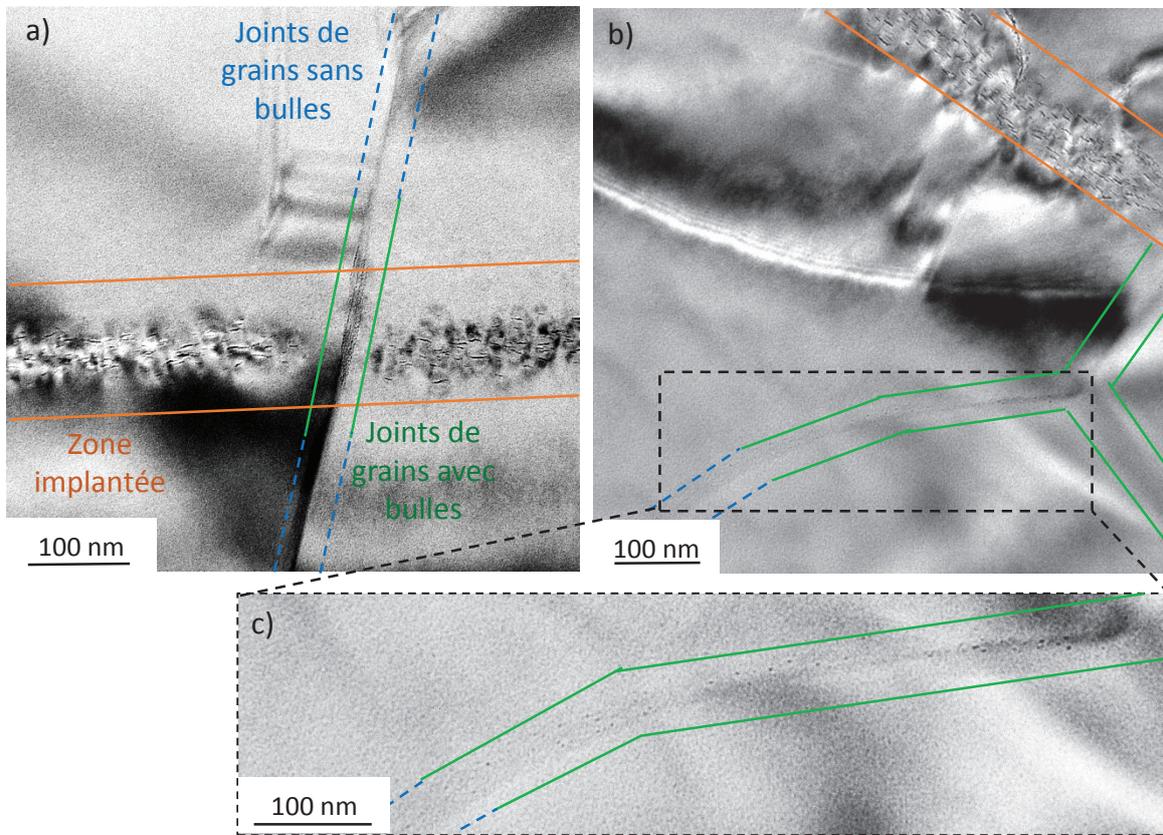


Figure IV-1 : Micrographies MET sur-focalisées de B₄C implanté en ⁴He 500 keV 8×10^{15} .cm⁻² à température ambiante. a) recuit 700°C 1h ; b) et c) recuit 1100°C 1h (le contour observable au milieu de la micrographie correspond à l'ombre d'un diaphragme, il ne s'agit pas d'un joint de grains). En orange, la zone implantée ; en vert, les joints de grains où des bulles sont visibles ; en bleu et pointillé, les joints de grains où aucune bulle n'est observable.

La zone implantée a déjà été décrite au chapitre III. Au niveau des joints de grains, des bulles sont observées. Après un recuit à 700°C 1h (Figure IV-1a), elles sont visibles dans les joints de grains qui coupent la zone implantée mais également en dehors de celle-ci, jusqu'à environ une centaine de nanomètres. De même, après un recuit à 1100°C 1h (Figure IV-1 b et c), mais les bulles sont observables à plus longues distances, jusqu'à 1 μm pour l'ensemble des joints de grains entourant la zone

implantée. De plus, la densité de bulles dans les joints de grains diminue en s'éloignant de la zone implantée.

IV.1.2. Implantation de l'hélium à 500°C

Du B_4C pastille HP a été implanté en hélium à forte fluence (8×10^{15} at.cm⁻²) à 500°C, recuit à 700°C et 1100°C pendant 1h puis des lames minces ont été prélevées au FIB et observées au MET. Les observations réalisées sont montrées sur la Figure IV-2.

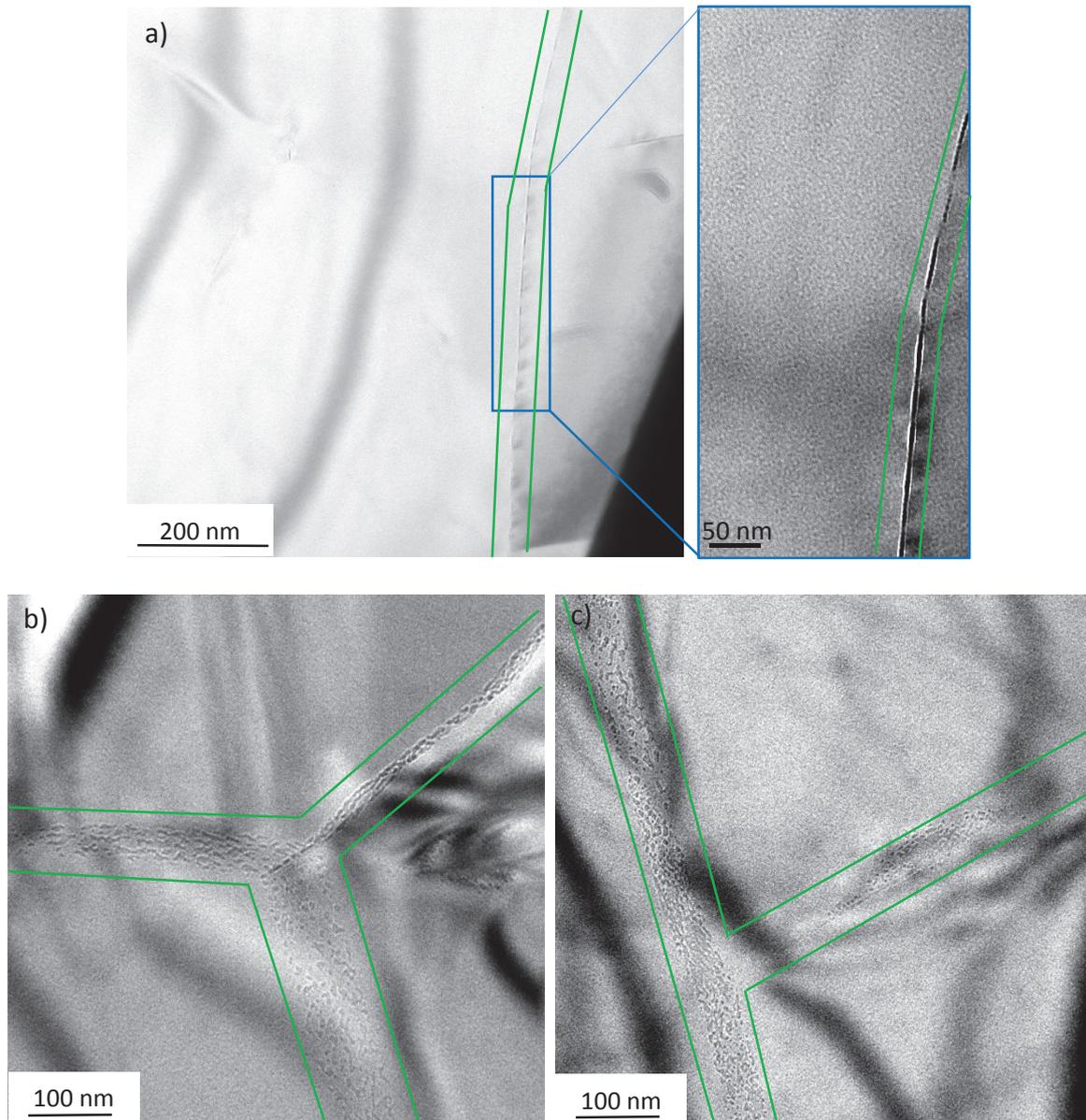


Figure IV-2 : Micrographies MET sur-focalisées de B_4C implanté 4He 500 keV 8×10^{15} .cm⁻² à 500°C
a) recuit 700°C 1h ; b) et c) recuit 1100°C 1h.

Lors du recuit à 700°C 1h (Figure IV-2 a), les bulles apparaissent dans les joints de grains alors qu'il n'y a pas encore de bulles dans la bande implantée dans ces conditions (paragraphe III.2.1). Cela montre que les joints de grains sont une zone où la coalescence de l'hélium est facilitée. De plus, ces bulles

sont retrouvées à de plus longues distances, de l'ordre de 600 nm de chaque côté de la zone implantée (dans les joints de grains entourant la zone implantée), alors qu'elles n'étaient visibles qu'à environ 100 nm de la zone implantée quand l'hélium était implanté à température ambiante. Ainsi, on montre que la concentration de bulles dans les joints de grains diminue avec la distance depuis la zone implantée. Ce résultat rejoint les conclusions faites au chapitre III : quand l'hélium est implanté en température, la fraction piégée est plus faible que s'il est implanté à température ambiante et l'hélium peut donc diffuser en plus grande quantité sur de longues distances. Ceci justifierait le fait que nous retrouvions de l'hélium à plus grande distance dans les joints de grains quand il est implanté à 500°C.

Lors d'un recuit à 1100°C (Figure IV-2 b et c), l'ensemble des joints de grains entourant la zone implantée est constellé de bulles, plutôt de forme ronde, alors que dans la bande implantée et dans ces conditions, elles sont plates. Le mécanisme de formation des bulles est donc différent dans les grains et dans les joints de grains.

Nous avons aussi prélevé une lame mince du même échantillon mais non recuit. Aucune bulle n'a été observée. Or, Tarasikov [112] a irradié du B₄C en réacteur à 400°C pendant plusieurs mois et a observé des bulles dans les joints de grains. On peut donc supposer qu'un aspect cinétique intervient. Pour le vérifier, nous avons effectué un recuit de nos échantillons à 500°C pendant 10 heures et l'avons observé au MET (Figure IV-3). Ce recuit de 10 heures a été choisi suite au calcul du coefficient de diffusion décrit au chapitre V. Les longueurs de diffusion à cette température et durée de recuit sont similaires à celles d'un recuit à 400°C pendant 1 mois.

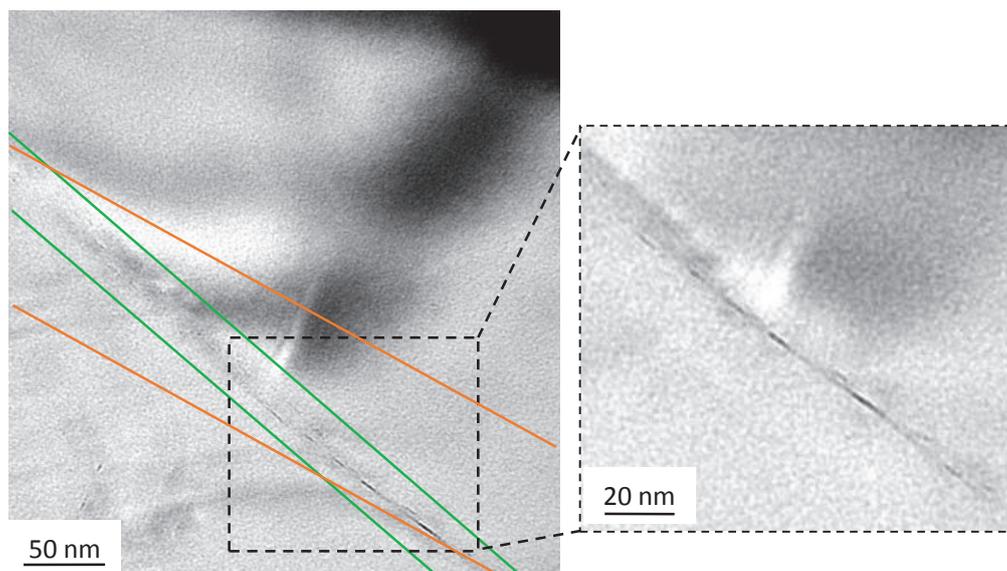
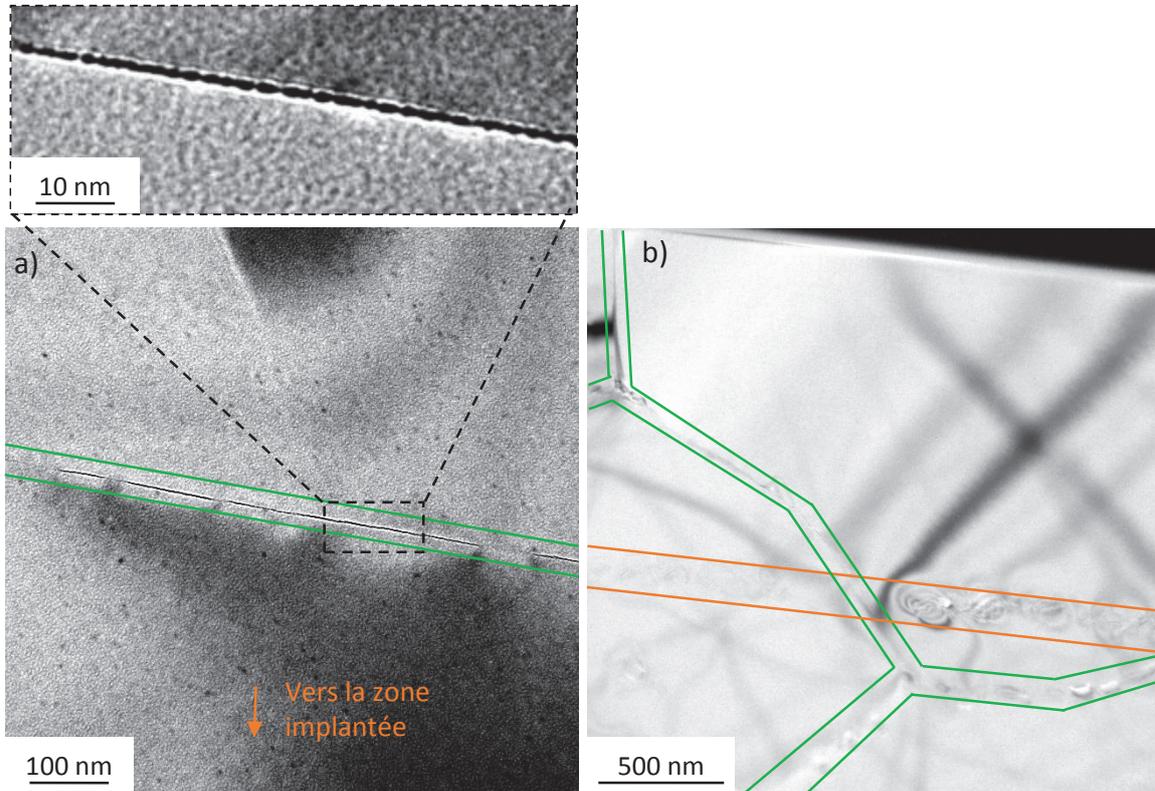


Figure IV-3 : Micrographie MET sur-focalisée de B₄C implanté ⁴He 500 keV 8x10¹⁵.cm⁻² à 500°C recuit à 500°C pendant 10 heures.

Après un recuit à 500°C pendant 10 heures, les bulles dans les joints de grains apparaissent mais seulement dans les portions de joints de grains à l'intérieur de la zone implantée, signifiant une diffusion limitée, ce qui est conforme aux observations de Tarasikov [112].

IV.1.3. Implantation de l'hélium à 800°C

Du B₄C pastille HP a été implanté en hélium à forte fluence (8×10^{15} at.cm⁻²) à 800°C, non recuit et recuit 1100°C pendant 1h, puis des lames minces ont été prélevées au FIB et observées au MET. Les micrographies correspondantes sont montrées sur la Figure IV-4.



**Figure IV-4 : Micrographies MET sur-focalisées de B₄C implanté ⁴He 500 keV 8×10^{15} .cm⁻² à 800°C
a) non recuit ; b) recuit 1100°C 1h.**

Quand l'hélium est implanté à 800°C, les bulles sont déjà présentes dans les joints de grains. Elles sont petites et rondes et tendent à se rassembler en plus longues bulles. Stoto et al. [125], qui ont implanté de l'hélium dans du B₄C à 900°C, observent des bulles lenticulaires dans les joints de grains. Cette différence peut être associée au temps d'implantation qui est plus long dans ses expériences (9h) que dans les nôtres (3h).

Après un recuit à 1100°C 1h, les bulles ont grossi et sont présentes dans l'ensemble des joints de grains entourant la zone implantée. Ces résultats sont comparables à ceux de Stoto et al. [2, 3] où les bulles dans les joints de grains commencent à être tridimensionnelles et à ceux de Tarasikov [112] où les bulles sont entièrement tridimensionnelles mais après un très long recuit (60h) à 1200°C.

Dans les deux cas, 800°C et 1100°C, la densité de bulles dans les joints de grains diminue avec la distance depuis la zone implantée.

IV.1.4. Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à température ambiante

Du B_4C pastille HP a été implanté en hélium à forte fluence (8×10^{15} at.cm⁻²) et simultanément avec des ions Au (1×10^{15} at.cm⁻²) à température ambiante, puis recuit à 700°C et 1100°C pendant 1h. Des lames minces ont ensuite été prélevées au FIB et observées au MET. Les micrographies sont montrées sur la Figure IV-5.

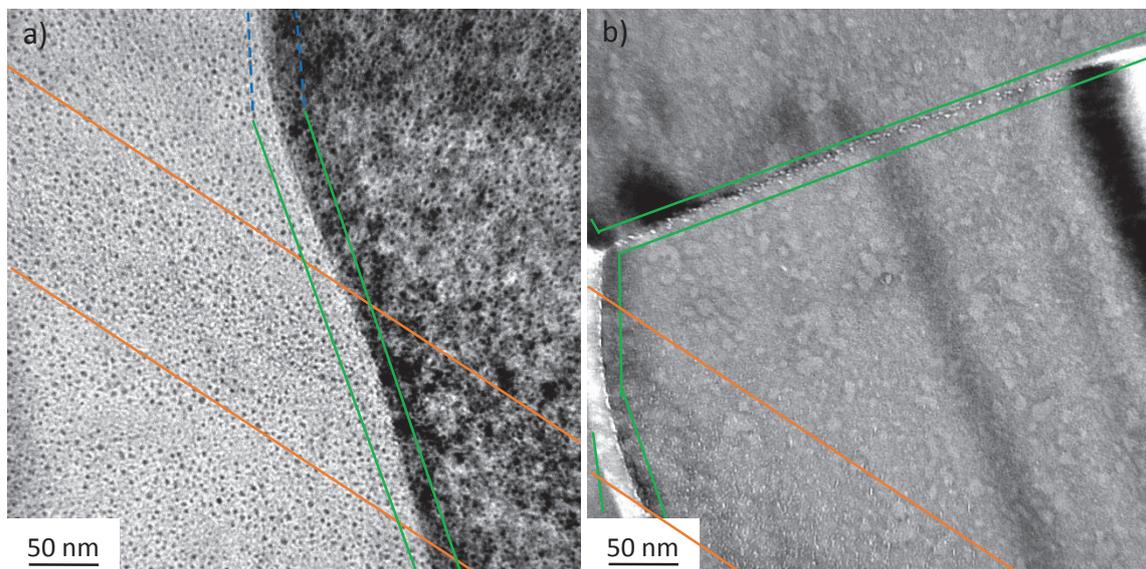


Figure IV-5 : Micrographies MET sous-focalisées de B_4C implanté en double faisceau simultané Au 10 MeV + He 500 keV à température ambiante. a) recuit 700°C 1h, les bulles apparaissent ici en blanc ; b) recuit 1100°C 1h.

L'observation des bulles dans les joints de grains dans du B_4C implanté en double faisceau simultané à température ambiante est similaire à celle du simple faisceau implanté à température ambiante : après un recuit 700°C 1h (Figure IV-5a), les bulles dans les joints de grains sont visibles à des faibles distances (100 nm de la zone implantée) ; après un recuit 1100°C 1h (Figure IV-5b), les bulles sont retrouvées dans l'ensemble des joints de grains entourant la zone implantée avec une concentration plus faible dans les joints de grains plus distants de la zone implantée.

Le dommage induit par les ions Au ne semble donc pas influencer la coalescence dans les joints de grains. Il y a donc suffisamment de défauts dans les joints de grains pour constituer les sites de germination des bulles et que l'ajout de dommage ne soit ni nécessaire ni significatif.

IV.1.5. Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à 500°C

Du B_4C pastille HP a été implanté en hélium à forte fluence (8×10^{15} at.cm⁻²) et simultanément en or (1×10^{15} at.cm⁻²) à 500°C, recuit à 700°C pendant 1h et 10h et à 1100°C pendant 1h. Des lames minces ont été prélevées au FIB et observées au MET. Les micrographies sont montrées sur la Figure IV-6.

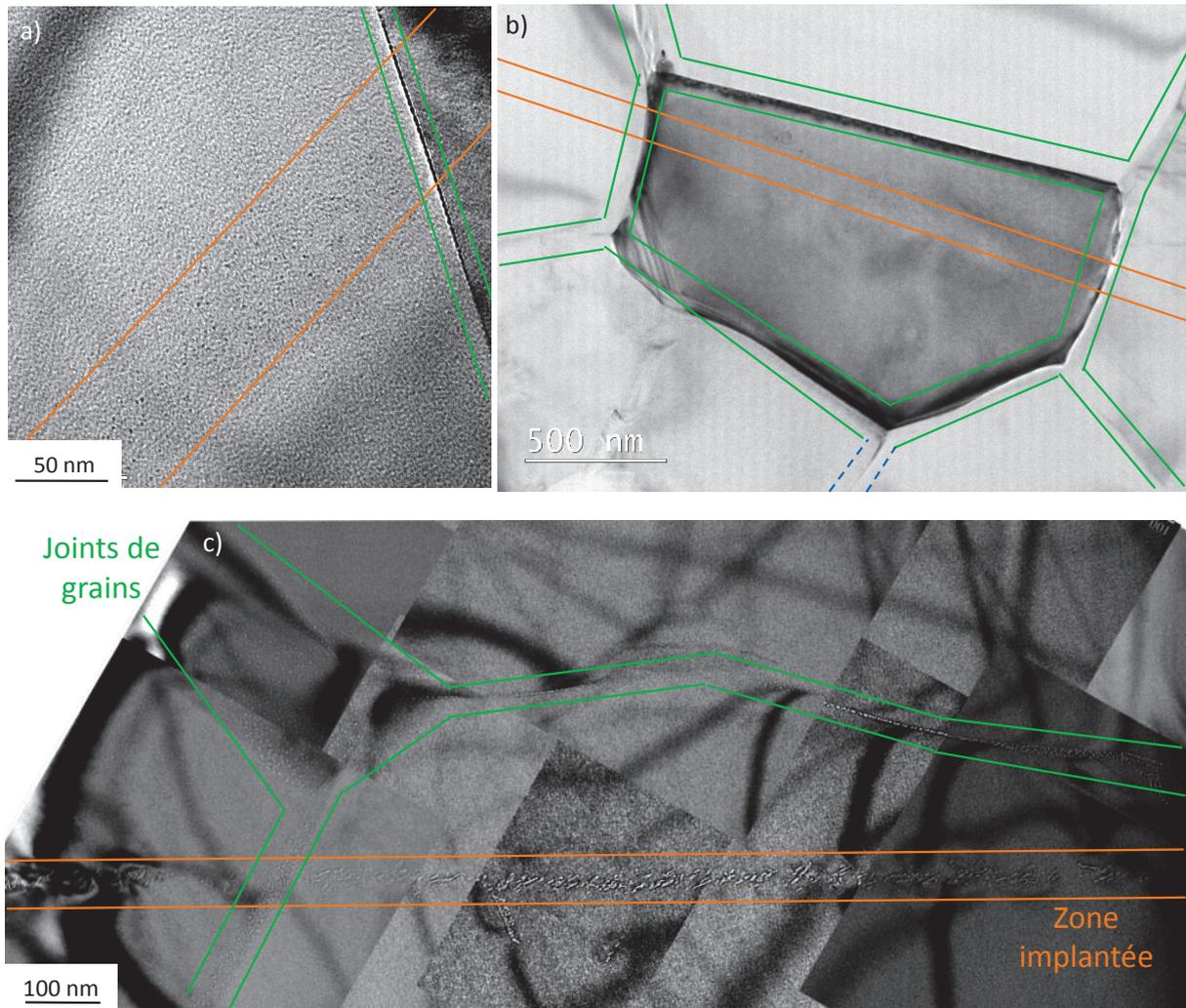


Figure IV-6 : Micrographies MET de B_4C implanté en double faisceau Au 10 MeV + He 500 keV à $500^\circ C$. a) recuit $700^\circ C$ 1h ; b) recuit $700^\circ C$ 10h, le grain apparaît foncé car il est en axe de zone $(011)_{rh}$; c) recuit $1100^\circ C$ 1h.

Pour les trois recuits, $700^\circ C$ 1h, $700^\circ C$ 10h et $1100^\circ C$ 1h, les bulles sont observées dans les joints de grains entourant la zone implantée. Ce cas est similaire aux observations sur du B_4C implanté en simple faisceau à $500^\circ C$. Cependant, pour le recuit à $700^\circ C$ 1h, les bulles d'hélium ne sont observées qu'à des faibles distances de la zone implantée pour le double faisceau alors qu'en simple faisceau, les bulles étaient retrouvées à de plus longues distances : le piégeage accru dans la bande implantée induit donc logiquement une réduction sensible de la quantité d'hélium susceptible de diffuser jusqu'aux joints de grains.

IV.1.6. Implantation de l'hélium avec ajout de dommage à $800^\circ C$

Du B_4C pastille HP a été implanté en hélium à forte fluence (8×10^{15} at.cm $^{-2}$) et simultanément en or (1×10^{15} at.cm $^{-2}$) à $800^\circ C$, non recuit et recuit à $1100^\circ C$ pendant 1h puis des lames minces ont été prélevées au FIB et observées au MET. Les micrographies sont montrées sur la Figure IV-7.

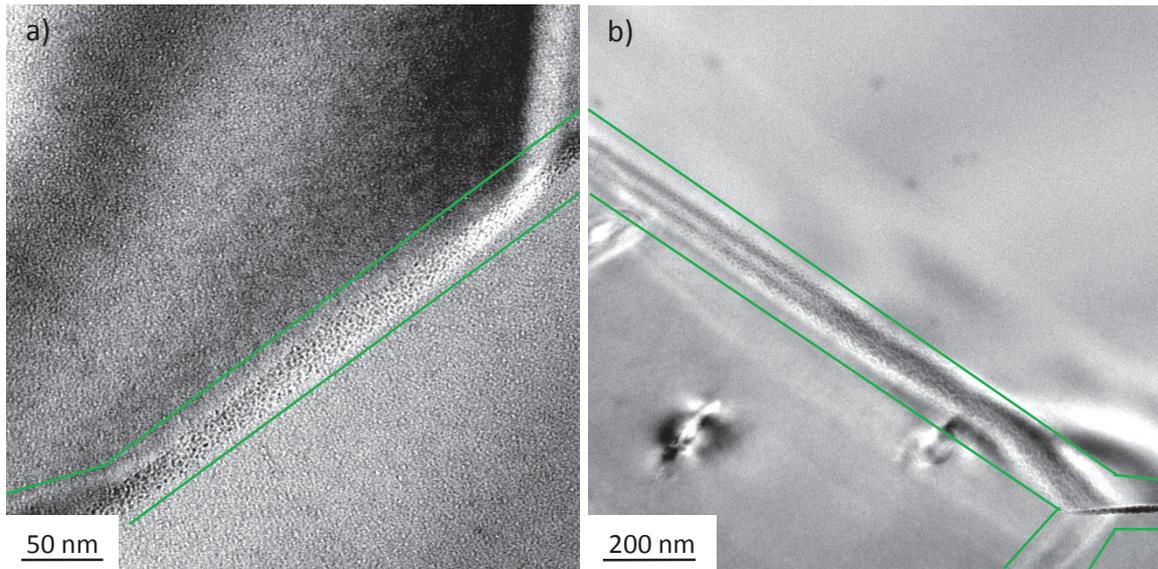


Figure IV-7 : Micrographies MET de B₄C implanté en double faisceau Au 10 MeV + He 500 keV à 800°C. a) non recuit ; b) recuit 1100°C 1h.

Dans les deux cas, non recuit et recuit 1100°C 1h, les bulles sont retrouvées dans les joints de grains entourant la zone implantée. Celles-ci sont en forte densité et cette densité diminue avec la distance à la zone implantée, ce qui est similaire au simple faisceau d'hélium implanté à 800°C.

Suite à toutes ces observations, nos conclusions sont les suivantes :

- Après des recuits à 700°C et plus, quelles que soient les conditions d'implantation, les bulles sont présentes dans les joints de grains. Cela montre l'importance du piégeage aux joints de grains et l'aisance qu'à l'hélium d'y coalescer. Ce résultat a été trouvé aussi dans la littérature, notamment pour les hautes températures [112], [113], [124], [125].
- Les bulles dans les joints de grains sont retrouvées à des distances variables : quand l'hélium est implanté à température ambiante et le recuit peu intense (700°C 1h), les bulles sont observées à de faibles distances de la zone implantée (100 nm). Quand l'hélium est implanté à 500 ou 800°C, les bulles peuvent être retrouvées à de plus longues distances (jusqu'à 600 nm). Après des recuits à 1100°C 1h, les bulles ont toujours été observées jusqu'à de longues distances, quelles que soient les conditions d'implantation.
- La concentration de bulles dans les joints de grains entourant la zone implantée diminue avec la distance à la zone implantée.
- Dans les joints de grains qui n'entourent pas la zone implantée, c'est-à-dire qui ne sont pas en vue directe de la zone implantée, aucune bulle n'a été observée. Nous supposons donc qu'il n'y a pas de diffusion de l'hélium dans et entre les joints de grains et donc que ces derniers sont des pièges à hélium de forte efficacité.
- Autant le dommage créé par l'or a des effets importants sur la germination des bulles dans la zone implantée, autant il semble sans effet prononcé sur la précipitation aux joints de grains.

Pour valider l'importance du piégeage aux joints de grains, nous avons effectué des analyses NRA pour les plus hautes températures et plus longues durées de recuit.

IV.2. Effet des recuits à hautes températures et longues durées sur les profils d'hélium

Des échantillons de B_4C (pastille HP) ont été implantés en hélium à température ambiante à faible fluence ($2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) et recuits à des températures élevées : 900 et 1000°C 1h et pendant des durées plus longues à 800°C : 1h, 3h et 10h. Les profils d'hélium correspondants obtenus par NRA sont montrés sur la Figure IV-8.

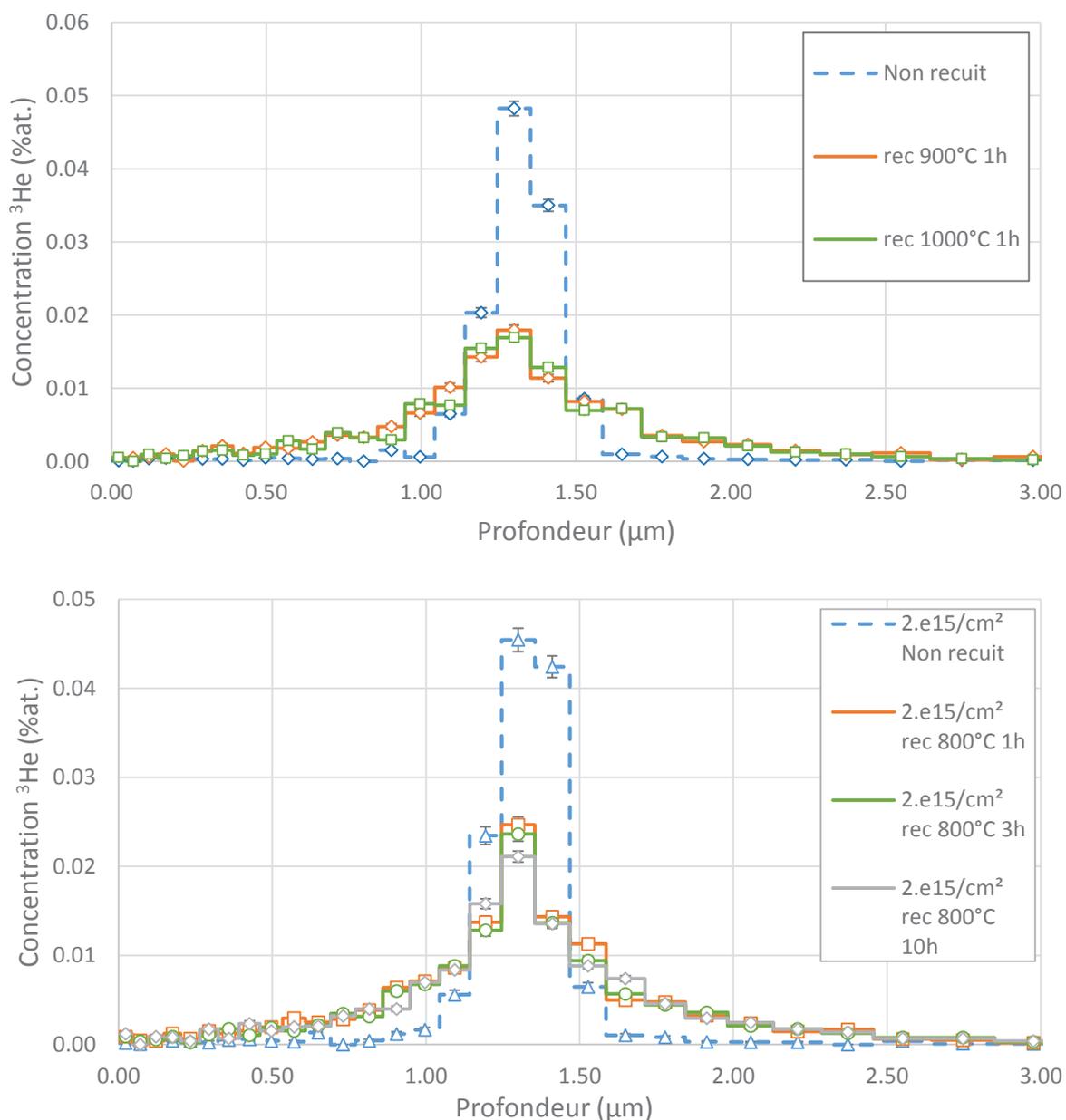


Figure IV-8 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B_4C implanté ${}^3\text{He}$ RT $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Haut : non recuit et recuit 900 et 1000°C 1h ; Bas : non recuit et recuit 800°C 1h, 3h et 10h.

Tout d'abord, on observe que les profils se sont élargis après recuit montrant qu'une diffusion d'hélium a eu lieu. Au vu de leur forme, les profils ont donc été décomposés en deux composantes gaussiennes,

comme cela a été réalisé au chapitre III. Les largeurs à mi-hauteur des profils sont rassemblées dans le Tableau IV-1.

Recuits	Non recuit	800°C 1h	800°C 3h	800°C 10h	900°C 1h	1000°C 1h
Largeur à mi-hauteur Fm (µm)	0,25	1,03	1,08	1,12	1,1	1,16
Intégrale Fm / Intégrale non recuit	--	22%	21%	24%	22%	25%

Tableau IV-1 : Largeurs à mi-hauteur et ratios des intégrales des fractions mobiles des profils d'hélium dans du B₄C implanté ³He 1200 keV 60° RT 2x10¹⁵.cm⁻² recuit à différentes températures et différentes durées.

Nous remarquons que les profils des échantillons recuits 900°C 1h et 1000°C 1h sont similaires en termes de rapports d'intégrales et de largeurs à mi-hauteur. Après un recuit 900°C 1h, l'hélium semble bloqué puisque les longueurs de diffusion n'évoluent pas plus lors du recuit à 1000°C. De même, les largeurs à mi-hauteur des profils des échantillons recuits 800°C 1h, 3h et 10h sont similaires. La diffusion est là également bloquée.

Nous avons ensuite prélevé des lames minces FIB dans ces échantillons et les avons observées au MET (Figure IV-9).

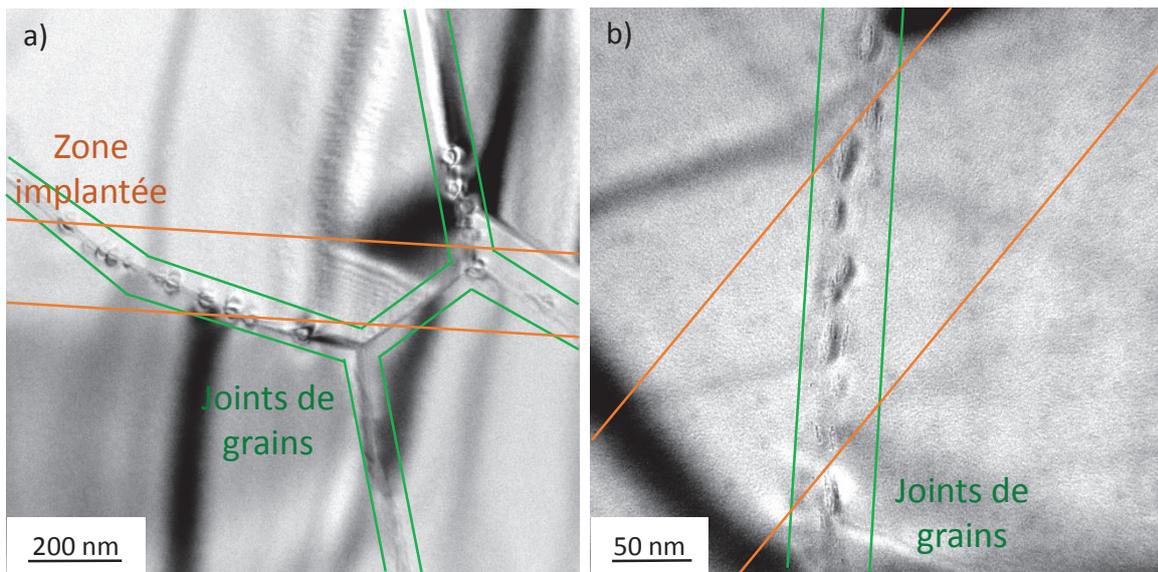


Figure IV-9 : Micrographies MET sur-focalisées de B₄C implanté ³He RT 2x10¹⁵.cm⁻². a) recuit 900°C 1h ; b) recuit 800°C 10h.

Sur ces micrographies MET, des bulles sont visibles, uniquement dans les joints de grains. Elles sont décorées de forts champs de déformations attestant d'une forte pression interne. Suite aux résultats du chapitre III, il apparaît normal de ne pas trouver de bulles intragranulaires dans la zone implantée puisque qu'à cette concentration, les bulles intragranulaires n'apparaissent qu'au-delà de 1100°C.

Suite à ces résultats, nous pouvons supposer que pour des recuits de plus longues durées à 800°C ou des recuits à des températures supérieures à 900°C, pour lesquels les profils d'hélium n'évoluent plus, l'hélium se retrouve bloqué dans les joints de grains, sous forme de bulles. Il n'y aurait donc pas de diffusion intergranulaire. De ce fait, nous pensons que les profils d'hélium obtenus par NRA (Figure IV-8), à forte température correspondent finalement à la répartition des distances des joints de grains

à la zone implantée. Reste à répondre à la question de la présence d'hélium résiduel entre la bande implantée et les joints de grains : ce point sera abordé par la suite et dans le chapitre V.

Nous pouvons vérifier l'hypothèse de piégeage de l'hélium aux joints de grains en faisant varier la taille de grains.

IV.3. Rôle de la taille de grains sur la mobilité de l'hélium

L'ensemble des observations dans les deux paragraphes précédents a été réalisé sur du B₄C pastille HP. Pour mieux apprécier l'importance du piégeage aux joints de grains, nous avons fait varier la microstructure. Pour rappel, la poudre HD20 conduit à des matériaux avec de petits grains (~0,5 μm), les poudres HP et EP (échantillons analysés au chapitre III) correspondent à des grains de taille moyenne (~3 μm) et la poudre ERM correspond à de gros grains (~30 μm). Utiliser des petits grains offre une meilleure statistique pour les observations MET car plus de grains sont visibles sur les lames FIB.

IV.3.1. Observations MET des microstructures fines implantées en hélium

D'après le paragraphe IV.1, seuls les joints de grains entourant la zone implantée sont constellés de bulles. Ceux qui ne sont pas en vue directe de la zone implantée n'ont pas de bulles. Pour confirmer ce résultat, nous avons implanté de l'hélium dans du carbure de bore à petits grains (pastille HD20) à température ambiante puis recuit à 700°C 1h et à 1100°C 1h. Les observations des joints de grains au MET sont montrées en Figure IV-10.

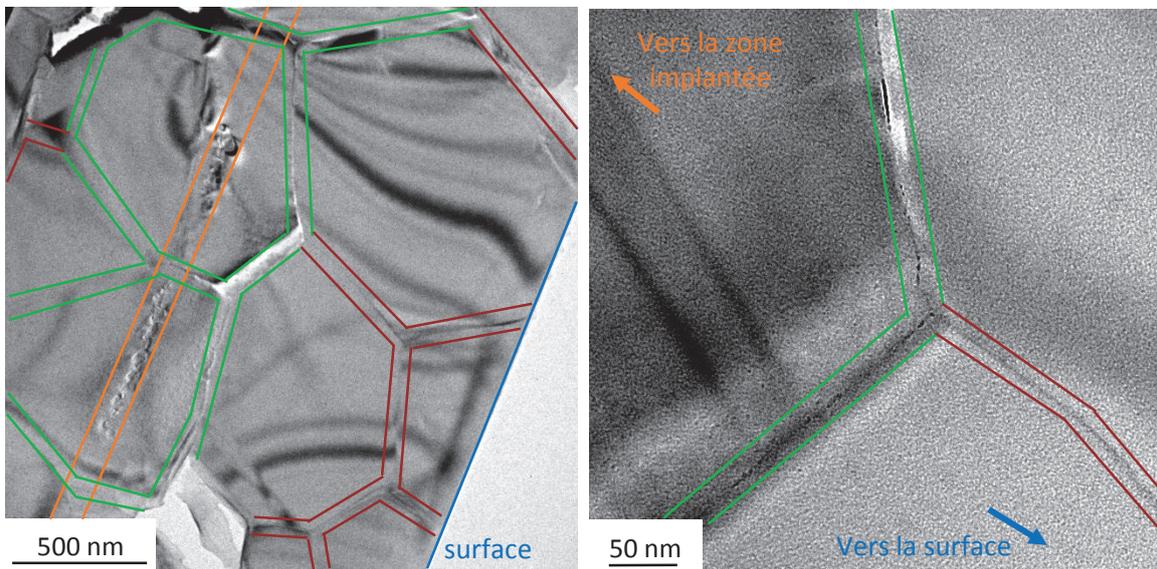


Figure IV-10 : Micrographies MET de B₄C pastille HD20 implanté en hélium à forte concentration à température ambiante et recuit 1100°C 1h. En orange, la bande implantée ; en vert les joints de grains entourant la zone implantée ; en rouge les joints de grains n'entourant pas la zone implantée.

Ces micrographies MET de B₄C élaboré à partir de la poudre HD20 nous permettent d'observer encore plus de joints de grains qui n'entourent pas la zone implantée (en rouge sur la Figure IV-10). Après un recuit à 1100°C 1h, les bulles apparaissent seulement dans les joints de grains entourant la zone implantée. Cette observation a été faite sur l'ensemble des lames minces de B₄C élaboré à partir de la poudre HD20.

A nouveau, l'hélium ne semble pas diffuser dans et entre les joints de grains. Nous allons maintenant comparer les observations MET et les profils d'hélium obtenus par NRA.

IV.3.2. Comparaison NRA/MET des petites microstructures

Des analyses NRA ont été réalisées sur du B₄C pastille HD20 implanté en hélium-3 à 2×10^{15} at.cm⁻² à température ambiante et recuit 800°C 1h. Sur la Figure IV-11, le profil NRA correspondant est superposé à une micrographie MET de B₄C pastille HD20 implanté en hélium à température ambiante à plus forte fluence 8×10^{15} at.cm⁻². Même si les fluences entre l'analyse NRA et l'observation MET sont différentes, nous avons vu au chapitre III que seule la présence des bulles dans la zone implantée change selon la fluence. Les 2 expériences sont donc comparables.

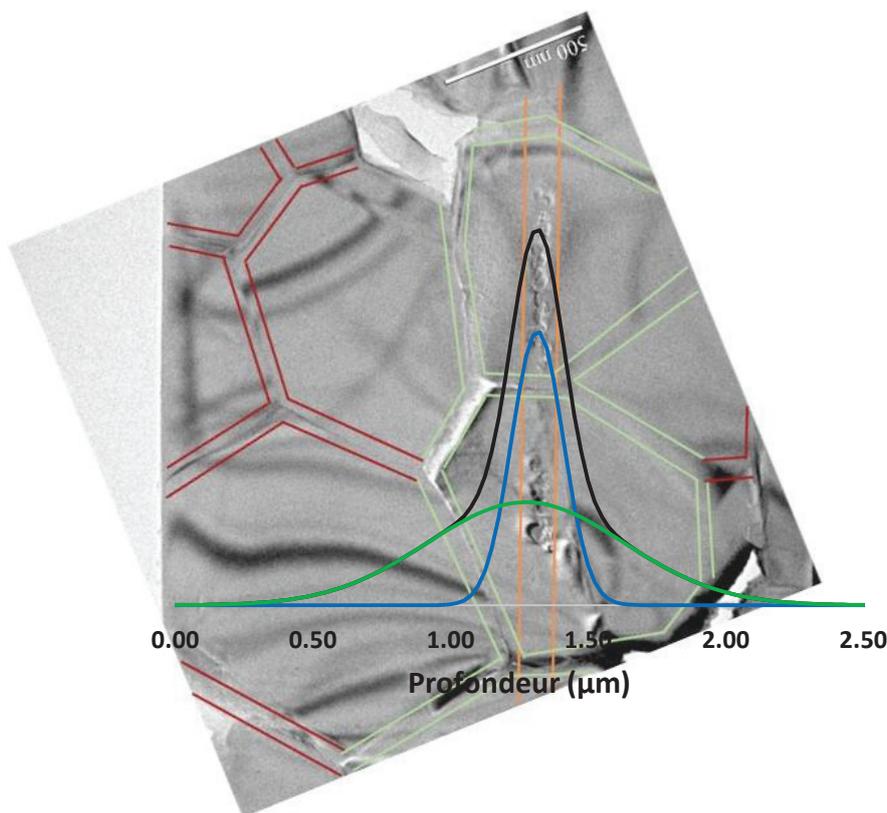


Figure IV-11 : Micrographie MET de B₄C pastille HD20 implanté en hélium 500 keV à température ambiante recuit 700°C 1h superposée à un profil d'hélium obtenu par NRA de B₄C pastille HD20 implanté en hélium 1200 keV 60° à température ambiante. En noir, recuit 800°C 1h. En bleu, fraction piégée du recuit 800°C 1h. En vert, fraction mobile du recuit 800°C 1h.

Sur la Figure IV-11, nous observons que la largeur à mi-hauteur de la fraction piégée apparaît environ deux fois plus large que la largeur de la bande de bulles. Cependant, en prenant en compte la résolution de la réaction nucléaire, de l'ordre de 100 nm, on obtient une largeur réelle de la fraction piégée qui

est alors proche de celle de la bande de bulles, justifiant ainsi le terme de « fraction piégée ». Ensuite, la largeur à mi-hauteur du profil de la fraction mobile mesure 800 nm, ce qui correspond environ à la taille de grains de la pastille élaborée avec la poudre HD20 (figure II-5). Ainsi, le profil de la fraction dite « mobile » concorde relativement bien avec la distribution des joints de grains autour de la bande implantée, qui sont les seuls à contenir des bulles d'hélium : cette fraction correspond donc à la distribution de l'hélium piégé dans les joints entourant la bande implantée.

En conclusion, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de diffusion intergranulaire significative. En effet, quand l'hélium arrive aux joints de grains, il semble être très rapidement bloqué et ne diffuse pas non plus dans les joints de grains adjacents. Ce résultat n'est pas connu dans la littérature puisque l'ensemble des études déjà réalisées portent sur du B₄C irradié en réacteur donc l'hélium est réparti de façon homogène sur tous les grains.

IV.3.3. Comportement de l'hélium dans du B₄C à gros grains

Pour confirmer que les joints de grains jouent le rôle de piège qui inhibent la diffusion de l'hélium, nous avons implanté de l'hélium à faible fluence à température ambiante dans du B₄C poudre ERM (gros grains) puis analysé en NRA. Le profil d'hélium d'un échantillon recuit à 800°C 1h est comparé à celui obtenu dans du B₄C poudre HD20 en Figure IV-12.

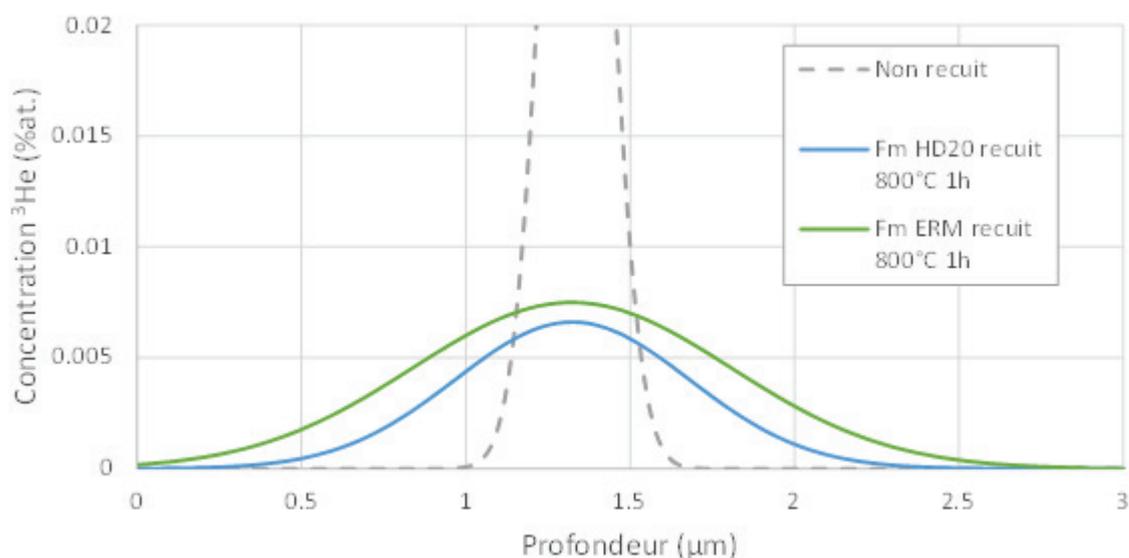


Figure IV-12 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B₄C implanté en hélium à 1200 keV, incidence 60° à température ambiante. Tirets gris : profil non recuit. Courbes continues : fractions mobiles après recuit 800°C 1h dans du B₄C fritté à partir de deux poudres différentes : ERM (gros grains) en vert et HD20 (petits grains) en bleu.

Sur la Figure IV-12 figurent uniquement les fractions mobiles d'hélium après recuits à 800°C 1h pour du carbure de bore fritté à partir de deux différentes poudres : ERM (gros grains) et HD20 (petits grains). Nous observons que les largeurs à mi-hauteur sont différentes selon la granulométrie : 0,84 μm pour le produit HD20 et 1,14 μm pour le produit ERM. La diffusion se produit donc sur de plus grandes distances dans la pastille à gros grains, ce qui confirme l'importance du piégeage aux joints de grains.

IV.4. L'hélium dans les joints de grains à très haute température

Pour rappel du chapitre III : l'hélium dans la zone implantée après recuit à très haute température (> 1100°C) a un comportement différent de celui observé aux plus basses températures. En effet, les bulles intragranulaires tendent à grossir et voir leur densité diminuer, voire presque disparaître (cas du recuit à 1500°C 1h).

Il est donc intéressant d'étudier l'hélium dans les joints de grains à plus hautes températures que celles étudiées au paragraphe IV.1. Pour cela, du B₄C pastille EP (moyens grains) a été implanté en hélium à 500°C puis recuit à 1300°C 1h et 1500°C 1h et observée au MET (respectivement Figure IV-13 et Figure IV-14).

Recuit 1300°C 1h

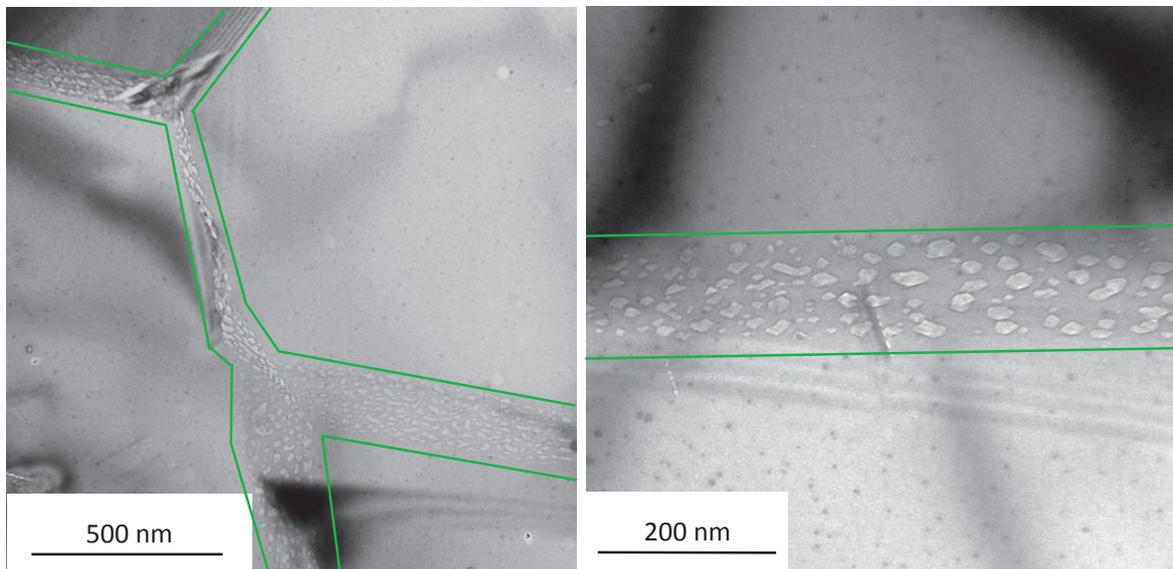


Figure IV-13 : Micrographies MET sous-focalisées de B₄C implanté en hélium à 500°C recuit 1300°C 1h.

Après recuit à 1300°C 1h, la densité de bulles dans les joints de grains est importante, mais semble plus faible qu'après un recuit à plus faible température. En effet, la distance caractéristique entre deux bulles est passée d'environ 10 nm à plutôt 30-40 nm. De plus, selon le joint de grain, les bulles ont un faciès différent : elles peuvent être polyédriques, ou de forme arrondie et la densité varie.

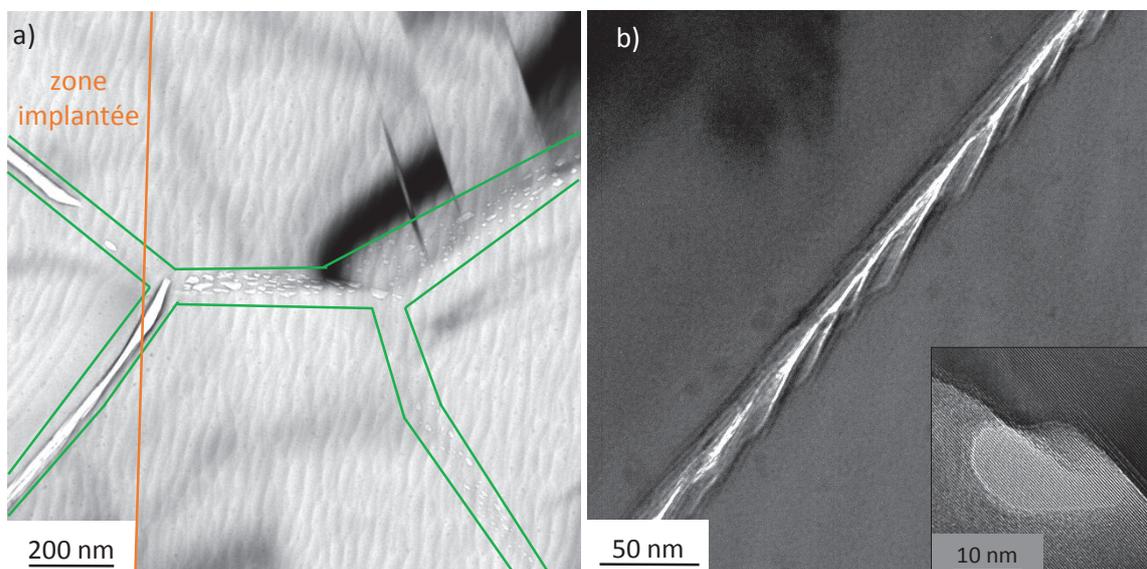
Recuit 1500°C 1h

Figure IV-14 : Micrographies MET sous-focalisées de B_4C implanté en hélium à 500°C recuit 1500°C 1h.

Après un recuit à plus haute température, 1500°C 1h, les bulles dans les joints de grains ont encore grossi et sont toutes polyédriques. Les joints de grains peuvent même être ouverts. Dans certains cas, une distribution régulière des bulles conduit à un aspect en forme de marches d'escaliers (comme le montre l'image de la Figure IV-14 b). Ces joints de grains ouverts sont intéressants car ils peuvent constituer des barrières thermiques importantes et ainsi expliquer en partie la réduction de la conductivité thermique observée en réacteur (Figure I-13).

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le rôle des joints de grains sur la mobilité et le piégeage de l'hélium. Nous avons pu mettre en évidence :

- L'influence de la taille de grains : dans du B_4C élaboré à partir de la poudre HP (grains de taille moyenne), la diffusion de l'hélium est bloquée pour des recuits supérieurs à 1h à 800°C ou des températures supérieures à 900°C. Dans du B_4C élaboré à partir de la poudre HD20 (petits grains), la diffusion de l'hélium est rapidement bloquée. Les profils d'hélium correspondants obtenus par NRA doivent alors correspondre à l'hélium bloqué dans les joints de grains entourant la zone implantée. Enfin, dans du B_4C élaboré à partir de la poudre ERM (gros grains), les conditions de recuit mises en œuvre n'ont pas conduit à ce blocage apparent.
- Une coalescence aisée de l'hélium dans les joints de grains dès les basses températures (500°C 10h ou 700°C 1h), quels que soient la température d'implantation, la concentration ou le dommage supplémentaire dû à des ions Au. Ce phénomène a notamment été retrouvé plusieurs fois dans la littérature [91], [110], [112], [124], [125].
- Aucun effet significatif de l'endommagement sur la coalescence dans les joints de grains, dans des gammes de températures entre 500 et 1100°C.

- Une évolution notable des bulles aux joints de grains pour des températures supérieures à 1100°C. Les bulles grossissent, deviennent polyédriques et à terme, les joints de grains s'ouvrent, ce qui peut être une des raisons de la baisse de conductivité thermique du B₄C irradié en réacteur malgré des recuits de restauration à très haute température.
- Une absence de bulles d'hélium dans les joints de grains n'entourant pas directement la zone implantée.

A partir de toutes ces observations, nous en avons déduit que les joints de grains jouent un rôle majeur dans le comportement de l'hélium. Ils constituent en effet de véritables pièges à hélium dans lesquels le gaz peut coalescer aisément sous forme de bulles qui grossissent avec la température. De plus, et cela n'a jamais été observé dans la littérature, nous avons mis en évidence qu'il n'y a pas de diffusion intergranulaire.

Dans la suite de l'étude présentée dans le chapitre V, nous nous affranchirons autant que faire se peut de l'effet des joints de grains en utilisant du B₄C fritté à partir de poudre ERM gros grains. Ceci permet d'avoir accès à des longueurs de diffusion plus grandes et à terme d'estimer un coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans le carbure de bore.

De plus, nous avons vu aux chapitres III et IV que les bulles d'hélium se situent soit dans la zone implantée, soit dans les joints de grains. Nous n'avons pas observé de bulles d'hélium entre ces deux zones. Au chapitre V, nous allons donc nous intéresser à la détermination de la présence (ou absence) d'hélium dans cette région particulière.

Chapitre V. Evaluation d'un coefficient de diffusion de l'hélium dans le B₄C, mécanismes de diffusion et de germination, conséquences en réacteur

V.1. Etude de la diffusion de l'hélium.....	166
V.1.1. Evaluation d'un coefficient de diffusion apparent par NRA.....	166
V.1.2. Mesures de relâchement d'hélium par TDS.....	171
V.1.3. Evaluation d'une énergie d'activation de l'hélium par calculs DFT.....	173
V.1.4. Discussion sur les énergies d'activation.....	178
V.2. Etude de la présence d'hélium dans les grains en dehors de la zone implantée	179
V.2.1. Observations MET	180
V.2.2. Analyse de l'hélium par NRA avec un macro-faisceau	181
V.2.3. Analyse de l'hélium par NRA avec un micro-faisceau	182
V.3. Observations MET de B₄C implanté en hélium à haute énergie	183
V.3.1. Implantations à 500°C	184
V.3.2. Implantations à 800°C	186
V.4. Hypothèses sur les mécanismes de germination des amas.....	187
V.4.1. Analyse des différents faciès de bulles (recuits jusqu'à 1100°C)	188
V.4.2. Analyse des variations des largeurs des bandes de bulles.....	190
V.4.3. Analyse des différences de densité de bulles dans la zone implantée	190
V.4.4. Hypothèses sur le comportement de l'hélium à très haute température	191
V.5. Conséquences en réacteur.....	192
V.5.1. L'hélium dans les barres de commandes et PNS.....	193
V.5.2. L'hélium dans les PNL.....	194
V.6. Conclusion	194

Après avoir observé la précipitation d'amas d'hélium dans la zone implantée et les joints de grains, nous avons une meilleure connaissance des paramètres influant sur le comportement de l'hélium tels que la température d'implantation, la température de recuit, la concentration, l'endommagement (par des ions Au), la microstructure. À partir de ces éléments, des analyses complémentaires vont nous permettre d'évaluer un coefficient de diffusion de l'hélium dans B₄C et de déterminer s'il y a de l'hélium dans les grains en dehors de la zone implantée. Ceci nous conduira à proposer des hypothèses sur les mécanismes de diffusion de l'hélium et de germination des amas. Suite à ces discussions, nous tenterons d'évaluer les conséquences des résultats obtenus sur le comportement de B₄C en réacteur et les éventuelles contraintes de conception, en particulier pour le projet ASTRID.

V.1. Etude de la diffusion de l'hélium

Le coefficient de diffusion de l'hélium dans le carbure de bore n'est pas connu. Seul Clayton [134] donne une valeur d'énergie d'activation suite à des mesures de relâchement d'hélium : 1,26 eV. Mais comme cela a été dit au chapitre I, les mesures ont été réalisées sur du B₄C irradié en réacteur donc ce coefficient dépend des paramètres couplés influençant le comportement de l'hélium (densité de capture, dommages d'irradiation, température, densité du matériau, microstructure...).

Grâce à notre meilleure connaissance de l'influence de ces paramètres obtenue par les résultats exposés aux chapitres III et IV, nous avons pu mettre en œuvre différentes méthodes pour tenter d'évaluer un coefficient de diffusion et pour émettre des hypothèses sur la diffusion de l'hélium :

- Détermination des profils d'hélium sur du B₄C gros grains.
- Détermination de la désorption d'hélium sur du B₄C gros grains.
- Description des résultats récents de calculs DFT [188] de détermination des énergies d'activation de la diffusion de l'hélium.

V.1.1. Evaluation d'un coefficient de diffusion apparent par NRA

Nous avons observé au chapitre IV l'importance du piégeage aux joints de grains. Notamment, après un recuit à 800°C pendant 1, 3h et 10h d'un matériau à grains fins (poudre HP) implanté en hélium, les profils d'hélium ne montrent pas d'évolution sensible. Or, pour obtenir un coefficient de diffusion, il faut que les longueurs de diffusion puissent être les plus grandes possibles. C'est pourquoi nous avons utilisé du B₄C élaboré à partir de la poudre ERM à gros grains. Avec le faisceau de deutons du CEMHTI qui mesure 2x2 mm², le nombre de grains analysés diminue approximativement de 5x10⁵ (poudre HP) à 5x10³ (poudre ERM). Utiliser la poudre ERM nous permet donc de diminuer de deux ordres de grandeur la contribution des joints de grains au piégeage de l'hélium.

Du B₄C élaboré à partir de la poudre ERM a donc été implanté en ³He à température ambiante et à faible fluence, ce pour limiter le piégeage dans la bande implantée : 2x10¹⁵ at.cm⁻², puis recuit à différentes températures de 600 à 800°C pendant différentes durées de 1h à 10h. Des analyses NRA ont ensuite été réalisées avec le macro-faisceau du CEMHTI. Les profils obtenus sont montrés sur la Figure V-1.

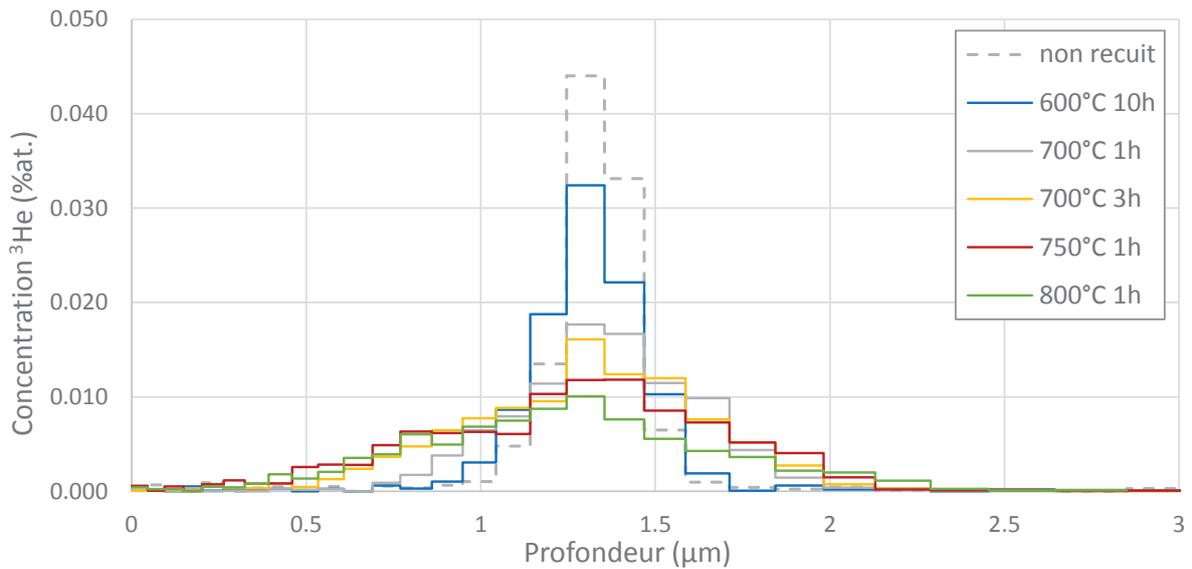


Figure V-1 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B₄C implanté en hélium-3 (1200 keV ; incidence 60° ; température ambiante ; 2x10¹⁵ at.cm⁻²) recuit entre 600°C et 800°C de 1h à 10h.

Nous remarquons que les profils se sont élargis. Seul le profil de l'échantillon recuit à 600°C pendant 10 heures ne montre qu'une faible évolution.

Ensuite, ces profils ont été décomposés en deux composantes gaussiennes (comme au chapitre III) avec une fraction mobile et une fraction piégée : nous considérons que, même à cette faible fluence, une partie de l'hélium peut être piégé dans la zone implantée. De ce fait, nous avons fait l'hypothèse que la largeur à mi-hauteur de la fraction piégée après recuit est constante (220 nm). On suppose ainsi implicitement un processus de diffusion simple. Voici un exemple en Figure V-2 du profil d'hélium après un recuit à 700°C pendant 1h. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur des fractions mobiles et parts de fraction piégée de tous les profils sont regroupées dans le Tableau V-1.

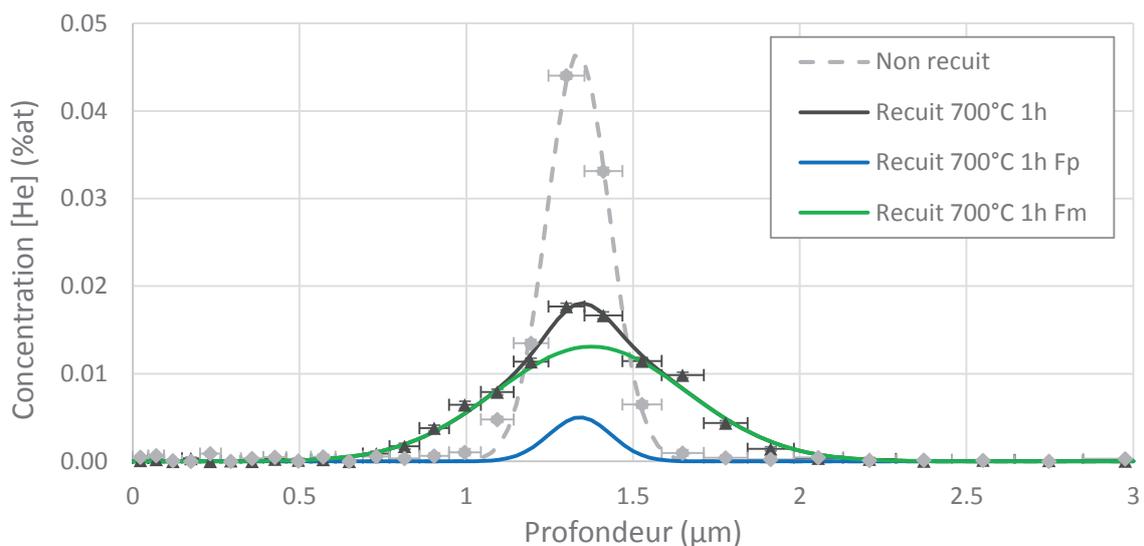


Figure V-2 : Profil d'hélium obtenu par NRA ajusté par deux gaussiennes correspondant aux fractions piégées et ayant diffusé.

Recuits	Non recuit	600°C 10h	700°C 1h	700°C 3h	750°C 1h	800°C 1h
Largeurs à mi-hauteur F _m (μm)	0,17	0,42	0,68	0,88	1,10	1,14
$\frac{F_p}{F_p + F_m}$	100%	35%	11%	8%	9%	6%

Tableau V-1 : Largeurs à mi-hauteurs de la fraction mobile et parts de fraction piégée des profils d'hélium obtenus par NRA de B₄C implanté en hélium-3

Le Tableau V-1, nous montre que la part de fraction piégée est relativement constante et surtout faible pour les recuits supérieurs à 700°C. Et malgré le peu d'évolution apparente du profil après recuit à 600°C 10 heures (Figure V-1), l'analyse montre un élargissement significatif d'environ 250 nm. Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur des fractions mobiles évoluent très significativement. Il est alors possible de disposer les écarts-types des composantes « mobiles » dans un diagramme d'Arrhenius log(D_T) en fonction de 1/T où D_T correspond au coefficient de diffusion de l'hélium à la température T et est déterminé par la formule suivante :

$$D(T) = \frac{\sigma_T^2 - \sigma_0^2}{2t} \quad \text{Équation V-1}$$

Où σ₀ correspond à l'écart-type du profil gaussien non recuit et σ_T correspondent à l'écart-type de la gaussienne de la composante mobile des profils recuits à la température T et pendant la durée t.

Le diagramme d'Arrhenius résultant est donné en Figure V-3.

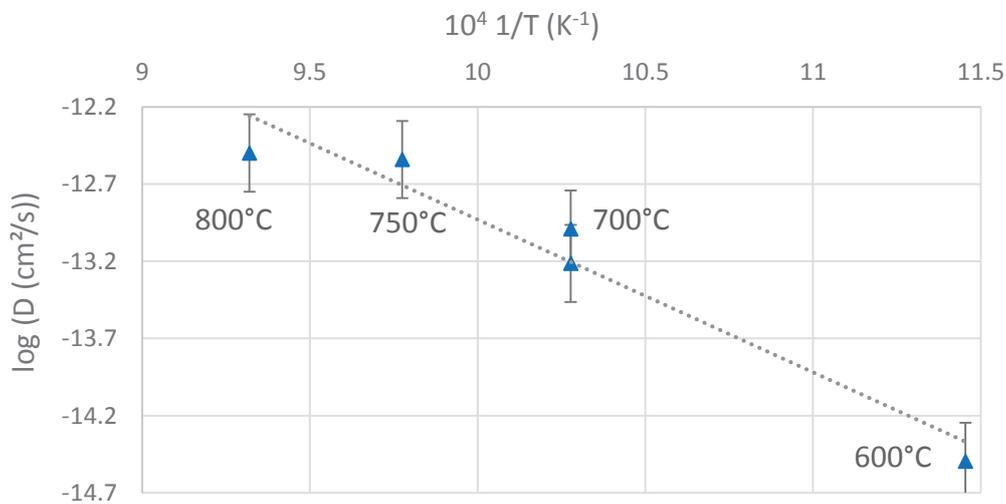


Figure V-3 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion d'hélium-3 implanté dans du B₄C à température ambiante à 2x10¹⁵ at.cm⁻² puis recuit à différentes températures.

Les deux points à 700°C, correspondant à des recuits de différentes durées, ne sont pas superposés, bien que les mécanismes en jeu soient a priori les mêmes. Ceci nous donne l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les coefficients de diffusion, qu'on peut alors estimer à 0,25 décade. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température est donnée par la formule classique suivante :

$$D_T(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad \text{Équation V-2}$$

Avec :

D₀ le facteur pré-exponentiel (cm².s⁻¹)

E_a l'énergie d'activation (eV/at)

k la constante de Boltzmann (8,617.10⁻⁵ eV.K⁻¹)

T la température (K)

Une régression linéaire permet finalement d'obtenir les paramètres D₀ et E_a et d'y associer une incertitude. On obtient :

$$D_T(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 6,03 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{2,03}{k_B \cdot T}\right) \quad \text{Équation V-3}$$

Au final, l'énergie d'activation E_a est de **2,03 ± 0,18 eV** et le facteur pré-exponentiel D₀ est de **6,03x10⁻³ cm².s⁻¹ avec une incertitude de l'ordre de ± 50 %**.

Connaissant le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation, l'équation V-2 donne la diffusion pour une température donnée. Ensuite, à l'aide de l'équation V-1, il est possible d'estimer soit la « longueur de diffusion » ($\sqrt{2 \cdot D_T \cdot t}$), soit l'élargissement des profils, c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur ($\sigma \cdot 2\sqrt{2\ln 2}$), ce pour une durée de recuit donnée. Ces estimations sont présentées sur la Figure V-4.

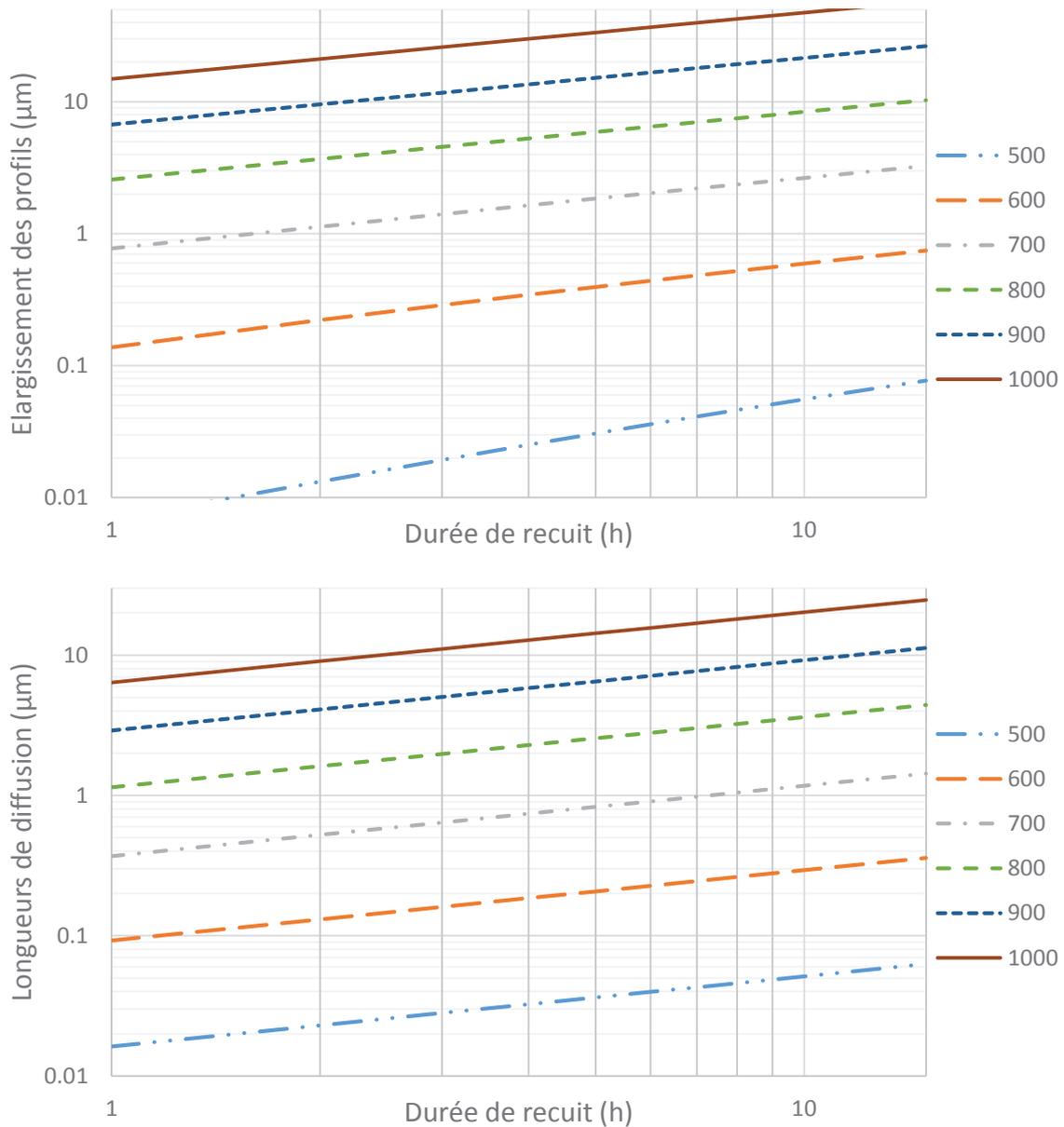


Figure V-4 : Estimation des élargissements des profils d'hélium (haut) et des longueurs de diffusion de l'hélium (bas) dans du B₄C à différentes températures (en °C) en fonction de la durée de recuit. L'élargissement est estimé grâce au coefficient de diffusion obtenu par NRA.

Sur la Figure V-4, nous remarquons que :

- Après un recuit à 500°C, que ce soit après 1h ou 10h, l'hélium ne diffuse que très peu (60 nm d'élargissement après 10 heures de recuit). Cela montre que quand l'hélium est implanté à 500°C, il ne diffuse pas encore significativement.
- Après un recuit à 700°C 1h, le profil d'hélium s'élargit d'environ 800 nm, ce qui est cohérent avec les observations faites au chapitre IV : les bulles dans les joints de grains sont retrouvées à environ 300-400 nm de part et d'autre de la zone implantée.

- Après un recuit à 800°C pendant 1h, le profil d'hélium s'élargit d'environ 2 μm, ce qui est inférieur à la taille moyenne des grains de la poudre HP (3 μm). Or, d'après les analyses NRA sur du B₄C élaboré à partir de la poudre HP, les profils ne montrent plus d'évolution significative après un recuit à 800°C dès la première heure. Pour expliquer cela, nous avons effectué un spectre granulométrique sur du B₄C (poudre HP) dont le résultat est montré sur la Figure V-5. Sur cette figure, nous remarquons que la proportion des petits grains a plus de poids que celle des gros grains. Il en découle une forte proportion de petits grains interceptant la bande implantée, pour lesquels les joints seront rapidement saturés en hélium. Dans les gros grains, l'hélium va continuer à diffuser. Mais cette composante ne contribuera qu'à élargir les pieds du profil d'hélium, mal pris en compte par un ajustement simplement gaussien. Cela expliquerait pourquoi les profils d'hélium après un recuit à 800°C pendant 1h ne montrent pas d'évolution sensible.

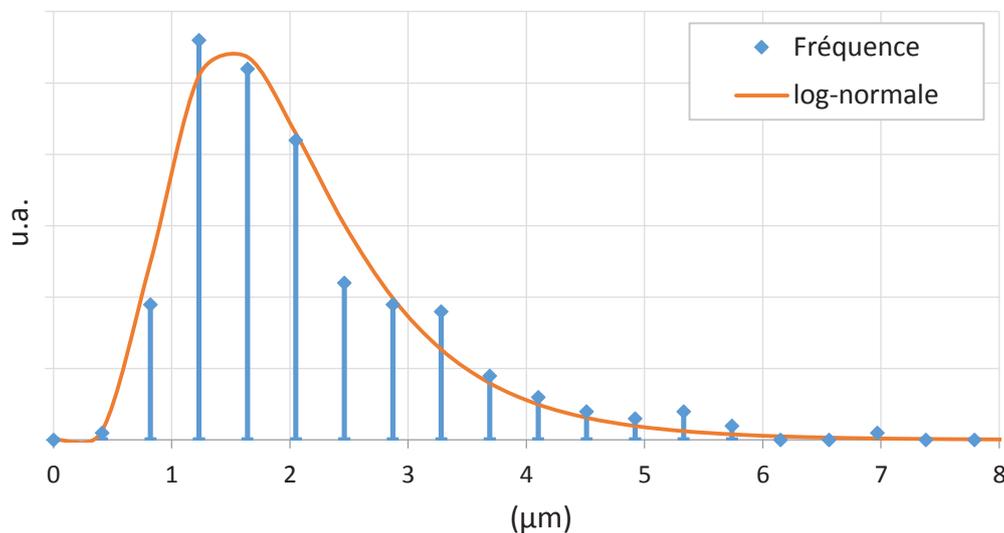


Figure V-5 : Spectre granulométrique de B₄C élaboré à partir de la poudre HP

- Après un recuit à des températures de 900°C et 1000°C, le profil d'hélium s'élargit d'au moins 6 μm, ce qui permet donc de remplir d'hélium les joints de grains entourant la zone implantée, résultat en cohérence avec les profils NRA et les observations MET étudiés au chapitre IV.

V.1.2. Mesures de relâchement d'hélium par TDS

Des échantillons de B₄C élaborés à partir de la poudre ERM ont été implantés en hélium-3 à température ambiante et à deux fluences : 2×10^{15} at.cm⁻², ce qui correspondait à la fluence la plus basse pour l'étude NRA et 2×10^{12} at.cm⁻², une fluence très faible, celle-ci permettant de limiter encore plus la potentielle formation d'amas dans la zone implantée.

Ensuite, chaque échantillon (fragments de quelques millimètres carrés prélevés dans les échantillons implantés) a été introduit rapidement dans un four stabilisé à 500°C, puis chauffé jusqu'à 1250°C avec

une rampe de 4°C/min dans un vide secondaire (<10⁻⁹ mbar). Un spectromètre de masse en aval permet de quantifier l'hélium désorbé. Les courbes de désorption ainsi obtenues sont montrées sur la Figure V-6. Une légère fuite d'hélium-3 dans l'installation conduit à une incertitude significative de l'ordre de ±7% sur le taux de relâchement final à très faible fluence.

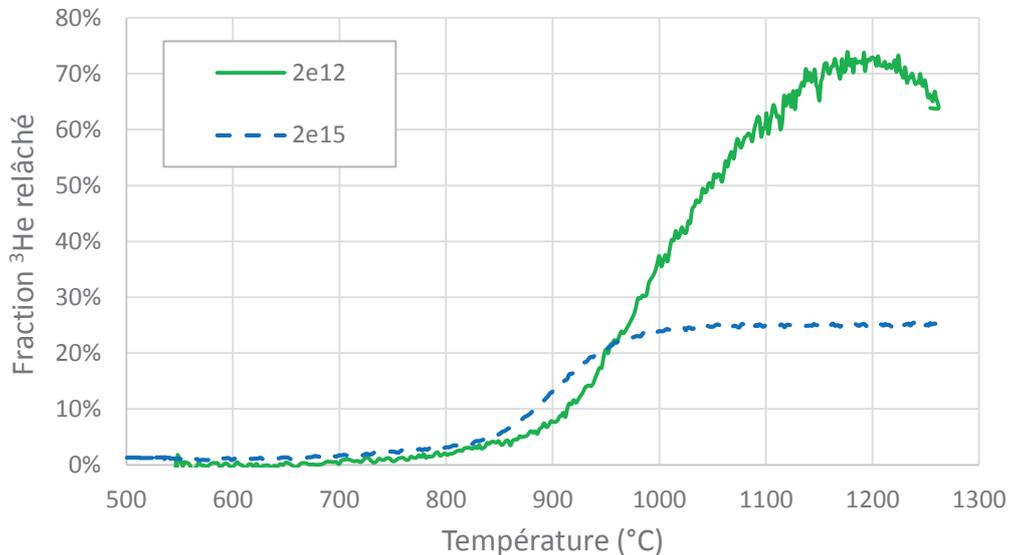


Figure V-6 : Courbes de relâchement d'hélium mesuré par TDS de B₄C implanté en hélium à 1200 keV (incidence 60°) à température ambiante pour deux fluences (en He.cm⁻²).

Sur ces courbes, nous observons tout d'abord trois régimes de relâchement. Entre 700 et 850°C, il est faible. Le relâchement devient très rapide entre 850°C et 1000-1100°C. Au-delà, il stagne. Ensuite, plus précisément, nous remarquons que :

- Un faible relâchement se produit dès 700°C, équivalent pour les deux fluences. Il pourrait correspondre à la sortie directe de l'hélium contenu dans la bande implantée par les bords des échantillons.
- la température à laquelle le relâchement s'interrompt pour la plus forte fluence est d'environ 1000°C. Cette interruption peut correspondre à l'apparition des bulles à cette température et fluence (cf. chapitre III) qui inhiberait la diffusion.
- à la plus haute fluence, 26% de l'hélium est sorti du matériau alors qu'à la plus faible fluence, plus de 70% de l'hélium s'est échappé. Cette dernière valeur est très élevée : une diffusion symétrique de part et d'autre de la zone implantée devrait conduire à un taux de relâchement maximum de 50 %. Bien que ce constat soit assez récurrent dans les analyses de désorption, il nécessiterait des approfondissements.
- les courbes sont décalées durant la phase de relâchement rapide : la température à la moitié de la désorption finale est d'environ 1000°C pour la plus faible fluence et d'environ 900°C pour la plus forte fluence.

Ces deux dernières remarques nous conduisent à supposer qu'il existe différents types de défauts (hélium seul, complexes hélium-lacunes, etc.) :

- Des défauts qui diffusent très rapidement et absents à la très faible fluence.
- Des défauts qui diffusent plus lentement, présents pour les deux fluences.
- Des défauts qui ne diffusent pas du tout, fortement présents à la plus haute fluence.

Une thèse est actuellement en cours au CEA (DEN/DMN/SRMP) pour identifier ces différents types de défauts.

V.1.3. Evaluation d'une énergie d'activation de l'hélium par calculs DFT

Des calculs par méthodes de calcul ab-initio et plus précisément de DFT (« Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ») ont été réalisés par Anton Schneider lors de son stage de M2 au CEA/DEN/DANS/DMN/SRMP [189]. L'objectif du stage a été tout d'abord de déterminer les sites d'insertion préférentiels de l'hélium dans la matrice de carbure de bore pour ensuite calculer les barrières énergétiques de migration. La méthode employée est précisément décrite dans l'article en cours de publication³⁴ [188]. Nous résumons dans ce paragraphe ces travaux.

V.1.3.1. Sites d'insertion préférentiels de l'hélium dans la matrice de B₄C

L'hélium peut se retrouver dans la matrice soit sur un site interstitiel, soit sur un site substitutionnel.

Energies relatives aux défauts substitutionnels

Les équations utilisées sont précisément décrites dans l'article en cours de publication [188].

Pour chaque site de la maille élémentaire, deux calculs d'énergie ont été réalisés :

- L'énergie de la matrice contenant une lacune à la position souhaitée.
- L'énergie de la matrice où un atome d'hélium comble cette lacune.

Ces deux calculs permettent finalement d'obtenir l'énergie de mise en solution de l'hélium dans une lacune. Les énergies calculées sont présentées dans le Tableau V-2 dans lequel sont numérotés les différents atomes de la maille. Ces atomes sont montrés sur la Figure V-7.

³⁴ La plupart des calculs ont été réalisés avec le logiciel VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Le logiciel QE (Quantum-Espresso) a aussi été utilisé pour comparaison. Les calculs ont été réalisés sur des super-cellules de 2x2x2 motifs (120 atomes) et 3x3x3 motifs (405 atomes).

Site	E_{inc}^{He}	E_f^{vac}	E_{sol}^{He}
Boron 1 (c)	2.13 eV	1.45 eV	3.57 eV
Boron 2 (i)	-0.20 eV	4.26 eV	4.06 eV
Boron 3 (i)	2.34 eV	5.70 eV	8.04 eV
Boron 4 (i)	1.50 eV	5.07 eV	6.57 eV
Boron 5 (i)	-1.14 eV	5.20 eV	4.06 eV
Boron 6 (i)	2.23 eV	4.14 eV	6.50 eV
Boron 7 (i)	-0.41 eV	4.50 eV	4.09 eV
Boron 8 (i)	1.46 eV	4.18 eV	5.64 eV
Carbon 1 (c)	2.20 eV	2.50 eV	4.70 eV
Carbon 2 (c)	2.31 eV	2.61 eV	4.92 eV
Carbon 3 (i)	1.54 eV	4.58 eV	6.12 eV

Tableau V-2 : Energies d'incorporation d'hélium sur une lacune E_{inc}^{He} , énergies de formation d'une lacune E_f^{vac} et énergies de mise en solution de l'hélium dans le carbure de bore E_{sol}^{He} . (i) indique les atomes des icosaèdres. (c) indique les atomes de la chaîne centrale.

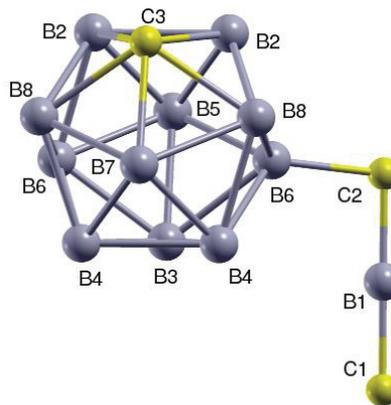


Figure V-7 : Visualisation des différents sites interstitiels possibles pour l'hélium. Les sites C3, B2, B3 et B4 sont appelés « sites polaires ». Les sites B5, B6, B7 et B8 sont appelés « sites équatoriaux ».

Nous remarquons que la création de défauts demande moins d'énergie si elle a lieu sur les atomes de la chaîne centrale, ce qui est logique car le nombre de liaisons est plus faible sur la chaîne centrale que sur les icosaèdres. Ainsi le lieu préférentiel de mise en solution de l'hélium sur une lacune est sur le site B1 de l'atome de bore de la chaîne centrale (3,57 eV). Cependant, des énergies aussi élevées rendent ces mécanismes substitutionnels très improbables, à l'exception peut-être du site B1 qui est connu par ailleurs comme facilement lacunaire [47].

Energies de formation des défauts interstitiels

Un programme a d'abord été réalisé (cf. [188]) pour déterminer les sites les plus favorables géométriquement à l'insertion d'un atome d'hélium dans la matrice. Ensuite les calculs d'énergie d'intercalation ont été réalisés. Les 3 types de sites interstitiels qui ressortent de cette analyse et les énergies nécessaires sont présentés dans la Figure V-8 et le Tableau V-3.

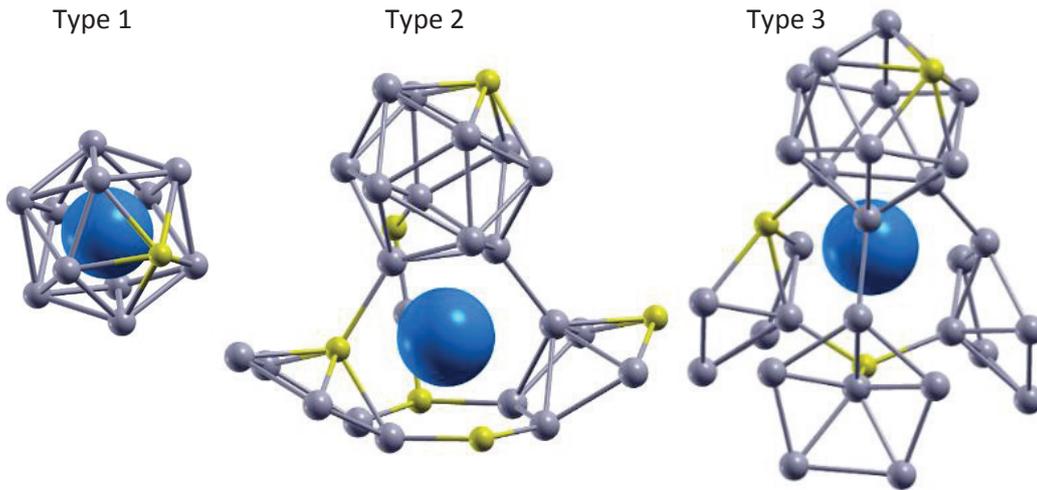


Figure V-8 : Représentations des sites de type 1, 2 et 3 d'insertion d'un atome d'hélium dans la matrice d'hélium en tant que défaut interstitiel. Les atomes d'hélium, en bleu, sont agrandis afin de mieux rendre compte de leur position.

Site	E_{tot}^{He}
Type 1	7.23 eV
Type 2	2.89 (3.05) - 3.01 eV
Type 3	2.96 - 3.25 eV

Tableau V-3 : Energies de formation d'un interstitiel d'hélium. Les types 1, 2 et 3 sont montrés sur la Figure V-8.

Les gammes de variation des énergies reflètent l'influence de la position de l'atome de carbone dans l'icosaèdre. Nous pouvons remarquer que la formation d'interstitiels au centre des icosaèdres (type 1) est extrêmement coûteuse en énergie (7,23 eV). Les sites préférentiels sont donc les sites inter-icosaèdres de type 2 et 3 (respectivement 2,89-3,05 eV et 2,96-3,25 eV). La Figure V-9 facilite la compréhension des sites de type 2 et 3.

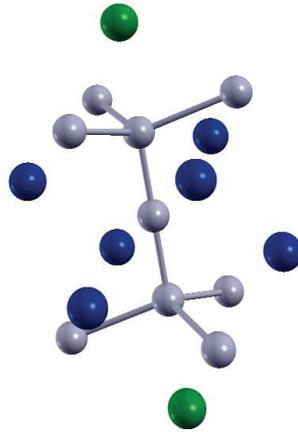


Figure V-9 : Représentation visuelle des sites interstitiels de l'hélium dans le B₄C de type 2 (en bleu) et de type 3 en vert.

Les sites de type 2 sont au nombre de 6 par maille et sont répartis autour de la chaîne centrale. Les sites de type 3 sont au nombre de 2, de part et d'autre de la chaîne centrale dans son prolongement.

En conclusion, les résultats ont montré que les sites interstitiels sont dans l'ensemble moins énergétiques que les sites substitutionnels, notamment pour les sites de type 2 et 3 représentés sur la Figure V-8 et la Figure V-9.

Maintenant que les sites les plus favorables pour l'insertion d'atomes d'hélium dans la structure de B₄C ont été identifiés, ces résultats ont été utilisés pour identifier les barrières de migration de l'hélium.

V.1.3.2. Etude de la migration de l'hélium

L'étude de la migration de l'hélium entre les différents sites interstitiels a été réalisée par la méthode NEB (Nudged Elastic Band). Cette méthode consiste à faire parcourir à l'hélium un chemin d'un site interstitiel à un autre en calculant les énergies sur plusieurs points intermédiaires. L'énergie la plus haute calculée sur le parcours correspond alors à la barrière énergétique de la migration. Et le chemin avec la barrière énergétique la plus faible sera donc le chemin préférentiel de l'hélium.

Trois types de migrations sont possibles et nécessitent différents niveaux d'énergies (dont les schémas sont présents sur la Figure V-10).

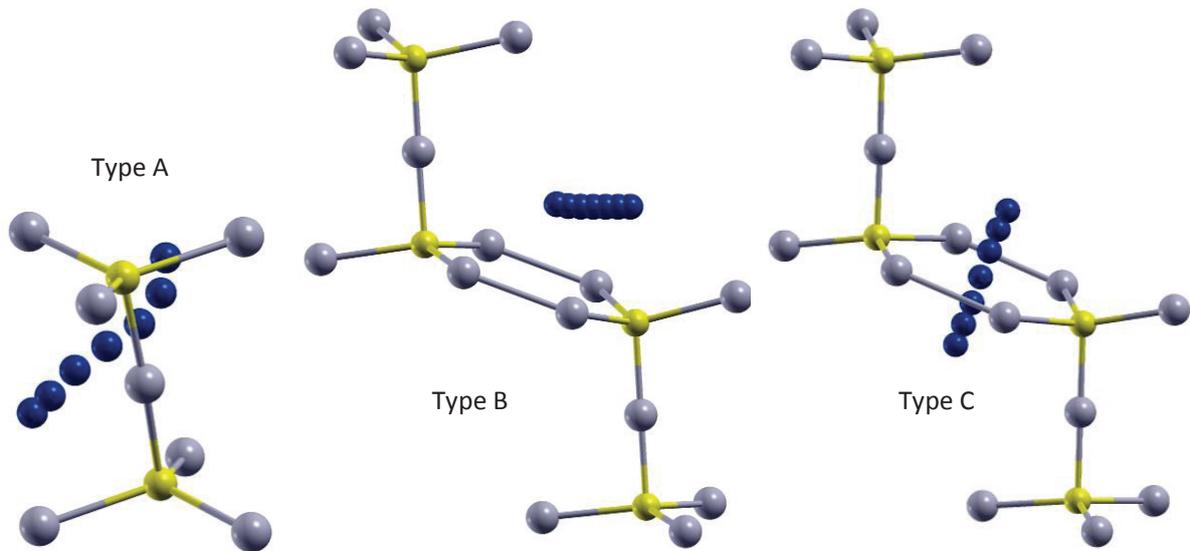


Figure V-10 : Représentations graphiques des migrations de type A, B et C d'atomes d'hélium dans du carbure de bore.

- Type A : migration entre deux sites de type 2 situés autour de la même chaîne mais à des pôles opposés. Le chemin est parcouru en vrille le long de la chaîne centrale. Cette migration a une barrière énergétique de 1,2 eV.
- Type B : migration entre un site de type 3 (dans le prolongement d'une chaîne CBC) vers un site de type 2 (situé sur un site à proximité). Cette migration a une barrière énergétique comprise entre 0,13 eV et 0,35 eV dépendant du placement du carbone de l'icosaèdre. Cette barrière est faible car l'hélium ne rencontre aucun obstacle durant son parcours.
- Type C : Migration entre deux sites de type 2 situés dans deux mailles différentes. Malgré l'apparente simplicité du parcours (voir Figure V-10), la barrière énergétique est élevée : 2,2 eV. Ceci peut être expliqué par la densité de charges importante dans cette zone.

Une fois les différents chemins de migration possibles décrits et leurs barrières énergétiques calculées, il est possible d'étudier les migrations à plus longues distances en combinant les différents types de migration :

- **Migrations 2D** dans les plans (111)_{rh} : combinaison des migrations de type A et de type B. La barrière énergétique est donc de **1,2 eV** (le maximum du type A).
- **Migrations 3D** dans toutes les directions de l'espace : combinaison des migrations de type B et de type C. La barrière énergétique est donc de **2,2 eV**.

La comparaison avec les résultats obtenus par NRA sera effectuée par la suite (paragraphe V.1.4).

V.1.4. Discussion sur les énergies d'activation

V.1.4.1. Anisotropie de la diffusion

Les calculs DFT ont montré que la diffusion 2D d'un atome d'hélium est activée dans du B₄C dans les plans (111)_{rh} de la structure rhomboédrique pour une énergie d'activation de 1,2 eV. La diffusion 3D n'est activée qu'à partir d'une énergie de 2,2 eV. Dans le cas d'une diffusion 2D, les observations MET devraient montrer que les bulles dans les joints de grains se retrouvent à des distances de la zone implantée qui varient selon l'orientation des grains, tant qu'ils ne sont pas totalement saturés. Nous avons donc repris les observations MET et comparé ces distances dans des échantillons implantés et recuits de façon identique. Deux micrographies MET sont montrées sur la Figure V-11.

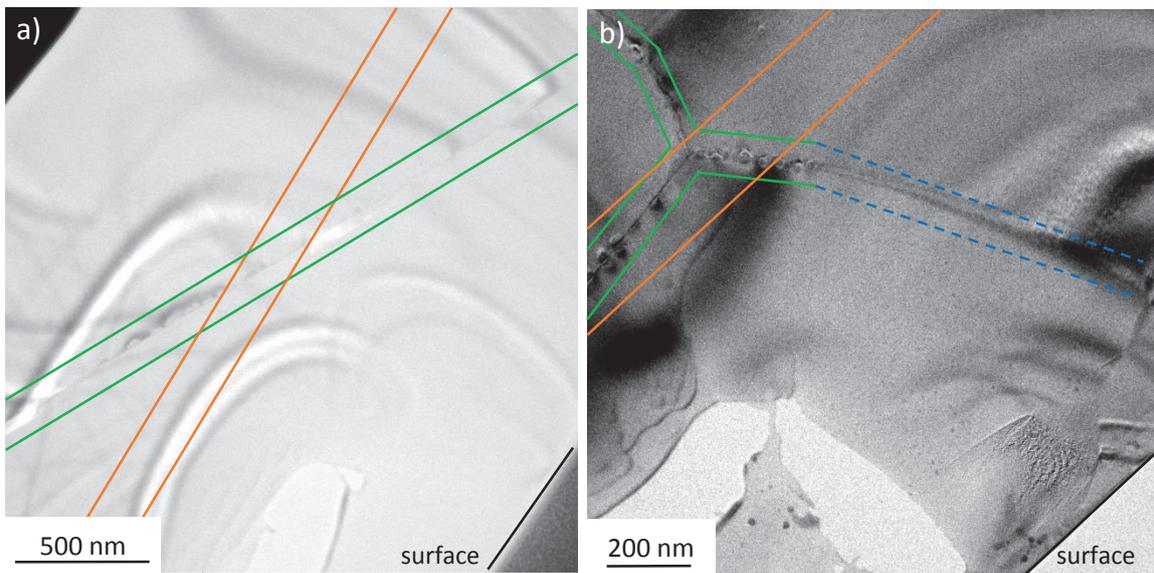


Figure V-11 : Micrographies MET de B₄C implanté en hélium à 1200 keV (incidence 60°) à température ambiante, à la fluence de 2×10^{15} at.cm⁻² et recuit 800°C 1h. En orange, la zone implantée ; en vert, les joints de grains possédant des bulles ; en bleu, les joints de grains n'ayant pas de bulles.

Sur la Figure V-11a, les bulles sont visibles tout le long du joint de grains de la micrographie. L'hélium a donc pu diffuser jusqu'à des distances supérieures à 500 nm. Sur la Figure V-11b, un joint, pourtant proche de la zone implantée, ne présente pas de bulles au-delà de 100 nm de la bande implantée. Ainsi, selon les grains, donc selon l'orientation cristalline de ces grains relativement à la zone implantée, les bulles sont retrouvées dans les joints de grains à des distances plus ou moins grandes alors que les échantillons ont été implantés et recuits de la même manière. Sur la Figure V-11b, il faut alors supposer que pour les deux grains principaux, les plans (111) sont très peu inclinés par rapport à la bande implantée, contrairement au grain en haut à gauche. Ce type d'observation pourrait donc conforter les résultats des calculs DFT montrant la possibilité de diffusion 2D prioritaire devant la diffusion 3D.

V.1.4.2. Comparaison des énergies d'activation obtenues par NRA et par calculs DFT

Les énergies d'activation calculées par DFT (1,2 eV pour la diffusion 2D et 2,2 eV pour la diffusion 3D) sont différentes de celle obtenue expérimentalement par analyse NRA (2,03 eV). Cette différence peut s'expliquer logiquement par différentes raisons :

- Le coefficient de diffusion obtenu par NRA n'est qu'apparent. En effet, il masque la possibilité de mécanismes plus complexes tels que la diffusion (ou la décomposition) de complexes hélium/défauts ponctuels, la compétition entre l'hélium et des interstitiels pour occuper les sites favorables, etc. Tandis que les calculs DFT prennent en compte des atomes d'hélium individuels dans un matériau non fauté. Une thèse en cours au CEA/DMN/SRMP porte sur ce sujet.
- Les calculs DFT ont montré que la migration 2D nécessite une énergie plus faible que la migration 3D. Or, les analyses NRA sur du B₄C gros grains sont faites sur environ 5000 grains. Le matériau étant à peu près isotrope, toutes les orientations cristallines possibles sont représentées. De ce fait, s'il y a de la diffusion 2D, celle-ci ne sera pas observable en NRA. Il aurait été extrêmement intéressant d'étudier l'hélium dans du carbure de bore monocristallin³⁵.

Au cours de ce premier paragraphe, nous avons tenté de mieux comprendre les mécanismes de diffusion de l'hélium. Nous avons tout d'abord déterminé un coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans le B₄C. L'élargissement des profils d'hélium calculés à partir de ce coefficient de diffusion est en cohérence avec les résultats obtenus aux chapitres III et IV. Ensuite, les mesures de relâchement d'hélium par TDS ont montré que différents défauts contenant de l'hélium coexistent dans le matériau et qu'ils diffusent à des vitesses différentes. Enfin, les calculs DFT suggèrent que la diffusion 2D d'un atome d'hélium individuel est prioritaire sur la diffusion 3D. La différence entre l'énergie d'activation obtenue par NRA avec celles obtenues par les calculs DFT montre qu'étudier un atome individuel d'hélium n'est pas représentatif mais qu'il faudrait étudier des complexes hélium-défauts. Ainsi, nous en concluons que la diffusion de l'hélium dépend fortement de la nature des défauts qui diffusent effectivement : atome d'hélium individuel (diffusion atomique), complexes hélium-défauts ou germes d'hélium.

V.2. Etude de la présence d'hélium dans les grains en dehors de la zone implantée

Pour rappel, nous avons vu dans les chapitres III et IV que les bulles d'hélium sont retrouvées dans la zone implantée et dans les joints de grains. Nous nous demandons alors s'il y a de l'hélium dans les grains en dehors de la zone implantée et sous quelle forme il se trouve. Nous nous sommes appuyés sur des observations MET et sur des analyses NRA effectuées avec un macro- et un micro-faisceau

³⁵ Très peu de laboratoires seraient à même d'élaborer du B₄C monocristallin, nous n'avons pas pu en disposer.

V.2.1. Observations MET

Au chapitre IV, nous avons montré qu'il n'existe pas de diffusion intergranulaire. Si l'hélium est localisé dans les joints de grains à de longues distances, c'est donc qu'il a diffusé via la matrice et non par les joints de grains. De plus, Stoto et al. [91] ont remarqué que l'hélium coalesce facilement dans les défauts structuraux (macles, précipités...). Nous avons donc observé au MET les défauts présents dans les grains en dehors de la zone implantée, à différentes fluences et températures d'implantation. La Figure V-12 montre différents types de défauts observés.

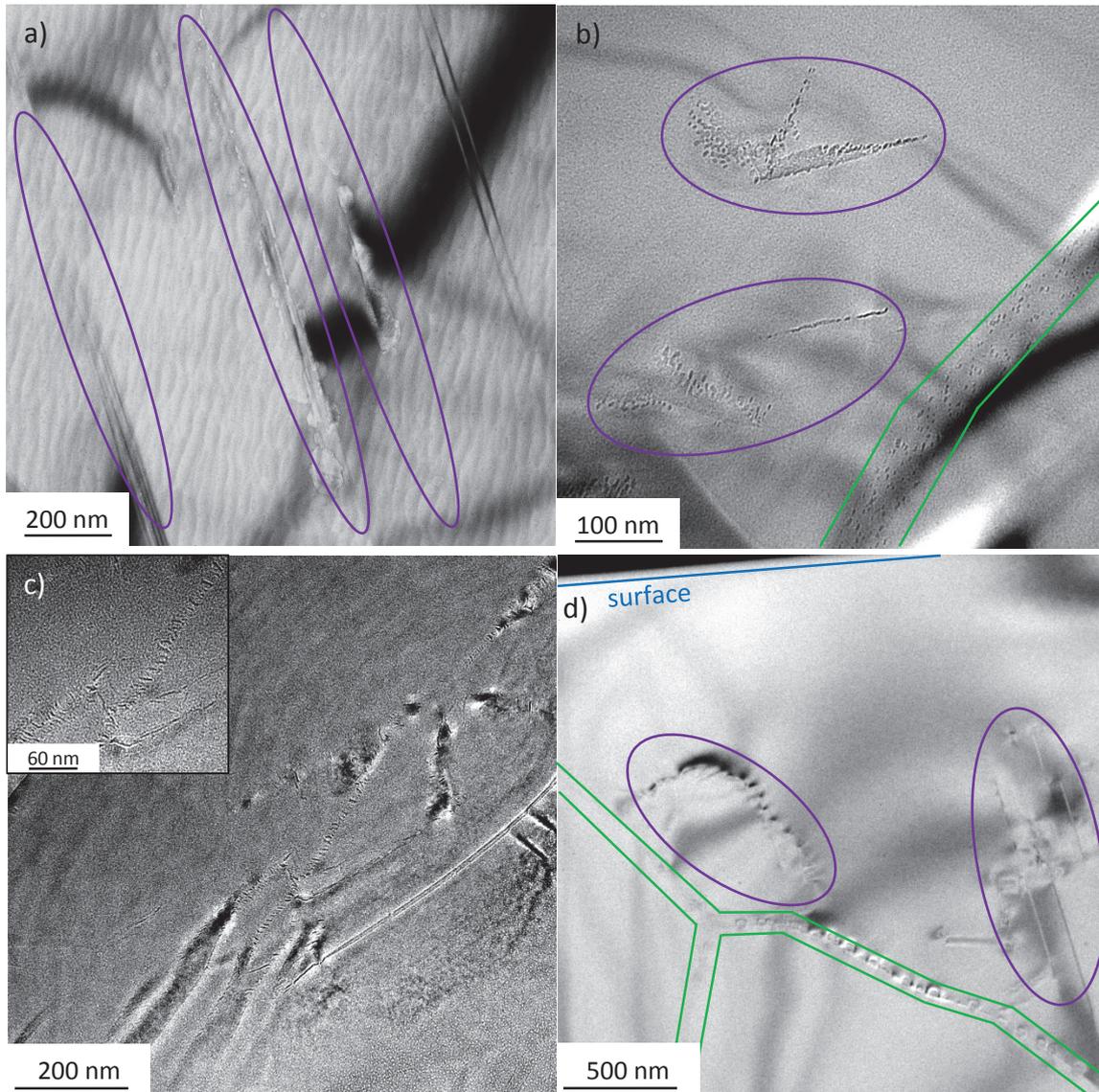


Figure V-12 : Micrographies MET de B₄C implanté en hélium dans différentes conditions : a) implanté à 500°C 4×10^{15} at.cm⁻² recuit 1500°C 1h ; b) implanté à 500°C 4×10^{15} at.cm⁻² recuit 1500°C 1h ; c) Implanté à température ambiante 2×10^{15} at.cm⁻² recuit 1100°C 1h ; d) Implanté à température ambiante 2×10^{15} at.cm⁻² recuit 800°C 1h.

Sur les micrographies de la Figure V-12, nous observons différents types de défauts tels que des macles (symétrie cristalline le long des faces du rhomboèdre, Figure V-12 a), des dislocations (Figure V-12 c et

d) et d'autres défauts non identifiés (Figure V-12 b). Ces défauts, qui se situent entre la zone implantée et les joints de grains, contiennent des amas qui sont vraisemblablement des bulles d'hélium. Les amas d'hélium paraissent tridimensionnels, ce en cohérence avec la littérature à ces températures [91], [110], [113]. De l'hélium est donc présent dans les grains en dehors de la zone implantée

Cependant, en aucun cas des bulles intragranulaires en dehors de la zone implantée n'ont été observées hormis dans les défauts.

V.2.2. Analyse de l'hélium par NRA avec un macro-faisceau

Nous avons montré au chapitre IV qu'après des recuits à 800°C 1h, 3h et 10h et 900°C 1h et 1000°C 1h, les profils d'hélium n'évoluent plus et que l'hélium était piégé dans les joints de grains (et dans la zone implantée). Mais nous ne savons pas s'il existe de l'hélium entre la zone implantée et les joints de grains à ces températures de recuits.

A partir du coefficient de diffusion déterminé au paragraphe V.1.1 (équation V.3), nous estimons les longueurs de diffusion pour des recuits de plus courtes durées. Ces longueurs sont représentées sur la Figure V-13.

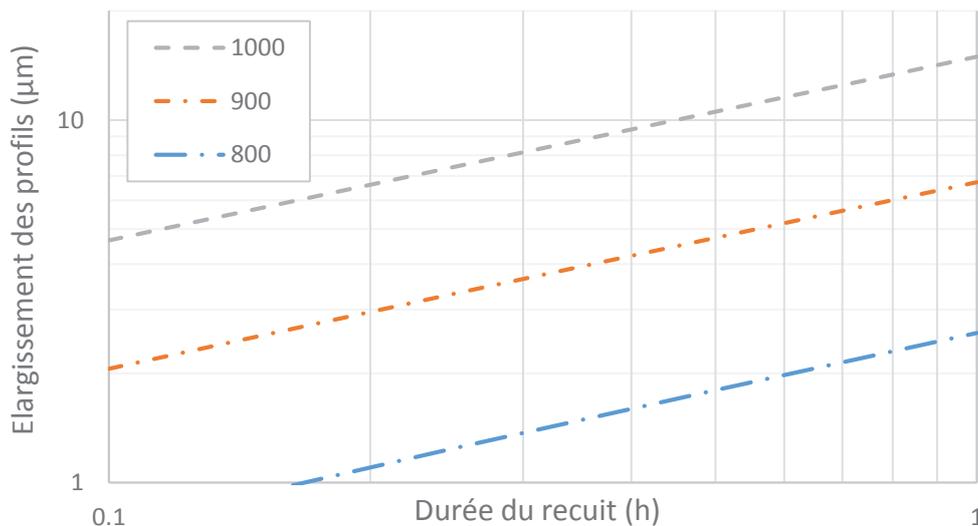


Figure V-13 : Élargissement des profils d'hélium à différentes températures (°C), en fonction de la durée de recuit. Les valeurs sont estimées à partir du coefficient de diffusion obtenu par NRA.

La Figure V-13, montre que pour des durées de recuits inférieures à 1 heure, les élargissements des profils aux températures de 800 et 900°C sont relativement faibles : par exemple après un recuit de 30 minutes à 800°C, le profil d'hélium s'élargit d'environ 1,5 μm, ce qui est largement inférieur à la taille de grains de la poudre HP. Cela montre qu'il peut y avoir de l'hélium dans les grains entre la zone implantée et les joints de grains pour des durées de recuits courtes. Cela est confirmé par la Figure IV-12 (reproduite ici en Figure V-14) qui compare la fraction mobile d'un profil d'hélium implanté dans du B₄C poudre HD20 (petits grains) et du B₄C poudre ERM (gros grains). Dans le cas du B₄C à gros grains, la contribution des joints de grains est très faible. Or, après un recuit à 800°C 1h, l'hélium n'a diffusé que de 1,3 μm. C'est donc qu'il reste de l'hélium dans les grains en dehors de la zone implantée. Cependant, nous n'avons pas pu mettre en évidence sous quelle forme il se trouve : sous forme

monoatomique ou sous forme de complexe hélium/lacune voire d'amas de quelques atomes, non visibles au MET.

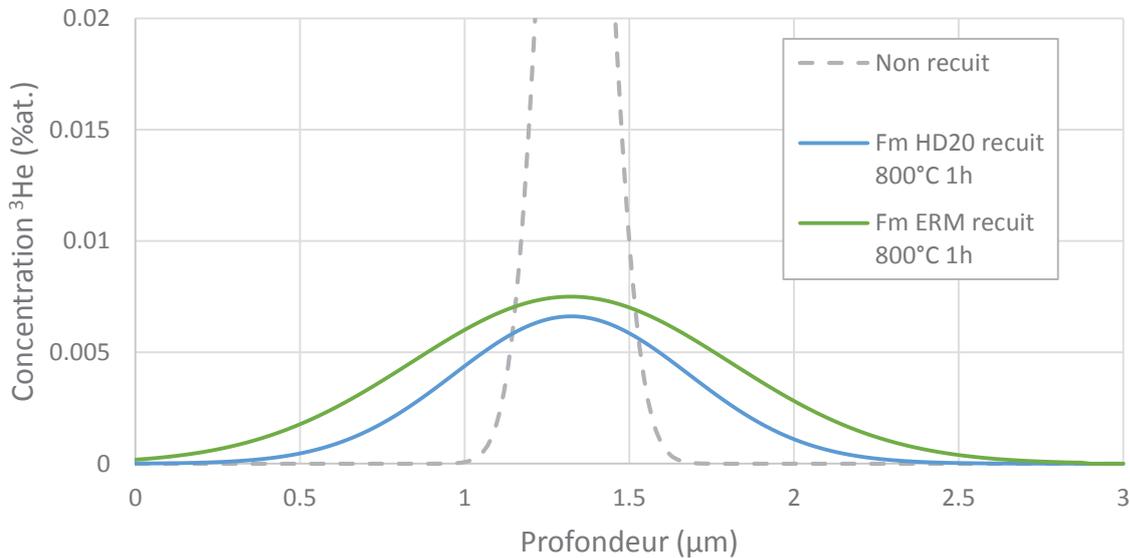


Figure V-14 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B₄C implanté en hélium-3 (1200 keV, incidence 60°, RT, 2×10^{15} at.cm⁻²). Tirets gris : non recuit. Courbes continues : fractions mobiles après recuit 800°C 1h dans du B₄C fritté à partir de deux poudres différentes : ERM (gros grains) en vert et HD20 (petits grains) en bleu.

V.2.3. Analyse de l'hélium par NRA avec un micro-faisceau

L'objectif de cette expérience est de déterminer les profils d'hélium en profondeur après recuit en sélectionnant seulement les événements ayant eu lieu à l'intérieur des grains (cf. protocole Figure II-18). Un élargissement montrerait que l'hélium peut se situer dans les grains en dehors de la zone implantée. Les profils d'hélium sont montrés dans la Figure V-15. De même qu'au chapitre III, les profils ont ensuite été ajustés et décomposés par deux composantes gaussiennes (fraction mobile et fraction piégée).

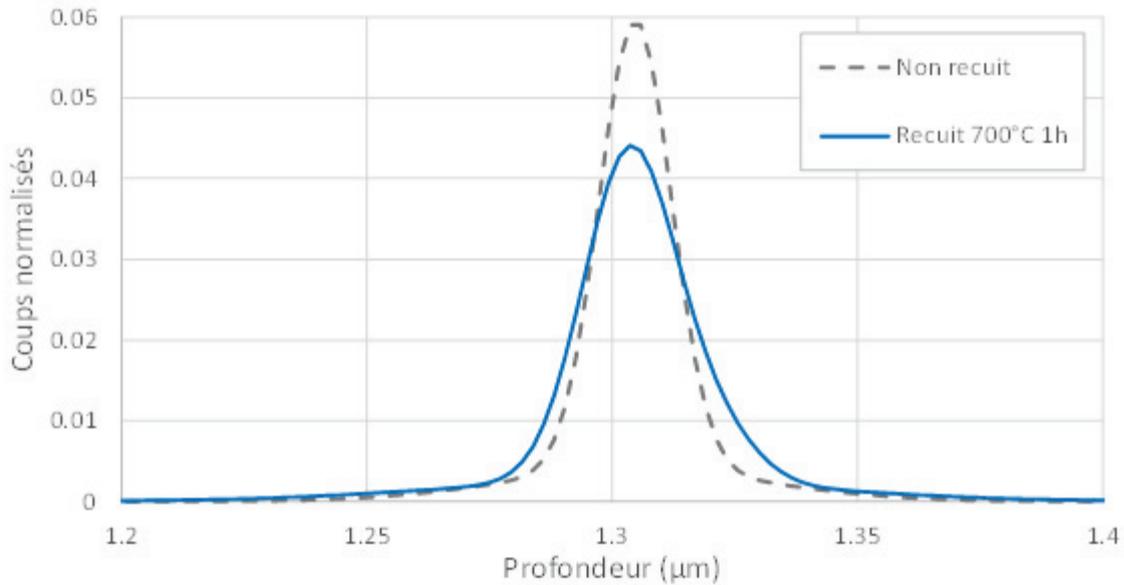


Figure V-15 : Profils d'hélium à l'intérieur des grains, obtenus par NRA avec un micro faisceau, de B₄C implanté en hélium-3 (1200 keV, 60°, 4x10¹⁵ at.cm⁻², RT) ; non recuit et recuit 700°C 1h

La Figure V-15 présente les profils d'hélium à l'intérieur des grains, avant recuit et après recuit 700°C 1h. Nous remarquons qu'après recuit, le profil d'hélium s'est élargi significativement : la largeur à mi-hauteur est passée de 160 nm à 270 nm. Cependant, à cause de la faible statistique³⁶ obtenue, nous ne pouvons pas déterminer d'incertitude. Cet élargissement significatif nous permet tout de même de conclure que l'hélium a bien diffusé et qu'il est présent après recuit dans les grains entre la zone implantée et les joints de grains, mais sous une forme inconnue.

V.3.Observations MET de B₄C implanté en hélium à haute énergie

Aux chapitres III et IV, nous avons implanté de l'hélium à basse énergie, aboutissant à des profils larges d'environ 100 nm. En conséquence, la bande implantée d'hélium fait face à du matériau vierge. D'autre part, son épaisseur n'est pas très grande comparée à la distance séparant les bulles d'hélium. Se pose alors la question de la représentativité de cette configuration relativement à la situation en réacteur où l'hélium est créé de façon homogène dans le matériau. On peut en effet craindre des biais importants sur la diffusion du gaz et la formation des bulles. Nous allons donc ici comparer les résultats d'implantations d'hélium à moyenne énergie avec des implantations à haute énergie où la largeur à mi-hauteur de la zone implantée est d'environ 13 µm, soit plusieurs fois la taille de grains du matériau HP.

Pour cela, de l'hélium a été implanté à 24,4 MeV au cyclotron du CEMHTI (cf. chapitre II) dans du carbure de bore (poudre HP) à deux températures : 500°C avec une fluence de 5,65x10¹⁷ at.cm⁻²

³⁶ A titre de comparaison, les profils d'hélium à l'intérieur des grains obtenus par µ-NRA sont construits avec environ 700 coups, tandis que les profils d'hélium obtenus par NRA avec le macro-faisceau sont construits à partir de 3000 coups minimum.

(concentration au maximum du profil de $4,8 \times 10^{20}$ at.cm⁻³) et 800°C avec une fluence de $6,16 \times 10^{17}$ at.cm⁻² (concentration au maximum du profil de $5,2 \times 10^{20}$ at.cm⁻³). Nous avons vérifié avec le logiciel SRIM que les ratios atomes déplacés / concentration d'hélium implanté étaient similaires pour les implantations à moyenne et à haute énergie. Les implantations ont duré chacune environ une quinzaine d'heures, ce qui, relativement aux irradiations mentionnées jusqu'à présent, correspond à un recuit dynamique prolongé. Des recuits ont ensuite été effectués à 800°C 1h pour l'implanté à 500°C, et 1100°C 1h pour les deux températures d'implantation. Cette expérience est légèrement différente de celle de Stoto et al. [124], [125] qui ont implanté de l'hélium à haute énergie mais directement à différentes températures de 750°C à 1720°C (température réglée par l'intensité du courant ionique).

V.3.1. Implantations à 500°C

Non recuit

La Figure V-16 montre une lame FIB de B₄C implanté au cyclotron à 500°C avant recuit observée au MET.

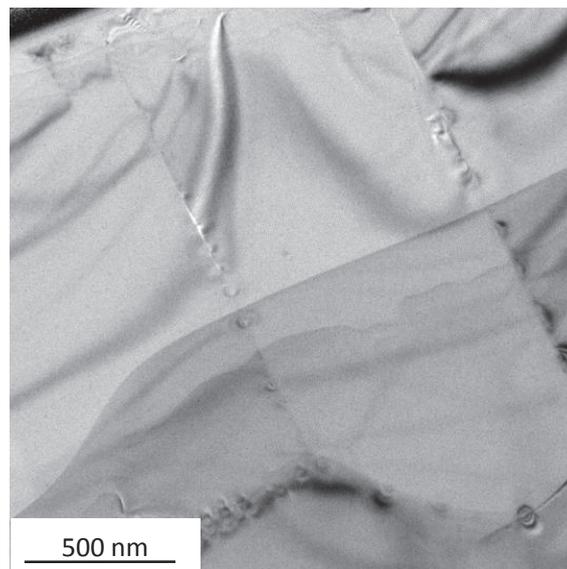


Figure V-16 : Micrographie MET de B₄C implanté au cyclotron à 500°C non recuit.

Nous observons des bulles dans les joints de grains. Cela montre déjà que la lame mince a été prélevée au bon endroit (ce qui n'était pas trivial, cf. protocole du prélèvement des lames minces suite aux implantations à haute énergie au chapitre II). Par contre, aucune bulle intragranulaire n'a été observée. Ce résultat est en cohérence avec les observations du chapitre IV.

Recuit 800°C 1h

La Figure V-17 montre une lame FIB de B₄C implanté au cyclotron à 500°C et recuit 800°C 1h observée au MET.

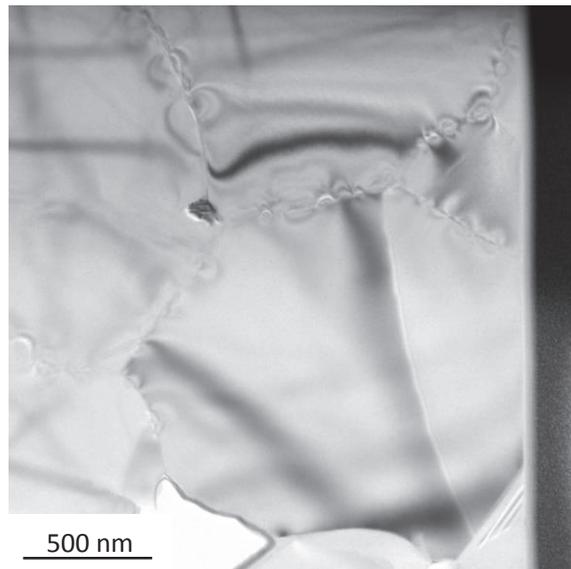


Figure V-17 : Micrographie MET de B_4C implanté au cyclotron à 500°C recuit 800°C 1h.

Comme dans le cas précédent, les bulles ne sont visibles que dans les joints de grains. Ceci est cohérent avec les observations rapportées au chapitre III où de l'hélium a été implanté à 500 keV à 500°C : les bulles intragranulaires ne sont apparues qu'à partir d'un recuit à 1000°C.

Recuit 1100°C 1h

La Figure V-18 montre une lame FIB de B_4C implanté au cyclotron à 500°C et recuit 1100°C 1h observée au MET.

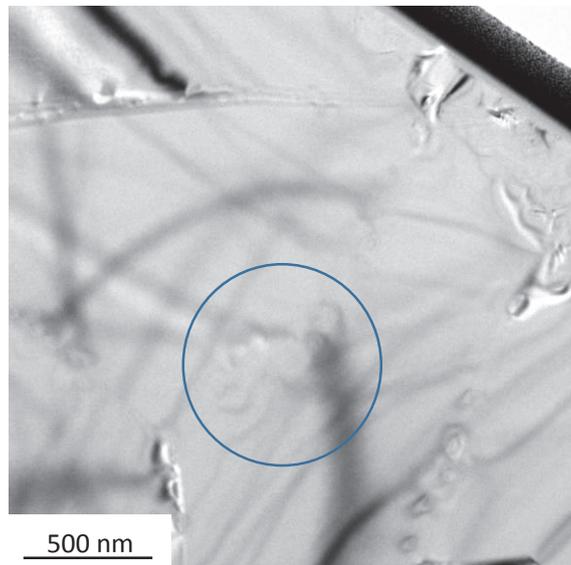


Figure V-18 : Micrographie MET de B_4C implanté au cyclotron à 500°C recuit 1100°C 1h. Des bulles intragranulaires apparaissent dans le rond bleu.

Après un recuit à 1100°C 1h, des bulles intragranulaires apparaissent au centre des plus gros grains. Celles-ci sont très petites (quelques nanomètres de diamètre). Ceci est encore une fois conforme avec

les résultats du chapitre III : quand l'hélium est implanté à 500°C, après recuit à 1100°C 1h, les bulles apparaissent dans la zone implantée. La densité de bulles ici est faible. Ceci peut être expliqué par le fait qu'après un recuit à 1100°C pendant 1 heure, les longueurs de diffusion atteignent 6 µm. C'est pourquoi les bulles ne peuvent être retrouvées qu'au centre des plus gros grains, et en faible densité. Un constat semblable a été fait au chapitre III, où nous avons observé une très faible densité de bulles dans la bande implantée après implantation à 500°C et recuit 1h à 1100°C.

V.3.2. Implantations à 800°C

Non recuit

La Figure V-19 montre une lame FIB de B₄C implanté au cyclotron à 800°C et non recuit observée au MET.

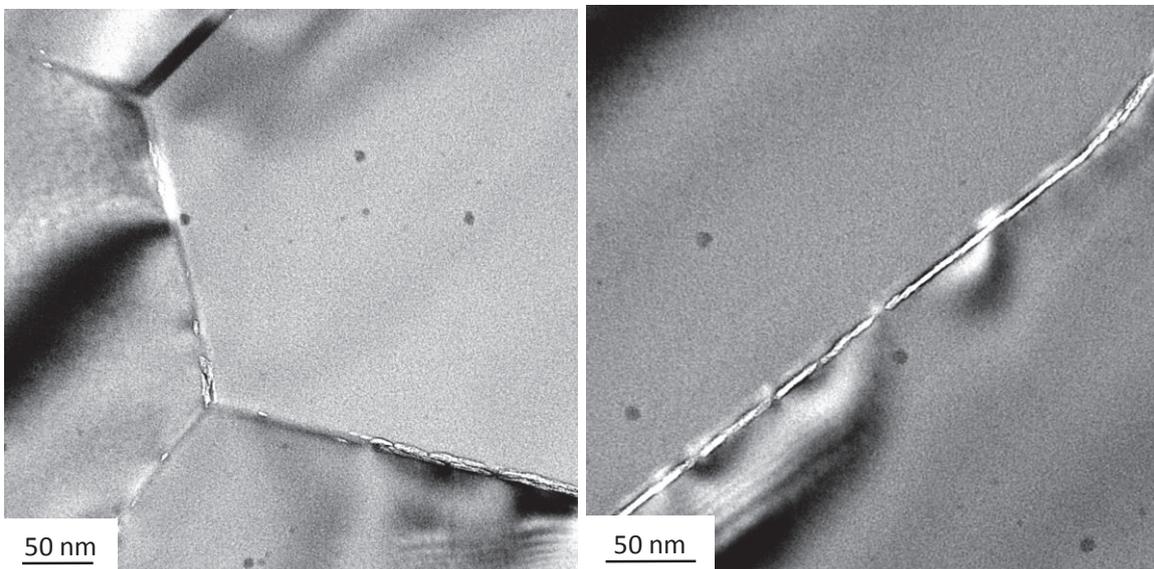


Figure V-19 : Micrographie MET de B₄C implanté au cyclotron à 800°C non recuit.

Pendant l'implantation (avant recuit), les bulles sont apparues seulement dans les joints de grains. Ce résultat est cohérent avec le chapitre III où aucune bulle intragranulaire n'a été observée après une implantation à 800°C sans recuit. Il est de plus en cohérence avec les résultats de Stoto et al. [124], [125] qui n'ont pas observé de bulles intragranulaires, malgré une implantation de longue durée (13h) à 750°C. De plus, les joints de grains sont constellés de bulles. La Figure V-4 nous indique que les longueurs de diffusion de l'hélium après un recuit à 800°C pendant 15h (le temps de l'implantation) atteignent 4 µm, ce qui est largement supérieur à la taille moyenne de grains. L'hélium a donc quasi totalement diffusé jusqu'aux joints de grains pendant l'implantation. Il est donc normal d'observer une telle densité de bulles dans les joints de grains.

Recuit 1100°C 1h

La Figure V-20 montre une lame FIB de B₄C implanté au cyclotron à 800°C et recuit 1100°C 1h observée au MET.

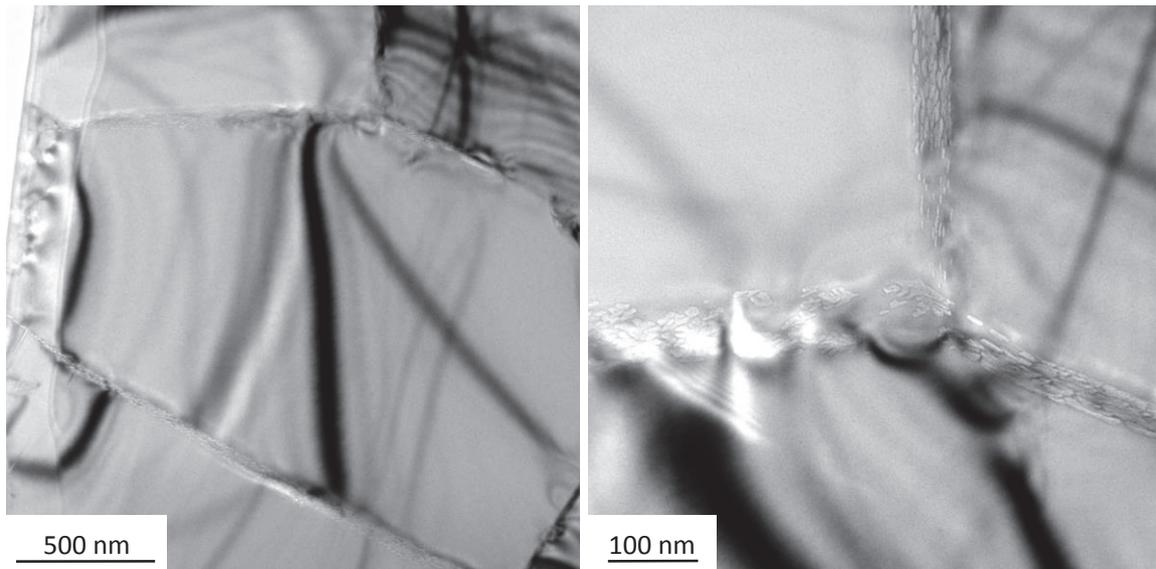


Figure V-20 : Micrographie MET de B₄C implanté au cyclotron à 800°C recuit 1100°C 1h.

Après un recuit à 1100°C pendant 1h, les bulles dans les joints de grains sont toujours visibles (leur faciès, densité et taille sont cohérents avec les implantations à plus basses énergies) mais aucune bulle intragranulaire n'a été observée, contrairement aux résultats du chapitre III où des bulles intragranulaires sont apparues après un recuit à cette température quand l'hélium a été implanté à 800°C. C'est également contraire aux résultats de Stoto et al. [124], [125].

Cette différence vient sûrement de la durée d'implantation, très longue dans notre cas (15h) comparé à celle de Stoto et al. [124], [125] où les implantations n'ont duré que 3 heures au maximum dans ces gammes de température. Dans notre cas, l'hélium a quasi entièrement diffusé dans les joints de grains dès l'implantation.

En résumé, pour les deux températures d'implantations à haute énergie, les bulles ne sont vues que dans les joints de grains sauf dans le cas de l'implanté à 500°C recuit 1100°C 1h. Ces résultats sont en cohérence avec ceux de Stoto et al. [124], [125] qui ont réalisé des implantations similaires. De plus, ils sont cohérents avec les résultats obtenus aux chapitres III et IV où l'hélium était implanté sur une épaisseur de seulement 100 nm. Nous concluons donc que les observations effectuées aux chapitres III et IV ne sont pas significativement biaisées par la faible largeur du profil implanté (100 nm), au moins sous les aspects faciès, densité, localisation des bulles d'hélium.

V.4.Hypothèses sur les mécanismes de germination des amas

Plusieurs points vont être discutés dans ce paragraphe en reprenant ou complétant les résultats obtenus dans les chapitres et paragraphes précédents.

V.4.1. Analyse des différents faciès de bulles (recuits jusqu'à 1100°C)

Au chapitre III, nous avons étudié le comportement de l'hélium dans la zone implantée. Nous avons remarqué que le faciès des bulles change selon les paramètres d'implantations et de recuits : les bulles peuvent être petites et rondes (1-5 nm), longues et plates (5-20 nm) ou encore allongées (5-20 nm) mais apparemment constituées de l'agglomération de plusieurs petites bulles rondes. Nous avons donc observé une gamme de faciès de bulles bien plus étendue que celle constatée après irradiations en réacteur, le plus souvent limitée à des bulles plates et parallèles. Nous allons ici résumer dans quels cas apparaissent ces différents faciès de bulles et essayer de comprendre pourquoi tel faciès apparaît.

Petites bulles rondes (1-5 nm)

Les petites bulles rondes sont apparues dans les cas suivants :

- Après un recuit à 700°C pendant 1 heure : quelle que soit la température d'implantation (RT, 500°C et 800°C –sans recuit dans ce dernier cas) quand le matériau a été implanté en double faisceau simultané Au + He ou en double faisceau séquentiel He puis Au.
- Après un recuit à 1100°C 1h dans un cas seulement : après une double implantation Au + He à température ambiante.
- Dans la bibliographie, seuls Shcherbak et al. [116] ont observé des petites bulles lors d'une irradiation de B₄C dans un réacteur à spectre neutronique rapide, ce à basse température (340°C).

Dans tous les cas cités ci-dessus, les petites bulles rondes apparaissent lors d'un ajout de dommage important, aux ions Au ou neutrons rapides. Cela semble être une condition nécessaire mais elle est non suffisante. En effet, il n'a été observé dans le B₄C irradié en réacteur à neutrons rapides à plus haute température (T > 500°C) que des bulles plates [90], [91], [110]–[113], [117].

Dans le cas des doubles implantations en température, la présence de petites bulles rondes peut être attribuée à un effet cinétique. En effet, nous avons vu au chapitre III qu'après une double implantation à 500°C et recuit 700°C pendant 10 heures, les bulles se sont allongées.

Dans le cas de la double implantation à température ambiante et recuit 1100°C 1h, nous savons par les études de Victor et al. et Gosset et al. (cf. chapitre I et [48], [106]–[108]) et les analyses Raman du chapitre III, que le matériau est fortement endommagé par l'irradiation. De ce fait, les germes créés lors de l'implantation seraient assez stables pour le demeurer malgré une montée en température à 1100°C. Il serait intéressant d'étudier l'aspect cinétique en effectuant un recuit de plus longue durée à 1100°C. Ce résultat est tout de même cohérent avec l'étude de Shcherbak et al. [116] dans laquelle le B₄C a été irradié à une température trop faible pour que le matériau soit restauré, empêchant les bulles de grandir et de s'allonger.

Bulles allongées constituées de plusieurs petites bulles

Voici les cas étudiés où sont apparues des bulles allongées constituées de plusieurs petites bulles :

- Après un recuit à 700°C pendant 1h quand l'hélium a été implanté en simple faisceau à température ambiante.

- Après un recuit à 1100°C pendant 1h quand l'hélium a été implanté en simple faisceau à température ambiante et à 800°C.
- Après un recuit à 1100°C pendant 1h quand l'hélium a été implanté avec de l'or à température ambiante et à 500°C.

Ce type de bulles n'a jamais été observé dans du carbure de bore irradié en réacteur.

L'observation d'une lame mince bien orientée (cf. Figure III-11) nous a permis de montrer que ces agglomérations de bulles sont des nappes contenues dans les plans (111) ou (100) du rhomboèdre. Cependant, nous ne comprenons pas pourquoi les petites bulles ne fusionnent pas. Une explication serait que lors des recuits, des petits germes entiers ont diffusé jusqu'à rencontrer d'autres germes, le tout formant une nappe 2D constituée de plusieurs de ces petits germes. S'il s'agit des premières étapes de formation des bulles plates, peut-être qu'un recuit de plus longue durée occasionnerait la coalescence des petites bulles en une bulle plate bien définie. Nous n'expliquons pas non plus le devenir des nappes disposées selon les plans (100), non observées en réacteur : soit une décomposition, soit une rotation vers un plan (111).

Bulles plates

Voici les cas étudiés où sont apparues des bulles plates bien définies :

- Après implantation d'hélium en simple faisceau à 500°C puis recuit 1100°C 1h quelle que soit la fluence.
- Après implantation d'hélium en simple faisceau à température ambiante puis recuit 1100°C mais seulement à faible fluence (2×10^{15} at.cm⁻²).
- Après implantation d'hélium en double faisceau à 800°C puis recuit 1100°C 1h.
- Après irradiation en réacteur à des températures supérieures à 500°C.

Nous remarquons que les bulles plates bien définies apparaissent lorsque l'endommagement est faible comme par exemple lorsque la fluence est faible ou lorsque la double implantation d'or et d'hélium a eu lieu à 800°C (l'essentiel du dommage étant alors restauré, cf. études de Gosset et al. et Victor et al. [48], [106]–[108]). Ainsi, si l'endommagement est moins important, les germes peuvent être créés dans des configurations moins stables ou plus mobiles et avec la montée en température, ils peuvent plus facilement fusionner avec d'autres germes pour former des bulles plates. Ceci est à nouveau cohérent avec ce qui a été observé en réacteur où le carbure de bore, irradié à des températures supérieures à 500°C (où l'endommagement est donc plus faible), contient des bulles plates bien définies.

Il apparaît également que les bulles plates n'apparaissent que pour les conditions de recuit ou de température les plus sévères : soit recuit à haute température, soit maintien en réacteur sur de longues durées. On peut donc en déduire que l'apparition de ces bulles plates est contrôlée principalement par un aspect cinétique : là encore, des recuits de longue durée permettraient d'éclaircir ce point.

V.4.2. Analyse des variations des largeurs des bandes de bulles

Implantations d'hélium en simple faisceau

Nous avons conclu au chapitre III que l'endommagement balistique facilite la germination d'amas. Or, les calculs SRIM des pouvoirs d'arrêt pour une implantation d'hélium dans du B₄C (Figure III-12) montrent que le pouvoir d'arrêt nucléaire n'est significatif que sur la moitié avant du profil implanté. Il est donc logique d'observer au MET une largeur de bande de bulles ne correspondant qu'à la moitié de la largeur à mi-hauteur du profil d'hélium calculée par SRIM.

Implantations d'hélium et d'or à température ambiante

Les calculs SRIM des pouvoirs d'arrêt pour une double implantation d'or et d'hélium dans du B₄C (Figure III-12) montrent que le pouvoir d'arrêt nucléaire au niveau du profil d'hélium est très important et homogène tout le long du profil. Il est donc logique d'observer cette fois-ci une bande de bulles aussi large que la largeur du profil d'hélium calculée par SRIM.

Implantations d'hélium et d'or en température

Dans le cas d'une double implantation simultanée en température (500 et 800°C), l'endommagement résiduel créé par l'or est moins important qu'à température ambiante (cf. cartographies Raman Figure III-18, Figure III-22 et [48]). Nous avons alors observé que les largeurs des bandes de bulles étaient de nouveau moitié moins larges que celle calculée par SRIM. Cependant, après une implantation en double faisceaux séquencés He puis Au à 500°C, la largeur de la bande de bulles est similaire à celle calculée par SRIM. Nous avons expliqué cela par le fait que les ions Au facilitent le déplacement de l'hélium déjà implanté.

La différence entre les doubles implantations simultanée et séquencée en température réside donc dans le fait que lorsque l'or s'implante simultanément avec l'hélium, une plus faible quantité d'hélium subit des déplacements par l'or, aboutissant finalement à une largeur de bande de bulles plus faible. L'aspect cinétique doit avoir aussi joué un rôle puisque les doubles implantations séquencées ont duré deux fois plus de temps que les doubles implantations simultanées.

V.4.3. Analyse des différences de densité de bulles dans la zone implantée

La densité de bulles n'a pas pu être mesurée. Cependant, comme les lames minces ont des épaisseurs voisines (cf. chapitre II), les densités de bulles surfaciques seront représentatives des densités de bulles volumiques et pourront être comparées.

Au chapitre III, nous avons remarqué que la densité de bulles dans la zone implantée varie selon les paramètres d'implantation :

- Forte densité de bulles :
 - Simple faisceau He implanté à RT
 - Double faisceau Au + He implanté à RT et à 500°C
- Plus faible densité de bulles :
 - Simple faisceau He implanté à 500°C et à 800°C
 - Double faisceau Au + He implanté à 800°C.

Nous remarquons que les bulles sont plus nombreuses lorsque le dommage résiduel est important, soit après une implantation à température ambiante pour le simple faisceau et le double faisceau, jusqu'à une température d'implantation de 500°C. Ceci est cohérent avec la conclusion tirée au chapitre III sur l'influence de l'endommagement sur la germination d'amas : le dommage résiduel lors d'une double implantation à 500°C est plus important qu'à 800°C (cf. analyses Raman au chapitre III).

Si la densité de bulles dans la zone implantée est faible après une double implantation d'or et d'hélium à 800°C, c'est d'une part parce que l'hélium diffuse dès son implantation qui a duré environ 3 heures (d'après la Figure V-4, le profil d'hélium s'élargit de presque 4 µm en 3 heures à 800°C). C'est aussi parce qu'à ces températures, le dommage résiduel produit par les ions Au est faible : nous avons vu au chapitre III que l'endommagement aux particules chargées de B₄C à 800°C est très faible (cf. analyses Raman). La germination d'amas est ainsi moins aisée : on se rapproche des mécanismes opérant lors des implantations d'hélium en simple faisceau en température. On a donc à la fois une accélération de la diffusion de l'hélium et une diminution de la formation de germes de bulles potentiels.

V.4.4. Hypothèses sur le comportement de l'hélium à très haute température

Nous avons étudié dans les chapitres III et IV le comportement de l'hélium jusqu'à des températures de 1500°C. Nous avons remarqué qu'après un recuit à 1300°C, les bulles intragranulaires deviennent polyédriques et que les bulles dans les joints de grains grossissent aussi. De plus à 1300°C, les champs de déformation ont disparu. A 1500°C, les bulles intragranulaires sont moins nombreuses et celles qui demeurent ont fortement grossi. L'essentiel des bulles d'hélium se situent dans les joints de grains qui sont parfois totalement ouverts. Ces phénomènes de baisse de densité de bulles et de grossissement volumique des bulles ont déjà été observés dans la littérature [91], [110]–[115], [117].

Tout d'abord, même si la température de 1500°C est inférieure à la température de transition fragile-ductile du matériau [187], Gosset [121] a observé par DRX une relaxation des contraintes dans le matériau irradié en réacteur lors de recuits aux alentours de 1200°C, ce qui conforte le fait que ces champs de contrainte puissent avoir disparu à 1300°C. De même, Beyer [133] mentionne que les bulles d'hélium sont stables jusqu'à ces températures. Cette disparition des contraintes internes doit avoir un lien avec le grossissement des bulles et pourrait ainsi être liée à la diffusion de lacunes thermiques.

Ensuite, la forte densité de bulles observée après un recuit à 1100°C pendant 1h diminuant après un recuit à 1300°C et chutant à 1500°C, montre que les petites bulles ont disparu : soit elles se sont dissoutes, soit elles ont migré et ont été absorbées par les joints de grains ou par les plus grosses bulles, moins mobiles. En cas de mise en solution de l'hélium (mécanisme similaire au murissement d'Ostwald [190]), l'hélium peut diffuser librement. Soit il rencontre des bulles de taille importante qui ne se sont pas dissoutes, leur permettant ainsi de grossir, soit il diffuse sur de longues distances et se retrouve piégé aux joints de grains. Il aurait été intéressant d'effectuer les mesures de relâchement jusqu'à 1500°C car nous aurions peut-être observé un nouveau pic de relâchement d'hélium aux alentours de 1300°C.

Enfin, les nouveaux faciès de bulles dans les joints de grains après un recuit à 1300°C pendant 1h (bulles plus larges et plus espacées) montrent qu'à cette température, l'hélium est mobile dans les joints de grains alors que nous avons conclu dans les chapitres précédents que l'hélium était piégé aux

températures inférieures à 1100°C : ceci semble de nouveau confirmer qu'à ces niveaux de température, d'autres mécanismes s'activent.

On notera de plus, comme cela a été dit au chapitre III, que les joints de grains ouverts après un recuit à 1500°C peuvent constituer des barrières thermiques et donc expliquer une partie des résultats de restauration de la conductivité thermique du matériau irradié en réacteur présentés au chapitre I (Figure I-13).

Au cours des chapitres III, IV et V, nous avons décrit le comportement de l'hélium en fonction d'un ensemble de paramètres. Nous en avons alors déduit un coefficient de diffusion ainsi que formulé des hypothèses sur des mécanismes de diffusion et de germination et de croissance de bulles. Ces résultats nous donnent des informations utiles qui peuvent être mises en perspective de la conception des éléments absorbants pour le réacteur ASTRID.

V.5. Conséquences en réacteur

Comme cela a été décrit dans le chapitre I, le carbure de bore a été choisi comme absorbant pour le réacteur ASTRID. Il sera présent dans les barres de commandes ainsi que dans les protections neutroniques supérieures (PNS) et latérales (PNL). De plus, le carbure de bore choisi aura probablement une granulométrie proche de celle des échantillons élaborés avec la poudre HP soit 1-6 µm.

Nous résumons d'abord brièvement les différentes conclusions obtenues le long de ce travail qui vont servir à évaluer les conséquences possibles découlant de la conception actuelle des éléments absorbants comportant du B₄C dans ASTRID :

- Les joints de grains sont des pièges à hélium.
- Il n'y a pas de diffusion intergranulaire notable au moins jusqu'à 1100°C.
- Le dommage balistique favorise la germination des amas d'hélium.
- Un coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans le carbure de bore a été déterminé expérimentalement pour des températures comprises entre 600 et 800°C qui correspondent aux températures rencontrées par le B₄C en conditions normales dans ASTRID. De plus, la diffusion de l'hélium est sans doute anisotrope, il est plus à-même de diffuser dans les plans (111) du rhomboèdre.

A l'aide de ce coefficient de diffusion (ici supposé isotrope), nous avons estimé les longueurs de diffusion de l'hélium ($\sqrt{2 \cdot D_T \cdot t}$, voir paragraphe V.1.1) jusqu'à 1 an pour les températures rencontrées par le B₄C dans ASTRID, 500-800°C (Figure V-21).

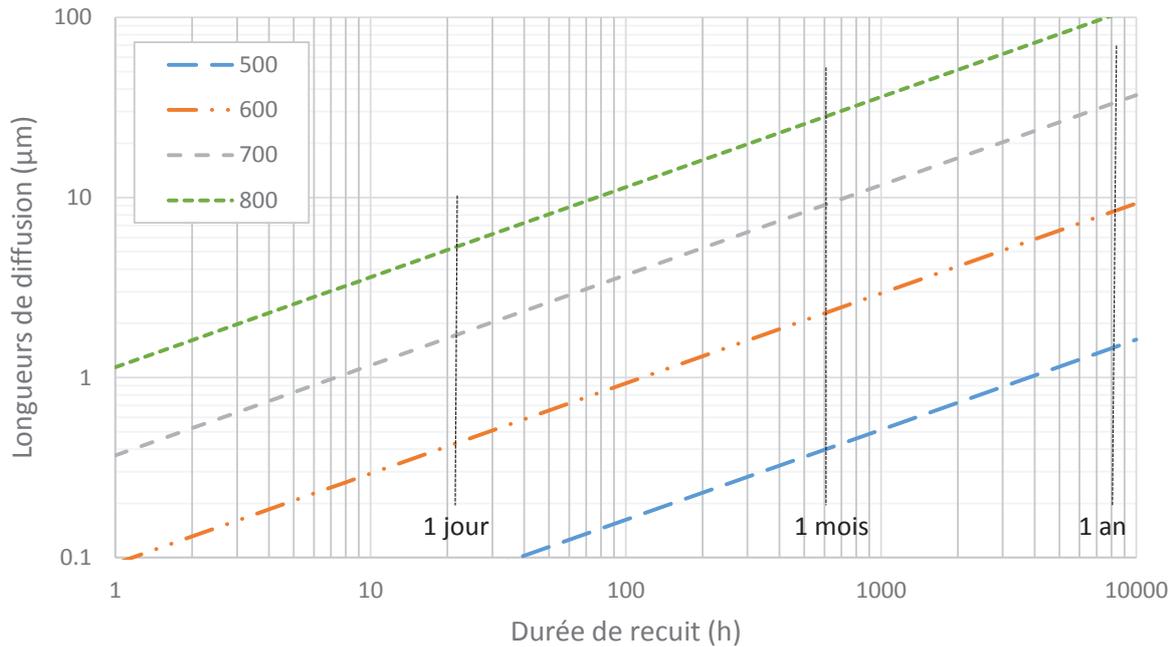


Figure V-21 : Longueurs de diffusion de l'hélium dans du B₄C à différentes températures (en °C) en fonction de la durée de recuit calculées avec le coefficient de diffusion obtenu par NRA.

V.5.1. L'hélium dans les barres de commandes et PNS

Les dispositifs de contrôle de la réactivité du cœur et les protections neutroniques supérieures (PNS) sont prévus à terme pour avoir une durée de vie identique à celle des éléments combustibles, soit 4 ans. Les estimations conduisent alors à des densités de capture neutronique de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} pour les parties les plus sollicitées. Dans les barres de commandes et PNS, le B₄C subit un fort bombardement par des neutrons rapides introduisant de l'endommagement balistique (de l'ordre de 230 atomes déplacés par He produit, cf. Annexe B). La densité de capture élevée induit quant à elle de fortes températures, estimées jusqu'à 800°C. Ainsi en début de vie, le carbure de bore se retrouvera dans des conditions de double faisceau Au+He implanté à 800°C où nous avons vu que la densité de bulles était faible. Nous pouvons donc nous attendre en réacteur à une faible germination d'amas. L'hélium se retrouverait donc dans les joints de grains. Ceci est cohérent avec le fort relâchement d'hélium observé par Beyer [133] aux faibles densités de captures (pour un matériau avec 8 % de porosité). Ensuite, au fur et à mesure que la densité de captures augmente (et donc l'endommagement) et en considérant que le dommage balistique favorise la création de germes de bulles d'hélium, il faudra s'attendre à une augmentation de la densité de bulles intragranulaires, conduisant à un taux de rétention élevé : ceci est en accord avec les observations dans du B₄C irradié en réacteur [87]. La conséquence en est du gonflement puis à terme de la fissuration. De plus, d'après la Figure V-21, pour un recuit à 800°C pendant 1 mois, l'hélium diffuse d'environ 30 µm, ce qui est largement supérieur à la taille de grains de la poudre HP, similaire aux caractéristiques des produits envisagés dans ASTRID. De ce fait, l'hélium non piégé dans les bulles se retrouvera forcément en périphérie des grains, joints et porosités. Le ratio hélium intragranulaire / hélium aux joints de grains va donc dépendre :

- De la dureté du spectre neutronique, un spectre très rapide augmentant le dommage et donc favorisant la germination de bulles intragranulaires.
- De la température, une température élevée inhibant la formation de bulles intragranulaires et favorisant donc la diffusion vers les joints de grains.

Si le matériau est très dense, alors l'hélium sera en partie piégé dans les joints de grains à l'intérieur du matériau. La conjonction du piégeage aux joints de grains et de la formation de bulles intragranulaires induira un faible relâchement puisqu'il n'y a pas de diffusion intergranulaire jusqu'aux seuils de fissuration intergranulaire puis intragranulaire [113]. Cependant, si le matériau est peu dense avec de la porosité ouverte, cette composante de l'hélium s'échappera très vite du matériau.

Les résultats obtenus ici permettent d'envisager le comportement de l'hélium en situation incidentelle ou accidentelle. Dans le cas d'une circulation interrompue du sodium, par exemple par colmatage du filtre inférieur des aiguilles absorbantes par des fragments, on peut considérer un dénoyage de l'intérieur de ces aiguilles entraînant une augmentation de température des pastilles de B₄C, la conductivité thermique du sodium étant très supérieure à celle du carbure de bore irradié. Nous avons observé peu de changements jusqu'à des températures de l'ordre de 1100°C. Il ne faut donc pas s'attendre à des évolutions importantes du taux de relâchement de l'hélium ou du gonflement du carbure de bore, même en cas de dénoyage des dispositifs de commande ou des PNS. Par contre, au-delà de 1200°C, nous avons observé une évolution des bulles plates vers des objets plus tridimensionnels. Il faut donc s'attendre à un gonflement augmenté du matériau, et donc à une interaction mécanique avec la gaine dont l'intensité reste à évaluer.

V.5.2. L'hélium dans les PNL

Dans les PNL, placées en périphérie du réacteur au-delà des couronnes du réflecteur, le bombardement neutronique est plus faible que dans les PNS et les neutrons sont thermalisés : leur énergie ne permet plus que le déplacement éventuel de l'hélium. L'essentiel du dommage subit par le B₄C sera causé par le ralentissement électronique des produits de capture neutronique, hélium et lithium, le dommage balistique n'intervenant qu'en fin de parcours de ces ions et induisant peu de déplacements. De plus, les températures sont plus faibles, de l'ordre de 500-600°C : les conditions sont proches de celles réalisées lors des implantations d'hélium seul à 500°C. L'hélium risque donc de moins coalescer. En reprenant les longueurs de diffusion de la Figure V-21, l'hélium dans du B₄C recuit à 600°C pendant 1 an diffuse d'environ 10 μm, ce qui est supérieur à la taille de grains. A nouveau, il faut utiliser un matériau dense si l'hélium doit rester bloqué dans le matériau. Dans le cas contraire, si le matériau est à porosité ouverte, alors il faut considérer que l'essentiel de l'hélium produit s'échappera.

V.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons premièrement étudié la diffusion de l'hélium. Pour cela, nous avons tout d'abord déterminé expérimentalement un coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans du B₄C, dans une gamme de températures de 600 à 800°C :

$D = D_0 \exp(-E_a/kT)$, $D_0 = 6,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\pm 50 \%$) et $E_a = 2,03 \pm 0,18 \text{ eV}$.

A partir de ce coefficient de diffusion apparent, nous avons estimé les longueurs de diffusion qui se sont avérées cohérentes avec les observations faites au chapitre IV sur les distances des bulles d'hélium dans les joints de grains. Ensuite, nous avons réalisé des mesures de relâchement d'hélium desquelles nous avons déduit l'existence de différents défauts contenant de l'hélium diffusant à des vitesses différentes. Enfin, nous avons décrit les calculs DFT effectués par A. Schneider [188]. Il ressort de ces calculs que la diffusion d'un atome d'hélium seul dans du B₄C est anisotrope : l'énergie d'activation permettant la diffusion 2D dans les plans (111)_{rh} est de 1,2 eV et celle permettant la diffusion 3D est de 2,2 eV.

Deuxièmement, à partir de l'analyse des profils d'hélium déterminés par NRA en micro-faisceau, nous avons conclu que l'hélium peut se trouver dans les grains en dehors de la zone implantée après recuit, mais sous une forme non visible au MET.

Troisièmement, les observations MET de B₄C implanté en hélium à haute énergie, où l'hélium est implanté sur plusieurs grains, nous ont permis de valider la représentativité des implantations à basse énergie où l'hélium n'est implanté que sur une bande de 100 nm de large.

Quatrièmement, en reprenant les résultats des chapitres III et IV, et ceux obtenus dans ce chapitre, nous avons discuté des mécanismes de germination d'amas.

Finalement, grâce à l'ensemble de ces résultats, nous avons pu tirer des conséquences à prendre en compte pour le design des composants contenant du carbure de bore qui seront mis en œuvre dans ASTRID.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre du projet d'étude des matériaux envisagés pour constituer le cœur d'ASTRID, prototype de réacteur à spectre neutronique rapide à caloporteur sodium. Le carbure de bore, matériau candidat comme absorbant neutronique, a été l'objet de cette étude. Son comportement sous irradiation neutronique est connu depuis les années 70-80 : de grandes quantités d'hélium sont produites par réactions (n,α) entre les neutrons et l'isotope bore-10. L'hélium s'accumule sous forme de bulles hautement pressurisées qui amènent à du gonflement puis de la microfissuration. Cependant, la synthèse bibliographique développée au premier chapitre montre que les mécanismes de diffusion de l'hélium et les premiers stades de germination des amas sont peu connus. De plus, les études de la littérature portent sur du carbure de bore irradié en réacteur et donc, l'ensemble des paramètres influant sur le comportement de l'hélium sont fortement couplés. Dans ce travail, nous avons alors mis en œuvre une étude paramétrique du comportement de l'hélium dans le carbure de bore.

Des poudres de B_4C de différentes granulométries ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la microstructure. Elles ont été frittées par 2 procédés : frittage à chaud sous charge uniaxiale et frittage flash (SPS), qui ont abouti à des pastilles denses à plus de 99%. Ensuite, pour simuler l'hélium créé en réacteur, nous avons procédé à des implantations ioniques d'hélium. Ceci nous permet de maîtriser le profil implanté, la température ou encore la concentration. Des implantations supplémentaires d'ions Au nous ont de plus permis d'ajouter de l'endommagement lors de l'implantation d'hélium à un niveau représentatif des conditions en réacteur. Enfin, nous avons procédé à des traitements thermiques pour activer la diffusion d'hélium et/ou la germination des amas.

Pour analyser l'hélium, deux techniques complémentaires ont été utilisées : la NRA pour déterminer les profils d'hélium et le MET sur des lames FIB pour observer les amas. D'autres techniques d'analyse ont été utilisées pour compléter les précédentes telles que le MEB, le SIMS, le Raman, la TDS. La description des protocoles et des techniques d'analyse a fait l'objet du chapitre II.

Les observations MET ont montré que l'hélium était visible sous forme de bulles principalement dans deux zones : dans la zone implantée et dans les joints de grains, ce jusqu'à de grandes distances. Ceci est à mettre en regard des profils d'hélium décomposés en deux composantes : une fraction dite piégée (assimilée à l'hélium dans la zone implantée) et une fraction mobile (hélium qui a diffusé). C'est pourquoi la présentation des résultats principaux a été divisée en deux chapitres : l'hélium dans la zone implantée (chapitre III) et l'hélium dans les joints de grains (chapitre IV). Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Premièrement, le comportement de l'hélium dans la zone implantée dépend de :

- sa concentration : plus elle est élevée, plus la part de fraction piégée est importante, et plus la germination des amas est aisée. Après un recuit à 1100°C , des bulles apparaissent même à faible concentration.
- La température d'implantation : plus elle est élevée, plus la température seuil de germination des amas est élevée. Après un recuit à 1100°C , les bulles sont visibles quelle que soit la

température d'implantation mais leur densité diminue pour les hautes températures d'implantation.

De ces observations, nous en avons déduit que la germination des bulles d'hélium dépend de l'endommagement (dont l'influence sur le comportement de l'hélium n'a été que très peu étudiée dans la littérature), en premier lieu créé par l'implantation d'hélium. Ce dommage est naturellement plus important quand la concentration augmente. De plus, si l'implantation a lieu en température, seules les configurations les plus stables de complexes de défauts créés par l'endommagement demeurent. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons superposé aux implantations d'hélium, des implantations d'ions Au, nous permettant d'ajouter un fort dommage balistique (le dommage électronique restant faible en conditions réelles), ce à différentes températures. Nous avons alors observé, après une double implantation d'or et d'hélium à température ambiante, la présence de petites bulles rondes (1 à 5 nm), ce jusqu'à haute température : nous en avons déduit que les germes créés restent très stables malgré un traitement thermique à haute température. Lorsque l'irradiation a lieu à 500°C ou 800°C (températures rencontrées par le B₄C dans ASTRID), les bulles apparaissent à de plus faibles températures qu'en absence d'ions Au mais adoptent des faciès allongés aux hautes températures. Les différences entre les doubles implantations en température et à température ambiante nous ont amenés à conclure que ce dommage agissait également en induisant de la mobilité sur les atomes d'hélium déjà implantés.

Nous avons observé un large panel de types d'amas d'hélium : petites bulles rondes nanométriques, amas plans de sphérules, bulles aplaties, localisés sur plusieurs familles de plans cristallographiques (100) et (111). Cet ensemble est bien plus riche que celui observé en réacteur (quasi exclusivement des bulles plates sur les plans (111)). Ces différences peuvent provenir des conditions d'implantation ou correspondre à des phases préliminaires dans l'évolution des bulles : cette question n'est pas résolue.

Deuxièmement, le comportement de l'hélium dans les joints de grains semble moins dépendre des paramètres étudiés précédemment : quelles que soient les concentrations implantées, les températures d'implantation ou encore l'endommagement supplémentaire aux ions Au, des bulles apparaissent dès les faibles températures de recuit et faibles fluences. Les joints de grains constituent donc de véritables pièges pour l'hélium dans lesquels il coalesce aisément, pièges stables jusqu'à haute température. De plus, les analyses NRA sur du B₄C à faible granulométrie montrent que les profils ne s'élargissent plus après des recuits supérieurs à 800°C et les observations MET correspondantes montrent que les joints de grains n'entourant directement pas la zone implantée ne contiennent pas de bulles. Nous en avons donc conclu que la diffusion intergranulaire n'est pas possible, au moins jusque 1200°C. Ce résultat n'est pas connu de la littérature puisque la plupart des études portaient sur du carbure de bore irradié en réacteur, pour lequel l'hélium est réparti de façon homogène dans le matériau.

Troisièmement, en ayant remarqué que les joints de grains constituaient des pièges pour l'hélium, nous avons élaboré des échantillons de B₄C à très gros grains. Ceci permet de s'affranchir du piégeage aux joints de grains et d'observer uniquement la diffusion intragranulaire. A partir de l'élargissement des profils d'hélium consécutifs aux traitements thermiques, nous avons déduit un diagramme d'Arrhenius et en avons extrait un coefficient de diffusion apparent, pas connu dans la littérature : $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$, avec $D_0 \sim 6,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\pm 50\%$) et $E_a = 2,03 \pm 0,18 \text{ eV}$.

La valeur de l'énergie d'activation obtenue par NRA a été mise en regard de celles calculées par A. Schneider et al. Ces derniers ont étudié par calculs DFT la diffusion d'un atome d'hélium dans le carbure de bore. Ils ont déterminé que la diffusion 2D de l'hélium dans les plans (111)_{rh} nécessite moins

d'énergie (1,2 eV) que la diffusion 3D (2,2 eV). Cette priorité de la diffusion 2D peut expliquer pourquoi les longueurs de joints de grains contenant des bulles dépendent des grains observés. Ces différences entre les calculs DFT et les mesures NRA résultent de configurations de défauts différentes, non identifiées.

Les échantillons de B₄C à gros grains ont aussi été utilisés pour des mesures de relâchement d'hélium par TDS. Ces expériences nous ont permis de conclure qu'il existe différents types de défauts qui ne diffusent pas à la même vitesse. De plus, l'analyse d'hélium en NRA dotée d'un micro-faisceau a montré qu'après recuit, l'hélium est présent entre la zone implantée et les joints de grains, mais sous une forme non visible au MET.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail a été utilisé pour en tirer les conséquences en réacteur pour le carbure de bore qui sera utilisé comme absorbant neutronique dans ASTRID. Dans le cas des barres de commandes et des protections neutroniques supérieures, où le spectre neutronique est rapide et où les températures sont élevées, l'hélium pourrait diffuser rapidement en début de vie puis fortement coalescer par la suite. Dans le cas des protections neutroniques latérales, où le spectre neutronique est thermalisé et les températures moins élevées, l'essentiel de l'hélium pourrait diffuser en périphérie des grains. Dans les deux cas, de grandes quantités d'hélium sont attendues dans les joints de grains. Si la conception nécessite une rétention importante d'hélium dans le matériau, il faudra alors prévoir des matériaux très denses.

Perspectives

Au cours de ce travail, nous avons réalisé une étude paramétrique du comportement de l'hélium dans le carbure de bore. Notamment, nous avons étudié l'influence de la concentration, température d'implantation, microstructure et de l'endommagement. Certains points restent maintenant à approfondir :

- Relâchement de l'hélium : Les analyses TDS n'ont été réalisées qu'en fin de thèse sur du B₄C implanté en hélium à température ambiante avec une rampe de températures de 500 à 1300°C. Ces analyses préliminaires devront être complétées d'une part par des recuits isothermes pour améliorer la détermination du coefficient de diffusion et d'autre part afin de confirmer l'existence de plusieurs espèces diffusantes ainsi que les mécanismes de diffusion / piégeage associés. Des calculs sont en cours pour identifier ces configurations de défauts, mais des analyses NRA complémentaires seront également nécessaires.
- Configuration des bulles d'hélium : les observations effectuées restent incomplètes. Les différentes orientations cristallines des bulles doivent être précisées ; elles diffèrent en partie de celles observées en réacteur. La transition entre les différents faciès (petites bulles vers bulles plates) n'est pas élucidée. La composition des bulles (nombre d'atomes d'hélium, nombre de lacunes) n'a pas été déterminée. Ceci nécessite donc des implantations complémentaires, des recuits de plus longue durée, des observations MET, voire des analyses EELS.
- Calculs théoriques : ceux réalisés à ce jour ont montré la possibilité d'une diffusion 2D avant une diffusion isotrope. Cependant, les calculs ont porté sur des atomes d'hélium individuels dans une matrice de B₄C sans défaut. Une thèse en cours au CEA/DEN/DMN/SRMP dont le but

est d'étudier l'hélium dans du B₄C comportant des défauts apportera de nouveaux éléments de réponse.

- Présence de lithium : lors des réactions d'absorption d'un neutron par le bore-10, de l'hélium et du lithium sont créés. Ce dernier a très peu été étudié dans la littérature. Son rôle éventuel sur la diffusion de l'hélium devrait être analysé. A terme, une triple irradiation He, Au et Li (possible à JANNUS Saclay dans la chambre 3F) serait un aboutissement puisque très représentative de ce qui se passe en réacteur.
- Influence de l'oxygène : les poudres approvisionnées ont des concentrations en oxygène de l'ordre de quelques milliers de ppm (1000 ppm pour la poudre ERM, 6000 pour la HP), sous forme d'oxydes et d'hydroxydes de bore mais aussi en substitution dans le réseau cristallin. Ces concentrations vont évoluer pendant leur stockage puis leur frittage (voir I.1.2.3). L'influence de la présence d'oxygène sur la mise en forme du matériau a déjà été étudiée dans la littérature [48], mais celle sur le comportement de l'hélium n'a pas encore été observée. Dans ce travail, le comportement de l'hélium semble similaire, quelle que soit la poudre utilisée, ce qui laisse supposer un effet limité. Mais dans certains matériaux tels que l'UO₂, l'oxygène se piège dans les joints de grains [191]; il peut alors intervenir dans le piégeage de l'hélium dans les joints de grains. Il serait donc intéressant de mesurer le taux d'oxygène présent dans les matériaux frittés.

Une partie de ces questions sera abordée dans le cadre du programme de recherche collaboratif NEEDS-Matériaux, qui regroupe des équipes CEA et CNRS.

Annexe A. L'interaction ions-matière

A.1. Intérêt des faisceaux d'ions pour simuler une irradiation neutronique

L'irradiation aux neutrons dans les matériaux est couramment simulée à l'aide de faisceaux d'ions, et ce pour plusieurs raisons :

- Les irradiations en réacteur impliquent souvent des processus complexes d'autorisation et l'examen a posteriori des matériaux requiert des mesures de protection importantes suite à l'activation fréquente des échantillons.
- Les plateformes d'irradiation aux neutrons (essentiellement des réacteurs dévolus à la recherche sur les matériaux) sont plus rares que les accélérateurs d'ions, et leur nombre diminue régulièrement, pour des raisons liées soit à leur âge soit à des décisions d'ordre politique.
- Il y a peu de latitude dans le choix des spectres neutroniques, au contraire des faisceaux d'ions, ces derniers permettant d'accéder à un large spectre de conditions d'endommagement.
- Le taux de dommage créé par implantation d'ions peut être bien plus important que par irradiation aux neutrons. Pour une quantité d'endommagement souhaitée, seules quelques heures d'implantations aux ions suffisent contrairement à jusqu'à plusieurs années pour l'irradiation aux neutrons.

A.2. Rappels sur l'interaction ions-matière

Lorsque des ions (particules incidentes) sont accélérés sur un matériau, ils vont interagir avec les atomes de ce matériau cible. Un transfert d'énergie de la particule incidente vers le milieu a alors lieu provoquant un ralentissement des ions puis leur arrêt, si l'énergie initiale n'est pas suffisamment élevée pour traverser le matériau cible. Le dépôt d'énergie des particules incidentes dans le milieu cible génère la création de défauts. La nature des défauts créés dépend du type d'interaction des ions avec le milieu traversé lors du ralentissement.

Pour des énergies des particules incidentes faibles, les pertes d'énergies se font principalement par interactions nucléaires, c'est-à-dire par collisions élastiques des ions incidents avec les noyaux des atomes, provoquant le déplacement de ces derniers dès que leur énergie est suffisante. Pour des particules incidentes d'énergies élevées, les pertes d'énergies se font majoritairement par interactions électroniques, c'est-à-dire par interactions inélastiques avec le cortège électronique des atomes de la cible. Enfin, pour des énergies intermédiaires, les deux types d'interactions ont lieu.

On définit le pouvoir d'arrêt $S(E,x)$ d'un matériau comme sa capacité à ralentir des particules incidentes. Il dépend évidemment du matériau cible, mais aussi de la nature des ions accélérés : leur masse et leur énergie. Il est défini par la relation suivante :

$$S(E, x) = -\frac{dE}{dx} \qquad \text{Équation A-1}$$

Avec « E » l'énergie de l'ion incident et « x » l'épaisseur traversée par l'ion dans le matériau cible.

Nous distinguons le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n , provoqué par les interactions nucléaires, du pouvoir d'arrêt électronique S_e provoqué par les interactions électroniques. Le pouvoir d'arrêt total est la somme de ces deux termes.

A.2.1. Endommagement par interactions nucléaires

Les interactions nucléaires, responsables de l'endommagement dit « balistique » provoquent de nombreux types de défauts dans les matériaux. La nature des défauts dépend du matériau qui est irradié, mais d'autres paramètres peuvent influencer tels que la fluence, le flux ou encore la température à laquelle a lieu l'implantation. Le désordre induit est exprimé en dpa « déplacement par atome » qui est une valeur moyenne du nombre de déplacements subis par les atomes de la cible. Une estimation grossière des valeurs de dpa est obtenue à l'aide du modèle Kinchin-Pease [192] dont le calcul est basé sur le principe suivant :

« Lors d'une collision élastique, si l'énergie transmise par l'ion incident à l'atome cible dépasse l'énergie E_d de déplacement nécessaire à éjecter cet atome de son site cristallographique, alors celui-ci est déplacé dans le matériau et devient à son tour un projectile. Le premier atome déplacé est appelé PKA (Primary Knock-on Atom). L'ensemble des déplacements induits par cet atome constitue une cascade de déplacements, ceci engendrant des régions de défauts ».

En fonction de l'énergie T reçue par le PKA, trois cas de figure sont possibles :

- $T < E_d$: pas de déplacement de l'atome cible.
- $E_d < T < 2E_d$: l'atome cible est déplacé en position interstitielle produisant une paire de Frenkel.
- $T > 2E_d$: l'atome cible devient un projectile pouvant générer une cascade de déplacements.

Au final, le nombre d'atomes déplacés est défini par la relation suivante :

$$N_d = \frac{E_{initiale}}{2E_d} \quad \text{Équation A-2}$$

Le modèle Kinchin-Pease néglige des paramètres importants, tels que la structure cristalline et il ne prend pas en compte la recombinaison des défauts. En conséquence, les valeurs obtenues peuvent être très surestimées.

A.2.2. Endommagement par interactions électroniques

L'endommagement dit « électronique » est plus complexe et ses effets induits ne sont pas encore bien compris aujourd'hui. Certains travaux mettent en évidence la formation de défauts tandis que d'autres montrent des effets opposés tels que de la restauration de défauts ou encore de la recristallisation, ceci dépendant de plusieurs paramètres (matériau, ions accélérés, etc.), avec la mise en évidence de seuils d'endommagement en fonction du pouvoir d'arrêt S_e . Les interactions électroniques peuvent aussi générer des élévations de températures très localisées le long du parcours de l'ion incident, pouvant conduire à une fusion partielle le long d'une trace très endommagée voire amorphisée large de quelques nanomètres.

Les interactions nucléaires et électroniques d'ions accélérés dans du carbure de bore ont été étudiées de manière plus approfondie par Victor [48], [108] (cf. paragraphe I.3.5).

A.3. Logiciel SRIM

Le profil d'implantation d'un ion incident et les différents profils d'endommagement générés dans la cible peuvent-être estimés par le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [182]. Ce logiciel développé par J.F Ziegler est régulièrement entretenu par IBM et utilise un modèle de calcul de type Monte-Carlo. Il calcule les interactions électroniques et nucléaires dans un matériau cible, éventuellement composé de plusieurs couches de compositions différentes. L'intérêt de ce type de logiciel est la possibilité de visualiser les cascades et sous cascades en projection 2D voire 3D, la profondeur d'implantation et le nombre de déplacements par atome (dpa). Le traitement assez rapide offre une approche statistique satisfaisante en multipliant le nombre d'ions envoyés sur la cible. Nous avons par contre observé des écarts significatifs dans l'estimation des parcours et des dommages dans le cas d'ions lourds assez lents envoyés dans une matrice légère (voir le chapitre III), au regard des données expérimentales. Ceci a déjà été pointé dans la littérature [193].

Les paramètres d'entrée sont les suivants : l'ion incident, son énergie, le matériau cible (formule, densité, la structure cristalline n'étant pas prise en compte). Le calcul est réalisé pour un matériau cible à 0 K.

Le programme détermine le parcours des ions, les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique, et en mode « full cascades », la distribution et le nombre d'atomes déplacés (incluant les atomes déplacés par les premiers atomes frappés).

Annexe B. Evaluation des dommages dans B₄C irradié aux neutrons

Dans le travail rapporté ici, on a cherché à élucider le comportement de l'hélium dans le carbure de bore, cause majeure de l'endommagement du matériau en réacteur. Pour cela, des implantations ioniques ont été effectuées. Il faut donc s'assurer de la représentativité de ces implantations. Parmi les paramètres que nous avons explorés, il y a le dommage d'irradiation, évalué par exemple par le taux de déplacements par atome, rapporté à la concentration d'hélium implanté. Pour cela, on a comparé le comportement de l'hélium implanté seul à celui observé en superposant une implantation d'or (cf. chapitre III). Il faut donc comparer les dommages résultant de ces implantations, estimés au premier ordre avec des outils tels que SRIM [182], à ceux obtenus en réacteur. Il existe des outils qui permettent d'évaluer les dommages résultant des interactions élastiques avec les neutrons [194], [195]. Ici, nous sommes confrontés à une difficulté supplémentaire, qui est l'existence de réactions nucléaires d'absorption neutronique : la réaction (n,α) génère des atomes He et Li d'énergie élevée qui vont eux-mêmes créer du dommage. On cherche donc à évaluer ces deux termes et en déduire le ratio du nombre de déplacements atomiques au nombre d'hélium créés dans B₄C irradié aux neutrons. Ces calculs ne prennent pas en compte la dynamique des défauts créés (agrégation, recombinaison,...), ce qui nécessiterait d'autres approches (par exemple, dynamique moléculaire), mais les calculs SRIM ne le font pas non plus : on admettra donc que les erreurs sont semblables et qu'une comparaison des résultats est licite. Cette annexe constitue un résumé du projet d'article rédigé par D. Gosset et P. Herter à paraître [196].

B.1. Données neutroniques

On se place dans un spectre neutronique rapide de type Phénix (Figure B-1, d'après [197]), peu différent de ceux calculés pour le projet ASTRID.

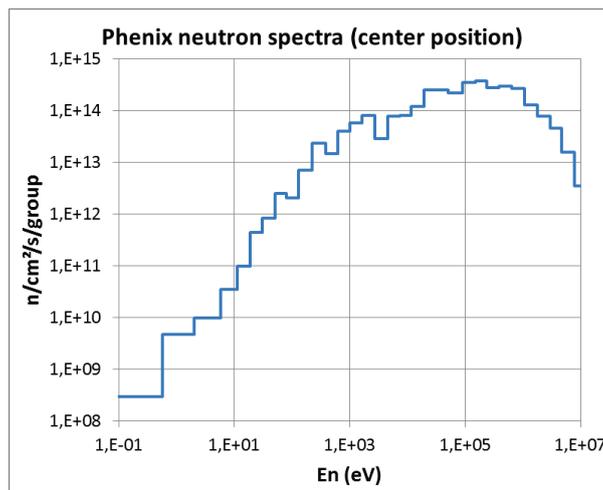


Figure B-1 : Spectre neutronique Phénix en position centrale [195]

Le spectre est initialement décrit en 36 groupes, puis linéarisé en 98 groupes pour mieux suivre les pics des sections efficaces de diffusion. Le flux intégré vaut $3,14 \times 10^{15} / \text{cm}^2 / \text{s}$.

On considère les deux termes d'interactions (Figure B-2) :

- Diffusion neutronique sur les atomes du matériau [61]. Les paramètres pertinents sont les sections efficaces de diffusion neutronique élastique (on néglige les interactions plus complexes) sur les isotopes majoritaires.
- Absorption par les atomes de ¹⁰B. On ne considère que la réaction (n,α) (cf. Chapitre I), en négligeant les réactions secondaires conduisant à la production de tritium (ratio ³H/He ~ 10⁻³), significatives uniquement dans le domaine des neutrons rapides.

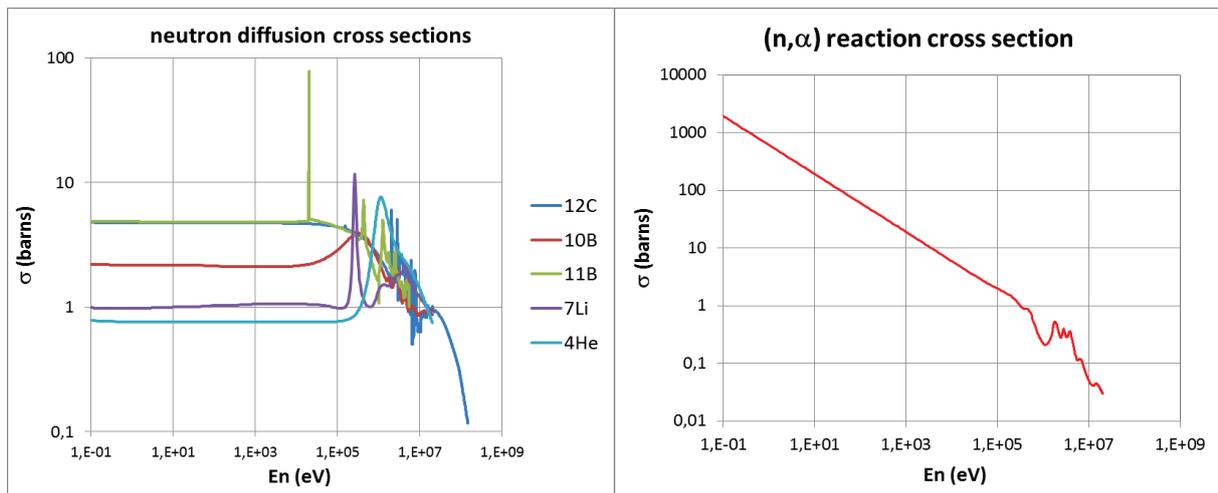


Figure B-2. Gauche : sections efficaces de diffusion des neutrons sur les isotopes majoritaires. Droite : section efficace d'absorption neutronique sur ¹⁰B [61].

La réaction d'absorption varie en $611/\sqrt{E}$ (jusqu'à $E \sim 2 \times 10^5$ eV). Elle est très exothermique (défaut de masse de l'ordre de 2,6 MeV). Les produits sont donc émis (dans le centre de masse du système noyau - neutron) avec une énergie importante : 1,65 MeV pour ⁴He, 0,95 MeV pour ⁷Li, conduisant à une puissance déposée dans l'absorbant jusqu'à environ 200 W/cm³.

Les calculs sont menés pour un carbure de bore totalement dense, avec un bore enrichi à 48% en ¹⁰B, et pour une densité de capture de 10²²/cm³, soit la fin de vie envisagée pour les systèmes de contrôle d'ASTRID. On considère un gonflement identique à celui observé dans Phénix, soit 0,15 % vol. / 10²⁰ capt./cm³ : on a donc un gonflement de 15 % vol. La densité du matériau est donc de l'ordre de 2,1 g/cm³ et la densité atomique (atome B₄C équivalent, de composition approchée B_{0,72}C_{0,2}He_{0,08}Li_{0,08} en négligeant les relâchements partiels de He et Li) de 1,15.10²³/cm³.

Le taux de production d'hélium est directement donné par le produit de la section efficace (n,α) et du spectre neutronique (produit par groupe puis sommation). La section efficace d'absorption intégrale vaut :

$$\sigma_{\text{int}} = 3,63 \text{ barn}$$

On en déduit le taux de production d'hélium :

$$\tau_{\text{He}} = 4,01 \times 10^{-9} \text{ /at.B}_4\text{C/s.}$$

Le taux de production de dommages est la résultante de deux termes :

- Les diffusions neutroniques élastiques sur les atomes du matériau,
- Les dommages résultant du ralentissement des produits de fissions, He et Li.

On ne peut pas directement obtenir un nombre total d'atomes déplacés, cascades de déplacements comprises. Un calcul en deux temps doit être mené :

- Détermination du spectre de primaires (distribution en énergie des pka, premiers atomes déplacés),
- Calcul du nombre d'atomes déplacés par les primaires,

On calcule ensuite, pour tout le spectre en énergie, le produit du nombre d'atomes déplacés à une énergie donnée de primaire par le nombre de primaires à cette énergie, donné par le spectre de primaires.

B.2. Spectre de primaires

Le calcul des spectres de primaires est effectué en considérant la cinématique des réactions :

- Pour les diffusions neutroniques, il s'agit de diffusion simple (pour un neutron d'énergie donnée E , distribution plate des énergies des atomes frappés entre 0 et $E_M = 4 M / (1+M)^2 E$, avec M la masse de l'atome frappé et 1 la masse du neutron),
- Pour les produits des réactions d'absorption, ils sont émis avec une énergie dépendant de l'énergie du neutron incident. La cinématique est plus complexe puisqu'il faut prendre en compte une distribution isotrope des neutrons.

Le calcul est borné aux basses énergies par les énergies seuil de déplacement. Pour B et C, on considère les valeurs de la littérature [182], [198]: B : 25 eV ; C : 28 eV. Pour He, on considère l'énergie d'activation pour la diffusion déterminée au chapitre V : 2 eV. Pour Li, il n'y a pas de données disponibles ; nous avons considéré une valeur a priori plutôt faible (atome faiblement lié) : 15 eV.

Les spectres obtenus sont reportés sur la Figure B-3. Pour l'hélium (idem pour Li), on voit bien que le pic centré à 1.65 MeV (resp. 0,95 MeV) est élargi, effet de la distribution spatiale des vitesses des neutrons incidents. On obtient également le taux de production de défauts primaires intégral (Tableau B-1), qu'il faut ensuite rapporter à la concentration des différents isotopes dans le matériau réel (Tableau B-2).

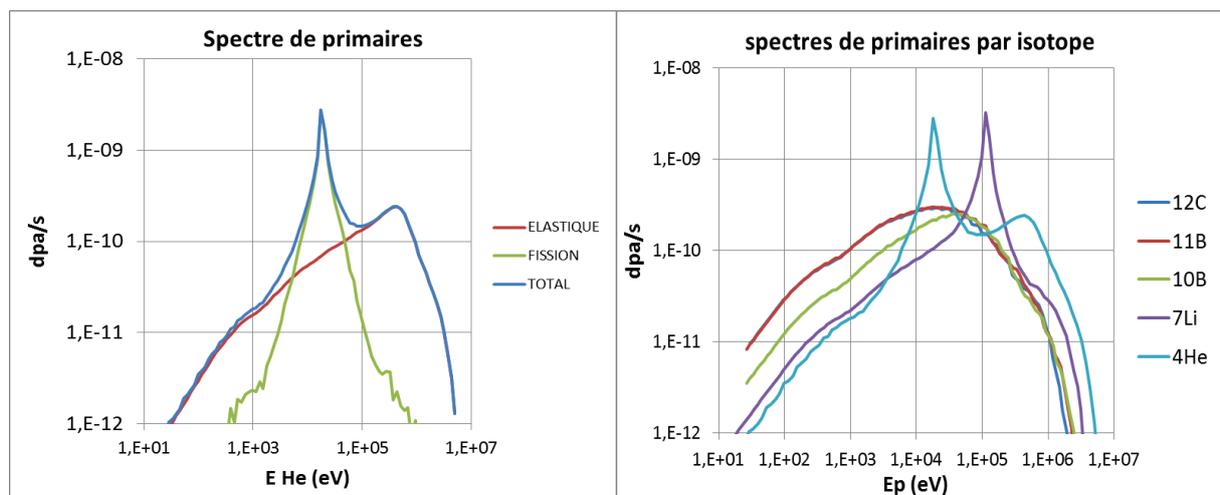


Figure B-3. Spectre de primaires (taux de production des premiers atomes déplacés en fonction de leur énergie) dans B₄C dans Phénix. Gauche : hélium, composantes de diffusion et d'absorption. Droite : isotopes d'intérêt.

dpa/s x10 ⁹	élastique	fission	Total
¹² C	11,47		3,83
¹¹ B	11.68		3,89
¹⁰ B	8.24		2,74
⁷ Li	4.81	8.31	13.12
⁴ He	5.00	8.31	13.31

Tableau B-1 : Taux de production de primaires dans B₄C « irradié ». Pour He et Li, contributions des diffusions et des absorptions neutroniques.

$\tau P \times 10^9$	¹² C	¹¹ B	¹⁰ B	⁷ Li	⁴ He
total	1.48	3.18	1.89	0.98	1.12
Sans (n, α)	1.48	3.18	1.89	0.34	0.42

Tableau B-2. Taux de production de primaires rapporté à la composition du matériau en fin de vie. Sans (n, α) : soustraction des contributions des He et Li produits par les réactions d'absorption.

B.3. Déplacements induits par les primaires : calculs SRIM

On observe donc que les primaires ont des énergies s'étalant des énergies seuils de déplacement jusqu'à plusieurs MeV. Il faut alors calculer les dommages causés par ces primaires : on les exprime en dpa (déplacements par atome). Pour cela, on utilise SRIM en mode « full cascades » en envoyant les ions correspondants sur une cible de B₄C, ce qui permet d'évaluer tous les déplacements au sein des cascades de déplacements. Travail fastidieux, il faut échantillonner pour B (identifié à un B moyen, ici de masse 10,6), C, He et Li (rappel : matériau initial 48% ¹⁰B 100% dense, densité de captures 1x10²²/cm³, gonflement 15%). Les calculs sont faits pour une dizaine d'énergies des projectiles de 100 eV à 4 MeV équiréparties en échelle log : l'estimation des dommages aux énergies inférieures sera peu précise, mais les flux neutroniques correspondants sont faibles. Les évolutions observées sont monotones. Pour multiplier les dpa obtenus par les spectres de primaires, les courbes dpa(E) sont ajustées par des polynômes du 3^{ème} degré (en log-log). Aux basses énergies, la proportion de rétrodiffusés devient appréciable. Pour en tenir compte, la distribution des ions implantés est extrapolée vers les parcours négatifs (profils assimilés à des gaussiennes). Les productions de défauts sont corrigées du ratio aire intégrale / aire dans le matériau (sur la Figure B-4, pour des He de 100eV, les rétrodiffusés sont évaluées à 19%). Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure B-5.

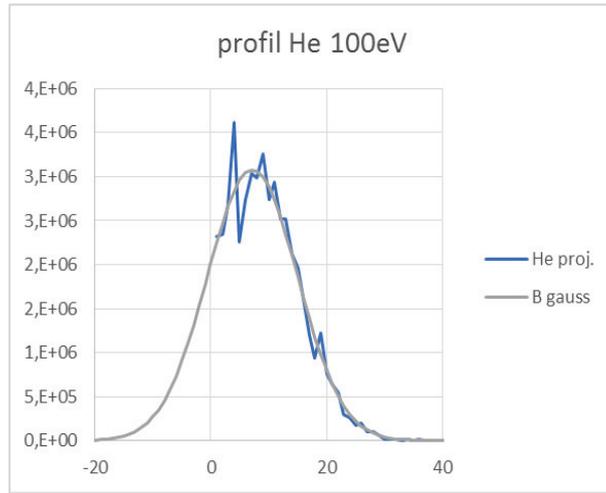


Figure B-4. Profil d'hélium de 100 eV implanté dans B₄C (composition et densité correspondant à une irradiation de 10²²/cm³). La proportion de rétrodiffusés est estimée par extrapolation d'une gaussienne enveloppe.

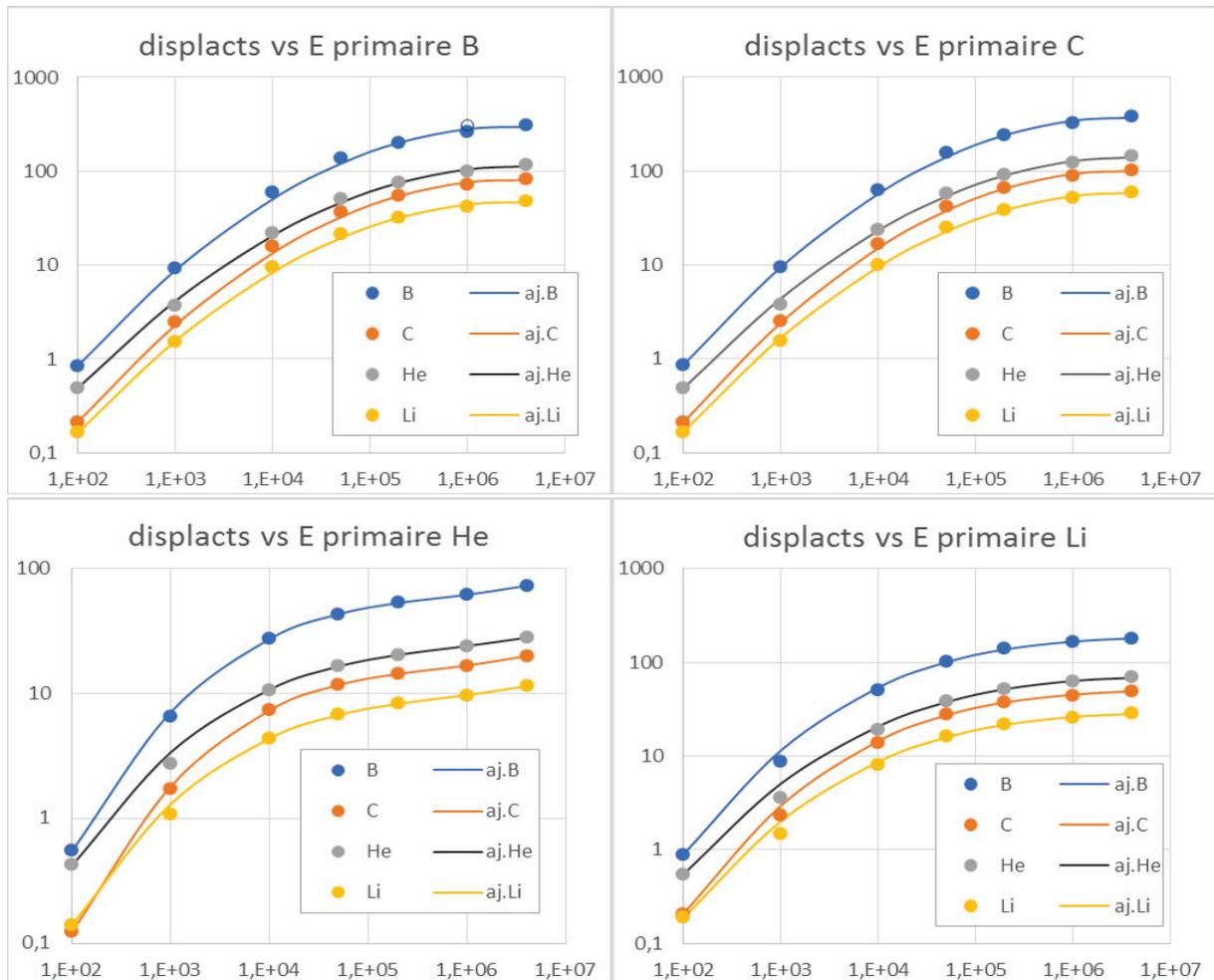


Figure B-5. Nombre d'atomes déplacés B, C, He, Li, en fonction de l'énergie du projectile B, C, He, Li dans un B₄C « irradié » (10²² atomes He et Li par cm³). Points : calculs SRIM. Courbes : ajustement par des polynômes du 3^{ème} degré en (log-log).

Pour le bore, le calcul a également été fait pour un matériau neuf à 1 MeV et à 1 keV : il n'y a pas de différences significatives (symboles vides à 1 MeV et 1 keV sur la Figure B-5).

En multipliant les spectres de primaires par ces taux de production on obtient finalement la distribution en énergie des atomes déplacés (Figure B-6).

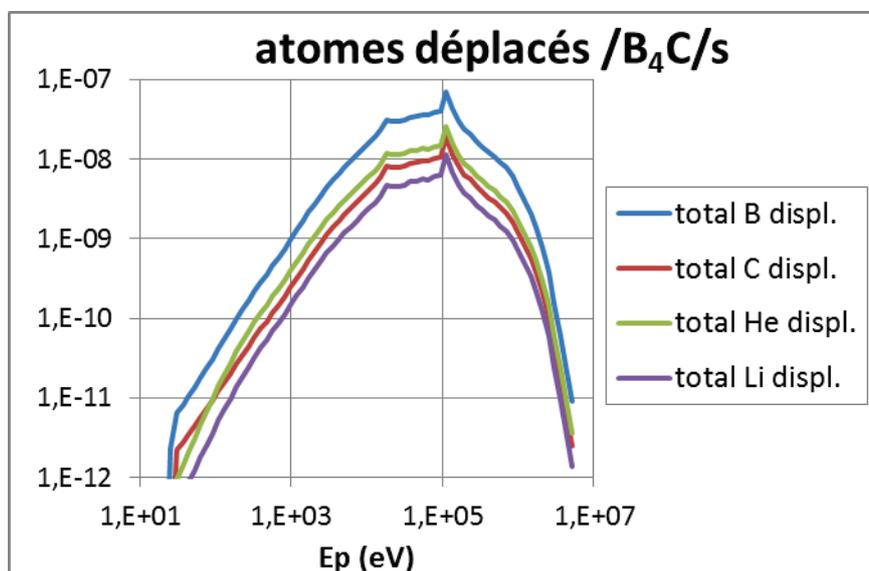


Figure B-6. Taux de production de défauts B, C, He, Li dans un B₄C « irradié (10²² atomes He et Li par cm³). La contribution des défauts créés par Li et He apparaît faible.

La sommation de ces courbes (et en prenant en compte les pka) conduit au nombre d'atomes déplacés par « atome » B₄C et par seconde (Tableau B-3).

Production He x10 ⁹	B	C	He (10 ²² /cm ³)	Li (10 ²² /cm ³)
4,01	748	192	281	116
Hors contribution (N,α)	645	169	241	99

Tableau B-3. Taux de production de défauts B, C, He, Li dans B₄C « irradié » (valeurs multipliées par 10⁹).

On vérifie que les taux de production sont corrects : pour le taux de production d'hélium (4,01x10⁻⁹/at.B₄C/s), on arrive à 0,126 at.B₄C, soit environ 1,5x10²²/cm³/an, valeur réaliste pour Phénix. On observe également qu'environ 90% des dommages (valeurs « hors contribution (N,α) ») sont dus aux diffusions neutroniques. Il apparaît aussi que le taux de déplacement de l'hélium (rapporté à sa concentration) est très supérieur à celui de B et C.

Au final, on obtient un **ratio [(B + C déplacés) / He produit] de 234**. On est très loin des 3000 estimés par Lesueur [91] en utilisant une approche de type NRT [199]. Et l'estimation qu'on peut déduire de nos calculs sous cette même approximation est de l'ordre de 2940, très proche de celle de Lesueur. Cet écart provient directement du faible taux de dommage balistique dans ces conditions, éléments légers d'énergies initiales jusqu'à quelques MeV dans une matrice légère, qui conduisent pour tous les primaires d'énergie supérieure à 10 keV à un ralentissement essentiellement par interaction électronique (Figure B-7), sans déplacements atomiques autres que des réorganisations locales. Ce résultat permet d'ajuster correctement l'intensité relative de faisceaux d'ions pour obtenir un ratio dommage balistique sur concentration d'hélium représentatif. Par exemple, pour une concentration

d'hélium implanté de $10^{21}/\text{cm}^3$, le dommage balistique représentatif est de l'ordre de 0,5 dpa. On peut cependant remarquer qu'un dommage plus élevé n'est pas forcément réhibitoire : une surreprésentation des déplacements atomiques peut compenser en partie l'aspect cinétique, les temps à considérer étant de l'ordre de quelques heures sous faisceau d'ions et de l'année en réacteur.

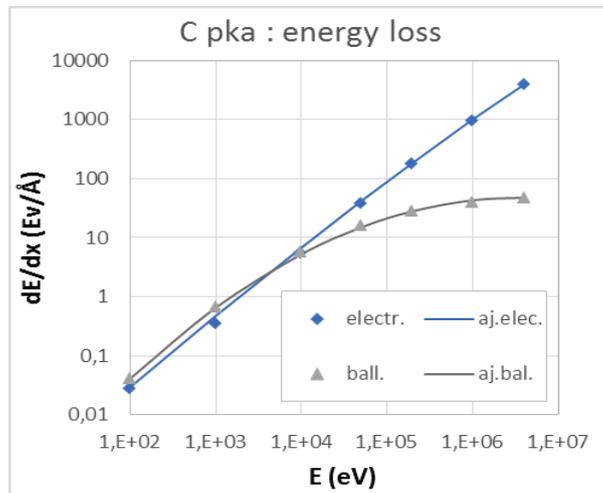


Figure B-7. Distribution des pertes d'énergie balistique et électronique intégrales d'ions C dans B₄C.

Calculer une distribution intégrale des pouvoirs d'arrêt électronique S_e serait complexe et sans vraiment de sens. Nous représentons donc uniquement sur la Figure B-8 leurs valeurs en fonction de l'énergie et du parcours des pka. Les S_e sont donc de l'ordre de 120 à 150 eV/Å pour les pka B et C de forte énergie et négligeables pour les énergies inférieures à 1 MeV : ceci contraint également le choix d'ions produisant un dommage représentatif.

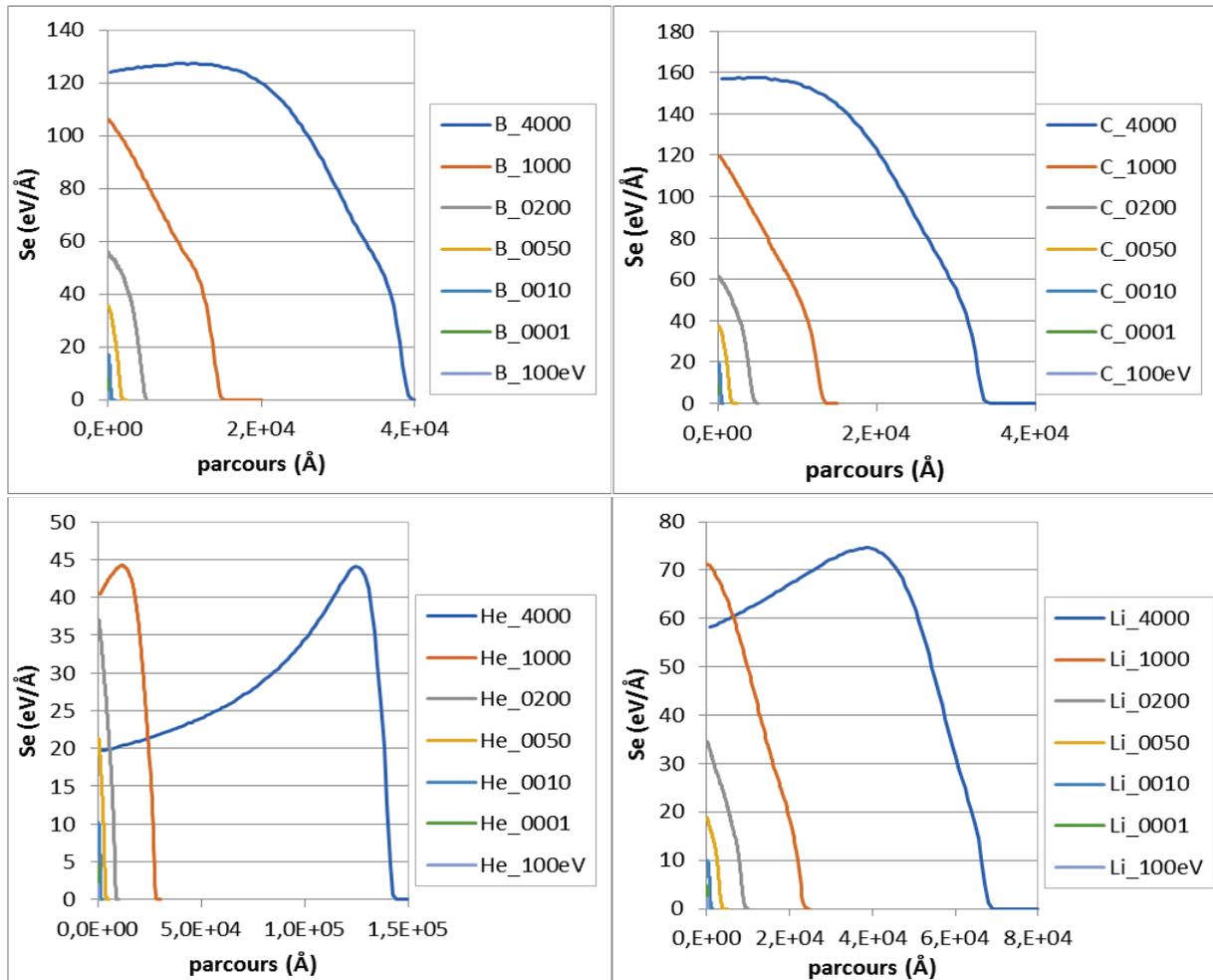


Figure B-8. Pertes d'énergie électronique totales dans B₄C « irradié » en fonction de l'énergie (en keV) des ions B, C, He, Li incidents.

B.4. Conclusion

A partir de données neutroniques réalistes (spectre Phénix, sections efficaces d'interactions neutroniques), nous avons estimé le spectre en énergie de primaires (premiers atomes déplacés) dans un B₄C irradié en réacteur. Sur cette base, des calculs SRIM ont permis d'obtenir les distributions en énergie des atomes déplacés au sein des cascades. La sommation des résultats permet de calculer le ratio des dommages créés au nombre d'atomes d'hélium produits, de l'ordre de 230. Ce faible nombre (environ 15 fois plus faible qu'une estimation de type NRT) est dû à la faible proportion de dommage balistique, l'essentiel de l'énergie étant transféré par interaction électronique. Ces résultats permettent de choisir les caractéristiques des faisceaux d'ions pour obtenir des conditions d'implantations représentatives.

Références bibliographiques

- [1] "G.I. Forum ; www.gen-4.org." [Online]. Available: www.gen-4.org.
- [2] F. Gauche and J. Rouault, "French SFR R&D Program and Design Activities for SFR Prototype ASTRID," *Energy Procedia*, vol. 7, pp. 314–316, 2011.
- [3] F. Thévenot, "Boron carbide—A comprehensive review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 6, no. 4, pp. 205–225, Jan. 1990.
- [4] T. Donomae and K. Maeda, *Fast Spectrum Control Rod Materials*, Elsevier LTD. 2012.
- [5] H. K. Clark and J. L. Hoard, "The Crystal Structure of Boron Carbide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, no. 11, pp. 2115–2119, Nov. 1943.
- [6] G. S. Zhdanov and N. G. Sevastyanov, "Crystal Structure of Boron Carbide (B_4C)," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 32, no. 832, 1941.
- [7] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla, "Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 11, pp. 3605–3628, Nov. 2011.
- [8] T. M. Duncan, "The distribution of carbon in boron carbides: ^{13}C nuclear magnetic resonance studies," 1986, vol. 140, pp. 177–188.
- [9] H. Werheit, U. Kuhlmann, H. W. Rotter, and S. O. Shalamberidze, "Isotopic effects on the phonon modes in boron carbide," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 39, p. 395401, 2010.
- [10] N. Vast, J. Sjakste, and E. Betranhandy, "Boron carbides from first principles," *J Phys Conf*, vol. 176, 2009.
- [11] A. Jay, N. Vast, J. Sjakste, and O. H. Duparc, "Carbon-rich icosahedral boron carbide designed from first principles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 3, p. 031914, Jul. 2014.
- [12] N. N. Zhuravlev, G. N. Makarenko, G. V. Samsonov, V. S. Sinelnikova, and G. G. Tsebulya, *Akad Tekh Nauk*, vol. 1, no. 133, 1961.
- [13] G. V. Samsonov, N. N. Zhuravlev, and I. G. Amnuel, *Fiz Met Met. Akad SSSR*, vol. 3, pp. 309–313, 1956.
- [14] L. B. Ekbom, "Effect of increased boron content on the sintering behaviour and mechanical properties of boron carbide," *Sci Ceram*, vol. 9, pp. 183–189, 1977.
- [15] P. F. Rogl, J. Vřešťál, T. Tanaka, and S. Takenouchi, "The B-rich side of the B–C phase diagram," *Calphad*, vol. 44, pp. 3–9, Mar. 2014.
- [16] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase," *J. Common Met.*, vol. 67, no. 2, pp. 327–331, Oct. 1979.
- [17] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "The properties and structure of the boron carbide phase," *J. Common Met.*, vol. 82, pp. 227–235, Nov. 1981.
- [18] M. Bouchacourt, F. Thevenot, and J. Ruste, "Études sur le carbure de bore iii. domaine d'existence de la phase carbure de bore," *J. Common Met.*, vol. 59, no. 2, pp. 139–152, Jun. 1978.

- [19] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "Analytical investigations in the B-C system," *J. Common Met.*, vol. 82, pp. 219–226, Nov. 1981.
- [20] M. Beauvy, "Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases," *J. Common Met.*, vol. 82, pp. 359–360, Nov. 1981.
- [21] K. A. Schwetz and P. Karduck, "Investigations in the boron-carbon system with the aid of electron probe microanalysis," *J. Common Met.*, vol. 175, no. 1, pp. 1–11, Sep. 1991.
- [22] A. Saengdeejing, J. E. Saal, V. R. Manga, and Z.-K. Liu, "Defects in boron carbide: First-principles calculations and CALPHAD modeling," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 20, pp. 7207–7215, Dec. 2012.
- [23] J. L. He *et al.*, "Carbon-rich boron carbide in the eutectic product synthesized by resistance heating of B₂CN in graphite," *J. Alloys Compd.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 238–246, Jun. 2007.
- [24] M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, and R. Hoffmann, "Structure and bonding in boron carbide: The invincibility of imperfections," *New J. Chem.*, vol. 31, no. 4, p. 473, 2007.
- [25] L. G. Jacobsohn *et al.*, "Role of intericosahedral chains on the hardness of sputtered boron carbide films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 21, pp. 4173–4175, May 2004.
- [26] L. G. Jacobsohn and M. Nastasi, "Sputter-deposited boron carbide films: Structural and mechanical characterization," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1472–1475, Nov. 2005.
- [27] M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, and G. Fantozzi, "Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore," *J. Common Met.*, vol. 114, no. 2, pp. 257–271, Dec. 1985.
- [28] K. Niihara, A. Nakahira, and T. Hirai, "The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 1, pp. C–13–C–14, Oct. 2006.
- [29] J. H. Gieske, T. L. Aselage, and D. Emin, "Elastic properties of boron carbides," 1991, vol. 231, pp. 376–379.
- [30] D. R. Armstrong, J. Bolland, P. G. Perkins, G. Will, and A. Kirfel, "The nature of the chemical bonding in boron carbide. IV. Electronic band structure of boron carbide, B₁₃C₂, and three models of the structure B₁₂C₃," *Acta Crystallogr. B*, vol. 39, no. 3, pp. 324–329, Jun. 1983.
- [31] H. Werheit, "On excitons and other gap states in boron carbide," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 47, pp. 10655–10662, Nov. 2006.
- [32] F. Mauri, N. Vast, and C. J. Pickard, "Atomic Structure of Icosahedral B₄C Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 8, Aug. 2001.
- [33] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "The correlation between the thermoelectric properties and stoichiometry in the boron carbide phase B₄C-B_{10.5}C," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 1237–1247, Apr. 1985.
- [34] C. Wood, "High-temperature thermoelectric energy conversion—I. Theory," *Energy Convers. Manag.*, vol. 24, no. 4, pp. 317–329, Jan. 1984.
- [35] C. Wood, "High-temperature thermoelectric energy conversion—II. Materials survey," *Energy Convers. Manag.*, vol. 24, no. 4, pp. 331–343, Jan. 1984.
- [36] Y. Q. Li and T. Qiu, "Oxidation behaviour of boron carbide powder," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 444, no. 1–2, pp. 184–191, Jan. 2007.

- [37] G. . Tsagareishvili *et al.*, “Thermal expansion of boron and boron carbide,” *J. Common Met.*, vol. 117, no. 1–2, pp. 159–161, Mar. 1986.
- [38] T. R. Pilladi, G. Panneerselvam, S. Anthonysamy, and V. Ganesan, “Thermal expansion of nanocrystalline boron carbide,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 3723–3728, Jul. 2012.
- [39] H. L. Yakel, “Lattice expansions of two boron carbides between 12 and 940°C,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 6, no. 6, pp. 471–473, Dec. 1973.
- [40] D. Gosset, Rapport interne CEA, 2011.
- [41] H. O. Pierson, “Characteristics and Properties of Silicon Carbide and Boron Carbide,” in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Elsevier, 1996, pp. 137–155.
- [42] V. Saraswati, “Radiation induced surface segregation of impurities in boron carbide,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 23, no. 3, pp. 347–352, May 1987.
- [43] D. Gosset, “Conductivité thermique du carbure de bore irradié : analyse de la bibliographie et des données CEA.” note technique CEA/DEN 3207, 2011.
- [44] B. S. Abbott and C. L. Beckel, “Vibrational analysis of B₄C,” 1991, vol. 231, pp. 344–346.
- [45] K. Shirai and S. Emura, “Lattice Vibrations of Boron Carbide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 93–96, Oct. 1997.
- [46] D. Simeone, C. Mallet, P. Dubuisson, G. Baldinozzi, C. Gervais, and J. Maquet, “Study of boron carbide evolution under neutron irradiation by Raman spectroscopy,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 277, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2000.
- [47] A. Jay, “Conception in silico d’une nouvelle phase de carbure de bore,” Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, 2015.
- [48] G. Victor, “Etude des modifications structurales induites dans le carbure de bore B₄C par irradiation aux ions dans différents domaines d’énergie,” Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [49] F. Thevenot and M. Bouchacourt, “Le carbure de bore : matériau industriel performant - 1ère partie,” *Ind. Céramique*, vol. 732, pp. 655–661, 1979.
- [50] M. Beauvy and F. Thevenot, “Le carbure de bore : matériau industriel performant - 2ème partie,” *Ind. Céramique*, vol. 734, pp. 811–814, 1979.
- [51] W. Bauer, “Surface processes in plasma wall interactions,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 76–77, pp. 3–15, Sep. 1978.
- [52] L. H. Rovner and G. R. Hopkins, “Ceramic materials for fusion,” *Nucl. Technol.*, vol. 29, pp. 274–302, 1976.
- [53] P. Staib and G. Staudenmaier, “Surface effects and impurity production in tokamak machines,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 76–77, pp. 78–91, Sep. 1978.
- [54] S. Veprek and M. R. Haque, “On the chemical erosion of a carbon first wall proposed for Tokamak devices for controlled nuclear fusion,” *Appl. Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 303–309, Dec. 1975.
- [55] T. Maruyama and T. Iseki, “Irradiation response and tritium release behavior of boron carbide,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 133–134, pp. 727–731, Aug. 1985.

- [56] T. E. Boothe and H. J. Ache, "Physical and chemical interactions of energetic tritium with boron carbide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 85–92, Oct. 1979.
- [57] B. Bouquin, *Systèmes nucléaires du futur Génération IV*. 2007.
- [58] ANDRA, "Inventaire national des matières et déchets radioactifs : rapport de synthèse." 2015.
- [59] R. Dautray, J. Friedel, and Y. Bréchet, "Réflexions sur l'avenir de l'énergie nucléaire, de la France d'aujourd'hui au monde de demain : Ile à IVe générations," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 13, no. 5, pp. 480–518, Jun. 2012.
- [60] CEA and e-den, *Une monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire, "les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium,"* Le Moniteur. 2014.
- [61] "ENDF database." [Online]. Available: www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm.
- [62] P. Reuss, "Précis de neutronique, INSTN 2003." .
- [63] CEA, *Avancées des recherches sur la séparation-transmutation et le multi-recyclage du plutonium dans les réacteurs à flux de neutrons rapides*. 2015.
- [64] K. Plevacova, "Etude des matériaux sacrificiels absorbants et diluants pour le contrôle de la réactivité dans le cas d'un accident hypothétique de fusion du coeur de réacteurs de quatrième génération," Université d'Orléans, 2010.
- [65] IAEA, "Absorber materials, control rods and designs of shutdown systems for advanced liquid metal fast reactors," *Proceeding Tech. Comm. Meet.*, 1995.
- [66] D. Gosset and B. Provot, "Boron carbide as a potential inert matrix: an evaluation," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 38, no. 3–4, pp. 263–266, Jan. 2001.
- [67] J. Bourgoïn, F. Couvreur, D. Gosset, F. Defoort, M. Monchanin, and X. Thibault, "The behaviour of control rod absorber under irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 275, no. 3, pp. 296–304, Nov. 1999.
- [68] H. W. Keller, J. M. Shallenberger, D. A. Hollein, and A. C. Hott, "Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials," *Nucl. Technol.*, vol. 59, pp. 476–482, 1982.
- [69] P. Dünner, H.-J. Heuvel, and M. Hörle, "Absorber materials for control rod systems of fast breeder reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 124, no. 0, pp. 185–194, May 1984.
- [70] J. B. Ainscough, D. A. Moore, and S. C. Osborn, "Europia ceramics for use as fast reactor neutron absorbers," *Ceram. Int.*, vol. 11, no. 4, p. 130, Oct. 1985.
- [71] V. D. Risovany, A. V. Zakharov, E. M. Muraleva, V. M. Kosenkov, and R. N. Latypov, "Dysprosium hafnate as absorbing material for control rods," *J. Nucl. Mater.*, vol. 355, no. 1–3, pp. 163–170, Sep. 2006.
- [72] V. D. Risovany, E. E. Varlashova, and D. N. Suslov, "Dysprosium titanate as an absorber material for control rods," *J. Nucl. Mater.*, vol. 281, no. 1, pp. 84–89, Sep. 2000.
- [73] D. R. Spink and J. H. Schemel, "The development of rare-earth pyrohafnates for power reactor control-rod materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–9, Nov. 1973.

- [74] M. M. Nasser, "The behavior of HfB₂ under neutron irradiation," *Nucl. Sci. Tech.*, vol. 27, no. 2, Apr. 2016.
- [75] P. Cheminant, "Etude du comportement sous irradiation neutronique du diborure de hafnium," Paris 11, 1997.
- [76] *DOE Fundamentals handbook, Nuclear Physics and Reactor Theory*. DOE-HDBK-1019/1-93, 1993.
- [77] D. Simeone, "Contribution à l'étude de l'évolution du carbure de bore sous irradiation neutronique," CEA, 1999.
- [78] P. D. Kervalishvili and S. S. Shavelashvili, "Effect of lithium on hot-pressed boron-carbide parts," *Sov. At. Energy*, vol. 57, no. 1, pp. 489–491, Jul. 1984.
- [79] D. Lesueur, *Phil Mag*, vol. 44, p. 905, 1981.
- [80] D. Simeone, O. Hablot, V. Micalet, P. Bellon, and Y. Serruys, "Contribution of recoil atoms to irradiation damage in absorber materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 246, no. 2–3, pp. 206–214, Aug. 1997.
- [81] M. Carrard, D. Emin, and L. Zuppiroli, "Defect clustering and self-healing of electron-irradiated boron-rich solids," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 17, pp. 11270–11274, May 1995.
- [82] T. Stoto, L. Zuppiroli, and J. Pelissier, "Absence of defect clusters in electron irradiated boron carbide," *Radiat. Eff.*, vol. 90, no. 3–4, pp. 161–170, Jan. 1985.
- [83] T. Inoue, T. Onchi, H. Kôyama, and H. Suzuki, "Irradiation effects of boron carbide used as control rod elements in fast breeder reactors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 74, no. 1, pp. 114–122, 1978.
- [84] H. Suzuki, T. Maruyama, and T. Wakasa, "Postirradiation Annealing of Boron Carbide Pellet Irradiated in Fast Breeder Reactor," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 8, pp. 588–595, Aug. 1979.
- [85] W. V. Cummings and D. E. Mahagin, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, vol. 17, p. 187, 1973.
- [86] K. Froment, D. Gosset, M. Guéry, B. Kryger, and C. Verdeau, "Neutron irradiation effects in boron carbides: Evolution of microstructure and thermal properties," *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, pp. 185–188, Jun. 1992.
- [87] T. Maruyama, S. Onose, T. Kaito, and H. Horiuchi, "Effect of Fast Neutron Irradiation on the Properties of Boron Carbide Pellet," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 10, pp. 1006–1014, Oct. 1997.
- [88] D. Gosset, B. Kryger, J. P. Bonal, C. Verdeau, and K. Froment, "Evolution of thermo-physical properties of boron carbide under neutron irradiation," *Accept. - J. Nucl. Mater.*, 2017.
- [89] D. Gosset, "Neutron Absorber Materials," in *Handbook of Nuclear Engineering*, Dan Gabriel Cacuci., 2010.
- [90] G. W. Hollenberg and W. V. Cummings, "effect of fast neutron irradiation on the structure of boron carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, pp. 321–324, 1977.
- [91] T. Stoto, N. Housseau, L. Zuppiroli, and B. Kryger, "Swelling and microcracking of boron carbide subjected to fast neutron irradiations," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 7, p. 3198, 1990.
- [92] X. Deschanel, D. Simeone, and J. P. Bonal, "Determination of the lithium diffusion coefficient in irradiated boron carbide pellets," *J. Nucl. Mater.*, vol. 265, no. 3, pp. 321–324, Mar. 1999.

- [93] D. Simeone, X. Deschanel, B. Berthier, and C. Tessier, "Experimental evidence of lithium migration out of an irradiated boroncarbide material," *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, no. 1, pp. 27–33, May 1997.
- [94] A. Strasser and W. Yario, EPRI report NP 1974, 1981.
- [95] A. Hermann, A. McSorley, N. W. Ashcroft, and R. Hoffmann, "From Wade–Mingos to Zintl–Klemm at 100 GPa: Binary Compounds of Boron and Lithium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18606–18618, Nov. 2012.
- [96] A. L. Pitner, "Fast reactor irradiation of boron carbide powder," *Nucl. Technol.*, vol. 16, pp. 410–417, 1972.
- [97] J. . Esclaine, Rapport interne CEA.
- [98] A. Suhaimi, R. Wölfle, S. M. Qaim, and G. Stöcklin, "Measurement of $^{10}\text{B}(n,t)^2\text{a}$ reaction cross section in the energy range of 2.5 to 10.6 MeV : diffusion of tritium in boron carbide," *Radiochim. Acta*, vol. 40, pp. 113–118, 1990.
- [99] K. Schnarr and H. Münzel, "Release of tritium from boron carbide," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 4, p. 651, 1990.
- [100] C. C. Miles, S. Wexler, and E. R. Ebersole, "Tritium retention in EBR-II-irradiated boron carbide," ANL--8107, 4266410, Jun. 1974.
- [101] K. Schnarr and H. Münzel, "Release of tritium from boron carbide irradiated with reactor neutrons," *J. Nucl. Mater.*, vol. 170, no. 3, pp. 253–260, Mar. 1990.
- [102] J. P. Bonal, Rapport interne CEA, 1996.
- [103] T. Donomae and M. Itoh, "Retention and Release of Tritium in B_4C Irradiated as Control Rod of Fast Breeder Reactor," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 5, pp. 826–833, May 2011.
- [104] J. . Esclaine, "A propos de l'évaluation de la rétention de tritium au sein du B_4C dans les éléments absorbants au sens large," *Mémo Tech. DEC*, 2014.
- [105] H. Inui, H. Mow, and H. Fujita, "Electron irradiation induced crystalline-amorphous transition in ceramics," *Acta Metall.*, vol. 37, no. 5, pp. 1337–1342, May 1989.
- [106] D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, G. Victor, and V. Motte, "Evidence of amorphisation of B_4C boron carbide under slow, heavy ion irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, Aug. 2015.
- [107] D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, and N. Moncoffre, "Amorphisation of boron carbide under slow heavy ion irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 476, pp. 198–204, Aug. 2016.
- [108] G. Victor *et al.*, "Structural modifications induced by ion irradiation and temperature in boron carbide B_4C ," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 365, pp. 30–34, Dec. 2015.
- [109] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour, "Thermal spike model in the electronic stopping power regime," *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 126, no. 1, pp. 201–206, Mar. 1993.
- [110] A. Jostsons, C. K. H. DuBose, G. . Copeland, and J. O. Stiegler, "Defect structure of neutron irradiated boron carbide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 49, no. 2, pp. 136–150, Dec. 1973.

- [111] A. Jostsons and C. K. H. Dubose, "Microstructure of boron carbide after fast neutron irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 44, no. 1, pp. 91–95, Jul. 1972.
- [112] V. P. Tarasikov, "Electron-microscopic investigation of boron carbide irradiated in a fast reactor," *At. Energy*, vol. 106, no. 3, pp. 220–224, Mar. 2009.
- [113] G. W. Hollenberg, J. . Jackson, and J. A. Basmajian, "In-reactor measurement of neutron absorber performance," *Nucl. Technol.*, vol. 49, pp. 92–101, 1980.
- [114] G. W. Hollenberg, B. Mastel, and J. A. Basmajian, "Effect of irradiation temperature on the growth of helium bubbles in boron carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, pp. 376–380, 1979.
- [115] G. L. Copeland, C. K. H. Dubose, R. G. Donnelly, and W. R. Martin, "Transmission electron microscopy of irradiated boron carbide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 43, no. 2, pp. 126–132, May 1972.
- [116] V. I. Shcherbak, V. N. Bykov, V. P. Tarasikov, and V. A. Rudenko, "Radiation damage in neutron irradiated boron carbide," *At. Energiya*, vol. 60, pp. 227–230, 1986.
- [117] V. N. Bykov, V. A. Rudenko, V. P. Tarasikov, and V. I. Shcherbak, "Effect of high temperature annealings on swelling and helium release in boron carbide irradiated with neutrons," *INIS-SU--112*, 1988.
- [118] M. N. Bussac and L. Zuppiroli, "Stress-induced diffusion of point defects to lenticular bubbles: Self-consistent calculations of the sink strengths," *Philos. Mag. A*, vol. 60, no. 1, pp. 83–105, Jul. 1989.
- [119] L. Zuppiroli and D. Lesueur, "Modelling the swelling and microcracking of boron carbide under neutron irradiation," *Philos. Mag. A*, vol. 60, no. 5, pp. 539–551, Nov. 1989.
- [120] R. Belon, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, and D. Gosset, "Mechanical behaviour at high temperature of spark plasma sintered boron carbide ceramics," *Ceram. Int.*, Feb. 2017.
- [121] D. Gosset, Rapport interne CEA, 2014.
- [122] D. E. Mahagin, "Annealing behavior of porosity in irradiated boron carbide," *Diss Abstr Int B*, vol. 35, p. 2770, 1974.
- [123] T. Maruyama, M. Iwanami, S. Ohnuki, T. Suda, S. Watanabe, and K. Ikezawa, "Precipitation and amorphization in boron carbide irradiated by high energy helium ions," *Eff. Radiat. Mater. 21st Int. Symp. ASTM STP 1447*, pp. 670–679, 2004.
- [124] T. Stoto, "Etude par microscopie électronique des effets d'irradiation dans le carbure de bore," CEA, 1987.
- [125] T. Stoto, J. Ardonneau, L. Zuppiroli, M. Castiglioni, and B. Weckermann, "Behaviour of implanted helium in boron carbide in the temperature range 750 to 1720°C," *Radiat. Eff.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 17–30, Dec. 1987.
- [126] J. E. Brocklehurst, B. T. Kelly, and C. F. Bilsby, "A theory of volume swelling of neutron irradiated boron carbide," *Res Mech. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–34, 1981.
- [127] W. A. Coghlan and L. K. Mansur, "Critical radius and critical number of gas atoms for cavities containing a van der waals gas," *J. Nucl. Mater.*, vol. 122, no. 1–3, pp. 495–501, May 1984.

- [128] T. Kaito, T. Maruyama, S. Onose, and H. Horiuchi, "Irradiation behavior of boron carbide neutron absorber," *IAEA-TECDOC*, vol. 884, pp. 161–171, 1995.
- [129] J. A. Basmajian, A. L. Pitner, D. E. Mahagin, H. C. F. Ripfel, and D. E. Baker, "Irradiation Effects in Boron Carbide Pellets Irradiated in Fast Neutron Spectra," *Nucl. Technol.*, vol. 16, pp. 238–248, 1972.
- [130] L. Zuppiroli, "Effets de l'irradiation sur le carbure de bore : gonflement et microfracturation," *27 Colloq. Metall. CEA Conf 7364*, 1984.
- [131] G. E. Russcher and A. L. Pitner, "Empirical helium release function from thermal reactor irradiated boron carbide," *Nucl. Technol.*, vol. 16, pp. 208–215, 1972.
- [132] G. L. Copeland, R. G. Donnelly, and W. R. Martin, "Irradiation behavior of boron carbide," *Nucl. Technol.*, vol. 16, pp. 226–237, 1972.
- [133] C. E. Beyer, G. W. Hollenberg, and S. A. Duran, "A physically based Model for Helium Release from Irradiated Boron Carbide," vol. HEDL-SA-1833-FP, 1979.
- [134] J. C. Clayton, W. A. Bostrom, and F. C. Schrag, "The release of helium from slightly irradiated boron carbide and boron carbide-silicon carbide plates," *WAPD-255*, 1962.
- [135] A. H. Booth, "A method of calculating fission gas diffusion from UO₂ fuel and its application to the X-2-f loop test." CRDC-721 Atomic Energy of Canada, 1957.
- [136] G. Martin, "Etude et modélisation du comportement sous irradiation de l'hélium dans le dioxyde d'uranium," Université d'Orléans, 2007.
- [137] G. Martin, "Comportement des éléments légers et formation de défauts sous irradiation dans les combustibles nucléaires." 2014.
- [138] P. Garcia *et al.*, "A study of helium mobility in polycrystalline uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 430, no. 1–3, pp. 156–165, Nov. 2012.
- [139] G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, and M. F. Barthe, "Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: Application to the low ³He concentration detection in UO₂ and SiC," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 258, no. 2, pp. 471–478, May 2007.
- [140] T. Sauvage *et al.*, "Profile measurements of helium implanted in UO₂ sintered pellets by using the ³He(d,α)¹H nuclear reaction analysis technique," *J. Nucl. Mater.*, vol. 327, no. 2–3, pp. 159–164, May 2004.
- [141] B. . Kim, Y. Choi, J. . Lee, Y. . Lee, D. . Sohn, and G. . Kim, "Multi-layer coating of silicon carbide and pyrolytic carbon on UO₂ pellets by a combustion reaction," *J. Nucl. Mater.*, vol. 281, no. 2–3, pp. 163–170, Oct. 2000.
- [142] E. . Bloom, S. . Zinkle, and F. . Wiffen, "Materials to deliver the promise of fusion power – progress and challenges," *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 12–19, Aug. 2004.
- [143] P. Fenici, A. J. Frias Rebelo, R. H. Jones, A. Kohyama, and L. L. Snead, "Current status of SiC/SiC composites R&D," *J. Nucl. Mater.*, vol. 258–263, pp. 215–225, Oct. 1998.

- [144] F. A. Garner, C. W. Hunter, G. D. Johnson, E. P. Lippincott, J. O. Schiffgens, and H. Farrar, "The origin and consequences of radial helium profiles in fast reactor cladding," *Nucl. Technol.*, vol. 58, p. 203, 1982.
- [145] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 329–377, Sep. 2007.
- [146] K. Hojou, S. Furuno, K. N. Kushita, H. Otsu, Y. Furuya, and K. Izui, "In situ EELS and TEM observation of silicon carbide irradiated with helium ions at low temperature and successively annealed," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 116, no. 1–4, pp. 382–388, Aug. 1996.
- [147] K. Hojou and K. Izui, "Structural changes induced by helium ion irradiation in silicon carbide crystals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 133–134, pp. 709–713, Aug. 1985.
- [148] E. Oliviero, M. F. Beaufort, F. Pailloux, and J. F. Barbot, "Damage formation in high energy helium implanted 4H-SiC," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 218, pp. 391–395, Jun. 2004.
- [149] E. Oliviero *et al.*, "Formation of bubbles by high dose He implantation in 4H-SiC," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, pp. 1179–1186, Feb. 2002.
- [150] M. . Beaufort *et al.*, "Defects induced by high energy helium implantation in 4H-SiC," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 186, no. 1–4, pp. 218–222, Jan. 2002.
- [151] M. F. Beaufort, F. Pailloux, A. Declémy, and J. F. Barbot, "Transmission electron microscopy investigations of damage induced by high energy helium implantation in 4H-SiC," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 11, pp. 7116–7120, Dec. 2003.
- [152] S. Leclerc, M. F. Beaufort, A. Declémy, and J. F. Barbot, "Damage induced in high energy helium-implanted 4H-SiC," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 399–401, Jan. 2006.
- [153] K. Nakata, S. Kasahara, S. Shimanuki, Y. Katano, H. Ohno, and J. Kuniya, "Damage structure obtained by cross-sectional observation in silicon carbide irradiated with helium ions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 179–181, pp. 403–406, Mar. 1991.
- [154] W. J. Weber, L. M. Wang, and N. Yu, "The irradiation-induced crystalline-to-amorphous phase transition in α -SiC," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 116, no. 1–4, pp. 322–326, Aug. 1996.
- [155] W. . Weber, F. Gao, R. Devanathan, W. Jiang, and C. . Wang, "Ion-beam induced defects and nanoscale amorphous clusters in silicon carbide," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 216, pp. 25–35, Feb. 2004.
- [156] M.-F. Beaufort, M. Vallet, J. Nicolaï, E. Oliviero, and J.-F. Barbot, "In-situ evolution of helium bubbles in SiC under irradiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 20, p. 205904, Nov. 2015.
- [157] C. Zhang, Y. Song, Y. Yang, C. Zhou, L. Wei, and H. Ma, "Evolution of defects in silicon carbide implanted with helium ions," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 326, pp. 345–350, May 2014.

- [158] L. . Snead, S. . Zinkle, J. . Hay, and M. . Osborne, "Amorphization of SiC under ion and neutron irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 141, no. 1–4, pp. 123–132, May 1998.
- [159] L. L. Snead and S. J. Zinkle, "Structural relaxation in amorphous silicon carbide," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 191, no. 1–4, pp. 497–503, May 2002.
- [160] F. Linez, E. Gilabert, A. Debelle, P. Desgardin, and M.-F. Barthe, "Helium interaction with vacancy-type defects created in silicon carbide single crystal," *J. Nucl. Mater.*, vol. 436, no. 1–3, pp. 150–157, May 2013.
- [161] S. Miro *et al.*, "Nuclear reaction analysis of helium migration in silicon carbide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, no. 1, pp. 5–12, Aug. 2011.
- [162] T. Sauvage *et al.*, "Helium behavior in α -SiC ceramics investigated by NRA technique," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 257, no. 1–2, pp. 231–235, Apr. 2007.
- [163] L. Vincent *et al.*, "Thermal behaviour of helium in silicon carbide: Influence of microstructure," *Vacuum*, vol. 83, pp. S36–S39, May 2009.
- [164] L. Pizzagalli, M.-L. David, and A. Charaf-Eddin, "Investigation of helium interstitials aggregation in silicon: Why bubbles formation by a self-trapping mechanism does not work," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 352, pp. 152–155, Jun. 2015.
- [165] M.-L. David, F. Pailloux, V. Mauchamp, and L. Pizzagalli, "In situ probing of helium desorption from individual nanobubbles under electron irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 17, p. 171903, Apr. 2011.
- [166] Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, and M. Nishikawa, "Bubble formation on silicon by helium ion bombardment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 169–170, pp. 626–630, Jan. 2001.
- [167] Y. Pramono, K. Sasaki, and T. Yano, "Release and Diffusion Rate of Helium in Neutron-Irradiated SiC," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 751–755, Jul. 2004.
- [168] F. Zhang, X. Wang, J. B. Wierschke, and L. Wang, "Helium bubble evolution in ion irradiated Al/B₄C metal matrix composite," *Scr. Mater.*, vol. 109, pp. 28–33, Dec. 2015.
- [169] R. Matschat, A. Dette, S. Richter, S. Recknagel, and P. Barth, "Certification of a Boron Carbide Powder Reference Material for Chemical Analysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 11, pp. 4009–4016, Nov. 2011.
- [170] S. Urvoy, D. Gosset, and A. Jankowiak, Rapport interne CEA, 2014.
- [171] C. Estournes, "Mise en forme de matériaux par frittage flash." *Techniques de l'Ingénieur*, 2006.
- [172] K.-H. Kim, J.-H. Chae, J.-S. Park, D.-K. Kim, K.-B. Shim, and B.-H. Lee, "Sintering Behavior and Mechanical Property of B₄C Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 45, no. 1, pp. 60–64, Jan. 2008.
- [173] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, and Z. Huang, "Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4359–4366, Apr. 2014.

- [174] B. M. Moshtaghioun *et al.*, "Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4C)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 2, pp. 361–369, Feb. 2013.
- [175] K. Sairam *et al.*, "Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 42, pp. 185–192, Jan. 2014.
- [176] B. M. Moshtaghioun, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez, and R. I. Todd, "Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1829–1834, Jun. 2016.
- [177] H. Werheit, R. Schmechel, U. Kuhlmann, T. . Kampen, W. Mönch, and A. Rau, "On the reliability of the Raman spectra of boron-rich solids," *J. Alloys Compd.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 28–32, Sep. 1999.
- [178] S. Pellegrino *et al.*, "The JANNUS Saclay facility: A new platform for materials irradiation, implantation and ion beam analysis," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 273, pp. 213–217, Feb. 2012.
- [179] F. Chamssedine, T. Sauvage, and S. Peugeot, "DIADHEM set-up: New IBA facility for studying the helium behavior in nuclear glasses," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1862–1866, Jun. 2010.
- [180] V. Motte, D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, S. Surblé, and N. Moncoffre, "Helium behaviour in implanted boron carbide," *EPJ Nucl. Sci. Technol.*, vol. 1, p. 16, 2015.
- [181] B. Wielunska, M. Mayer, T. Schwarz-Selinger, U. von Toussaint, and J. Bauer, "Cross section data for the $D(3He,p)4He$ nuclear reaction from 0.25 to 6 MeV," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 371, pp. 41–45, Mar. 2016.
- [182] J. F. Ziegler, "SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter - www.srim.org."
- [183] M. Mayer, *SIMNRA User's Guide*, Report IPP 9/113. Max Planck Institut für Plasmaphysik, Germany, 1997.
- [184] J. W. Edington, *Interpretation of transmission electron micrographs*. London: Macmillan, 1975.
- [185] P. Garcia *et al.*, "Helium behaviour in UO_2 through low fluence ion implantation studies," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 327, pp. 113–116, May 2014.
- [186] G. Raveu, "Optimisation de la fabrication par carbothermie de carbure d'uranium à teneur en oxygène maîtrisée," Orléans, 2014.
- [187] R. Belon, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, and D. Gosset, "Mechanical behaviour at high temperature of spark plasma sintered boron carbide ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6631–6635, Jun. 2017.
- [188] A. Schneider, G. Roma, J.-P. Crocombette, D. Gosset, and V. Motte, "Stability and kinetics of helium interstitials in boron carbide from first principles," *J. Nucl. Mater.*, vol. 496, pp. 157–162, 2017.
- [189] A. Schneider, G. Roma, and J.-P. Crocombette, Rapport interne CEA, 2016.

- [190] H. Schroeder and P. F. P. Fichtner, "On the coarsening mechanisms of helium bubbles — Ostwald ripening versus migration and coalescence," *J. Nucl. Mater.*, vol. 179–181, pp. 1007–1010, Mar. 1991.
- [191] B. Belbéoch, *Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène*, Masson et Cie. .
- [192] G. H. Kinchin and R. S. Pease, "The Displacement of Atoms in Solids by Radiation," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–51, Jan. 1955.
- [193] Y. Zhang *et al.*, "Damage profile and ion distribution of slow heavy ions in compounds," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, p. 104901, May 2009.
- [194] L. Lunéville, D. Simeone, and C. Jouanne, "Calculation of radiation damage induced by neutrons in compound materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 353, no. 1–2, pp. 89–100, Jul. 2006.
- [195] IAEA technical meeting, "Primary Radiation Damage: from nuclear reaction to point defects," INDC(NDS)-0624, 2012.
- [196] D. Gosset and P. Herter, "Evaluation of atom displacements in neutron irradiated boron carbide: the weight of the neutron absorption reactions," *Be Publ. Nucl Instr Meth B*.
- [197] P. Filliatre, C. Jammes, B. Geslot, and L. Buiron, "In vessel neutron instrumentation for sodium-cooled fast reactors: Type, lifetime and location," *Ann. Nucl. Energy*, vol. 37, no. 11, pp. 1435–1442, Nov. 2010.
- [198] L. Zuppiroli, R. Kormann, and D. Lesueur, "Etude fondamentale du carbure de bore industriel," CEA-R-5237.
- [199] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, "A proposed method of calculating displacement dose rates," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 50–54, Aug. 1975.