



HAL
open science

Etude du comportement thermique et sous irradiation du lithium implanté dans le carbure de bore B₄C

Mohand-Ouyahia Bousseksou

► **To cite this version:**

Mohand-Ouyahia Bousseksou. Etude du comportement thermique et sous irradiation du lithium implanté dans le carbure de bore B₄C. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10187 . tel-04227885

HAL Id: tel-04227885

<https://theses.hal.science/tel-04227885v1>

Submitted on 4 Oct 2023

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.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

**Ecole Doctorale N° 52 - PHAST
Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon**

Discipline : Physique des matériaux

Soutenue publiquement le 15/12/2022, par :

Mohand-Ouyahia Bousseksou

Etude du comportement thermique et sous irradiation du lithium implanté dans le carbure de bore B₄C

Devant le jury composé de :

Nedelec, Patrick	Professeur des Universités, Lyon	Président
Garrido, Frederico Maître, Alexandre Miro, Sandrine	Professeur des Universités, Paris Saclay Professeur des Universités, Limoges Ingénieure de recherche CEA, Marcoule	Rapporteur Rapporteur Examinatrice
Moncoffre, Nathalie Gutierrez, Gaëlle	Directrice de Recherche CNRS, Lyon Ingénieure de recherche CEA, Saclay	Directrice de thèse Co-directrice de thèse
Gosset, Dominique	Ingénieur de recherche CEA/ Saclay	Invité

Remerciement

Tout d'abord, je voudrais remercier les membres de jury, notamment **Frederico Garrido** et **Alexandre Maître** d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens à remercier **Sandrine Miro** pour avoir accepté d'être examinatrice de ce travail, et enfin **Patrick Nedelec** qui a été examinateur et président du jury. Merci à tous pour vos remarques pertinentes.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à **Nathalie Moncoffre**, ma directrice de thèse, pour avoir dirigée et guidée la thèse tout au long de ces trois années. Elle a toujours été disponible. Merci pour tes conseils et tes corrections pour le manuscrit. Je remercie **Gaëlle Gutierrez**, ma co-directrice de thèse CEA avec qui j'ai eu la chance de pouvoir travailler. Ses précieux conseils, sa rigueur scientifique et sa gentillesse ont contribué à alimenter ma réflexion. Je remercie également **Dominique Gosset** et **Yves Pipon** de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Je tiens à remercier toutes les personnes du SRMP, en particulier **Jean-Luc Béchade**, et **Bruno Boizot**, et d'autre part le SRMA, en particulier **Jean Henri** et **Laurence Portier** pour m'avoir accueilli en thèse.

La thèse n'aurait pas pu se faire sans le soutien financier du projet MATNA, et donc je remercie **Laetitia Nicolas** (chef du Projet).

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes avec qui nous avons collaboré et qui ont contribué au succès de ce travail :

Je voudrais remercier **Aurélien Jankowiak** (SRMA CEA Saclay) pour le frittage flash (SPS : Spark Plasma Sintering) de différentes granulométries de B_4C et la préparation de mes échantillons.

Je voudrais remercier également **Stéphane Urvoy** (SRMA CEA Saclay) pour son aide pour le polissage des disques de B_4C .

Je remercie **Sylvie Doriot** (SRMA CEA Saclay) pour les observations MET et les belles images prises.

Je remercie également **Cyril Bachelet** (IJCLab Orsay) pour les implantations de Li dans mes nombreux échantillons.

Merci à l'ex-team **JANNUS** (CEA Saclay) : **Laurent**, **Frédéric**, **Ana**, **Stéphanie** et **Guillaume** pour l'ensemble des irradiations avec les ions Au. Je vous remercie aussi pour votre professionnalisme et votre disponibilité.

Merci à **Julien Almaric** (Science et surface, Lyon) pour les mesures TOF-SIMS. Je te remercie également pour nos discussions, ainsi que pour ta gentillesse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à **Philippe Sainsot** (INSA Lyon) pour toutes les mesures d'interférométrie optique. Merci pour ton accueil très sympathique lors de ma venue à Lyon.

Merci à Lionel **Desgranges** (CEA Cadarache) pour la discussion sur les mécanismes de diffusion et notamment sur la diffusion dans les échantillons à petits grains (merci pour le modèle de Le Claire).

Je remercie, **Guido Roma** (SRMP, CEA Saclay) et **Maylise Nastar** (SRMP, CEA Saclay) pour nos discussions sur les mécanismes de diffusion.

Merci à la **team JANNUS** (CEA Saclay) : **Hervé, Marie, Guilhem, Pierre, Frédéric, Didier, Benoit** et **Clément** pour tout votre aide.

Je remercie mes collègues de bureau : **Achref, Arthur, Lisa, Thomas** et **Tommy**. J'espère que nous garderons le contact.

Un grand merci à au **Labo IP2I** de Lyon et surtout à **Sylvie Flores** et à toute l'équipe **Malice**.

Je voudrais enfin remercier toute ma famille, notamment **mes parents**, mes sœurs : **Samira, Zahra, Sihem, Wissem**, et mon cher frère **Issam Eddine**. Vous m'avez soutenu durant toutes ces années Je vous dédie donc ce manuscrit.

J'embrasse également mes nièces : **Maria, Rinad, Alaa, Layan, Anais, Noura** et **Rahma** et mes neveux : **Mehdi, Dyaa Eddine** et **Samy**.

Résumé

Le carbure de bore B_4C est une céramique réfractaire ultradure. Il est utilisé comme absorbeur de neutrons pour le contrôle des réacteurs nucléaires et la protection des installations dans la plupart des types de réacteurs. Lorsque le carbure de bore est irradié en réacteur, de grandes quantités d'hélium et de lithium (jusqu'à environ $10^{22}/cm^3$) sont produites en raison de la réaction d'absorption neutronique $^{10}B(n,\alpha)^7Li$. Le comportement de l'hélium est relativement bien compris. Il est en grande partie retenu, jusqu'à haute température, au moins 1200 °C, sous forme de bulles fortement pressurisées, conduisant au gonflement, puis à la microfissuration du matériau. A contrario, très peu de résultats sont disponibles concernant le comportement du lithium et les mécanismes de diffusion associés.

Dans ce contexte, l'objectif de notre étude est d'étudier la diffusion thermique du lithium implanté dans le carbure de bore et de comprendre l'effet du dommage balistique sur cette diffusion (résultant en réacteur des interactions élastiques avec les neutrons rapides). Pour cela, des échantillons de B_4C de haute densité ont été préparés par frittage SPS de différentes poudres, puis implantés en Li à température ambiante à une énergie de 170 keV à différentes concentrations (1×10^{14} et 1×10^{16} Li/cm²). Des traitements thermiques dans une gamme de températures entre 500 et 800 °C ont été réalisés pour activer la diffusion du lithium. Les profils de concentration de Li en fonction de la profondeur ont été obtenus avant et après chaque traitement thermique grâce à la technique de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS). L'évolution du dommage a été suivie par spectroscopie Raman.

A partir de l'élargissement des profils de Li après traitements thermiques dans un matériau à très gros grains, des coefficients de diffusion apparents ont été déduits. Le diagramme d'Arrhenius résultant nous a permis de déterminer une énergie d'activation proche de 2 eV. La valeur de l'énergie d'activation obtenue a été mise en regard de celles calculées dans la littérature. On constate des valeurs énergie d'activation très différentes. Ces disparités peuvent être expliquées par des conditions expérimentales très différentes. Ensuite, en analysant un matériau à microstructure très fine, nous avons mis en évidence une diffusion fortement accélérée de Li le long des joints de grains.

Pour la fluence la plus faible de Li, des défauts d'irradiation ont également été créés dans la zone implantée par une post-irradiation à température ambiante avec des ions Au de 10 MeV à différentes fluences (1×10^{14} et 1×10^{15} Au/cm²). Nous avons montré que le dommage balistique introduit par cette irradiation conduit à un piégeage efficace de Li. Plus le dommage est important, plus le piégeage de Li est élevé.

Abstract

Boron carbide B_4C is a highly hard refractory ceramic. It is used as a neutron absorber for nuclear reactor control and installation protection in most types of reactors. The neutron absorption reaction $^{10}B(n,\alpha)^7Li$ produces large amounts of helium and lithium (up to about 10^{22} / cm^3 in reactor). Regarding the behavior of helium, it is rather well understood. It is mainly retained, up to a high temperature of 1200 °C, in the form of highly pressurized bubbles, leading to swelling and cracking of the material. Conversely, few results are available concerning lithium and the associated diffusion mechanisms.

In this context, the aim of this Ph.D. is to study the thermal behavior of lithium-implanted boron carbide and to understand the effect of ballistic damage on this diffusion (resulting in reactors from elastic interactions with fast neutrons). For that purpose, high-density B_4C samples were obtained by SPS sintering of different powders. Li was implanted at an energy of 170 keV for two fluences (1×10^{14} and 1×10^{16} Li/ cm^2). Annealing treatments in the 500 – 800 °C temperature range were then performed to activate the lithium diffusion. The Li concentration profiles as a function of depth were obtained before and after each treatment by using the Time-of-Flight Secondary Ionization Mass Spectrometry (TOF-SIMS) technique. The damage build-up was investigated by Raman spectroscopy.

From the broadening of the Li profiles in a large grain size material, apparent diffusion coefficients were deduced. The resulting Arrhenius diagram allowed determining an activation energy around 2 eV. The value of the activation energy obtained was compared with those calculated in the literature. A very important variation of the activation energies can be observed. These disparities can be explained by very different experimental conditions. Studying a small grain size matrix, the influence of grain boundaries on Li migration has then been determined. It is shown a highly enhanced Li diffusion along grain boundaries.

For the lowest fluence, irradiation defects were also created in the Li implanted zone by 10 MeV Au ions post-irradiation at different fluences (1×10^{14} and 1×10^{15} Au/ cm^2). Ballistic damage introduced by the Au irradiation was shown to lead to efficient trapping of Li. The greater the damage, the greater the trapping.

Table des matières

Remercement	3
Résumé	5
Abstract.....	6
Table des matières.....	7
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I. CONTEXTE GENERAL ET RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I. 1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE.....	17
I. 1. 1. Ambition des réacteurs de quatrième génération.....	17
I. 1. 2. Filière des RNR-Na	19
I. 2. CARBURE DE BORE (B₄C) : STRUCTURE ET PROPRIETES	23
I. 2. 1. Structure cristallographique.....	23
I. 2. 2. Diagramme de phase du système bore – carbone.....	24
I. 2. 3. Densité théorique	25
I. 2. 4. Propriétés physico-chimiques	25
a) Propriétés mécaniques	25
b) Propriétés thermiques	26
c) Propriétés chimiques.....	27
d) Propriétés électriques	27
e) Propriétés vibrationnelles	27
I. 3. CARBURE DE BORE SOUS IRRADIATION, ROLE DES ELEMENTS LEGERS.....	30
I. 3. 1. Réactions d'absorption neutronique	30
I. 3. 2. Endommagement neutronique du B ₄ C.....	33
I. 3. 3. Comportement des éléments légers produits dans le B ₄ C	34
I. 3. 3. 1. Comportement de l'hélium dans le carbure de bore.....	34
I. 3. 3. 2. Comportement du tritium dans le carbure de bore.....	37
I. 3. 3. 3. Comportement du lithium dans le carbure de bore	40
I. 4. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	53
CHAPITRE II. MATERIAUX DE L'ETUDE ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	55

II. 1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	59
II. 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	61
II. 2. 1. Matériaux étudiés.....	61
II. 2. 2. Frittage des poudres.....	61
II. 2. 3. Découpage des pastilles.....	63
II. 2. 4. Polissage.....	63
II. 3. CHOIX DES IONS ET DES ENERGIES D'IMPLANTATION ET D'IRRADIATION.....	65
II. 3. 1. Paramètres des implantations du lithium	65
II. 3. 2. Paramètres des irradiations avec les ions d'or	66
II. 4. TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS	68
II. 5. SUIVI DE L'EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR TOF-SIMS.....	69
II. 6. TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES	78
II. 6. 1. Spectroscopie Raman.....	78
II. 6. 2. Microscopie électronique en transmission	82
CHAPITRE III. COMPORTEMENT THERMIQUE DU LITHIUM IMPLANTE DANS LE CARBURE DE BORE	83
III. 1. DIFFUSION THERMIQUE DU Li DANS B₄C A GROS GRAINS	87
III. 1. 1. Etude de l'évolution des profils de concentration de Li par TOF-SIMS.....	87
III. 1. 2. Comparaison de l'évolution des profils 1×10^{14} at/cm ² et 1×10^{16} at/cm ²	96
III. 1. 3. Modélisation de la diffusion thermique et extraction des coefficients de diffusion apparents.....	98
III. 1. 4. Discussion des résultats et comparaison avec la littérature	106
III. 2. ROLE DE LA TAILLE DES GRAINS SUR LA MOBILITE DU LITHIUM	111
III. 2. 1. Evolution des profils de concentration du Li	111
III. 2. 2. Interprétation des profils de concentration du Li	113
III. 3. CONCLUSION	122
CHAPITRE IV. EFFET DE L'ENDOMMAGEMENT DU CARBURE DE BORE SUR LE COMPORTEMENT DU LI	123
IV. 1. COMPORTEMENT DU Li DANS LA REGION I : COUPLAGE DU Li AVEC LES DEFAUTS D'IMPLANTATION	128
IV. 1. 1. Evolution des profils de concentration du Li	131

IV. 1. 2. Etude de l'évolution microstructurale des échantillons implantés en Li par spectroscopie Raman	131
IV. 1. 3. Caractérisation par MET d'échantillons implantés en Li à 1×10^{16} at/cm ²	137
IV. 1. 4. Interprétation des résultats	138
IV. 2. INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT BALISTIQUE CREE PAR L'OR SUR LE COMPORTEMENT DU LITHIUM.....	142
IV. 2. 1. Evolution des profils de concentration du Li après irradiation aux ions Au ⁵⁺ en fonction de la température	143
IV. 2. 2. Evolution microstructurale des échantillons de B ₄ C irradiés.....	145
IV. 2. 3. Discussion des résultats.....	148
IV. 3. CONCLUSION	151
CONCLUSION GENERALE	152
ANNEXE A.....	156
ANNEXE B.....	160
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	162
LISTE DES FIGURES	170
LISTE DES TABLEAUX.....	177

Introduction générale

L'énergie nucléaire est une énergie dite bas carbone, qui contribue à un réseau énergétique vert. Aujourd'hui, on trouve 442 réacteurs nucléaires dans le monde qui sont en service. Ils produisent environ 393 GWe d'électricité avec une part de 11 % de la production mondiale d'électricité, soit un tiers de l'électricité bas carbone produite dans le monde. En France, avec un parc actuel de 56 réacteurs nucléaires de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée), près de 74 % de l'électricité produite vient du parc nucléaire. Au début des années 2000, la France et l'Europe avec neuf autres pays se sont engagés dans une nouvelle démarche pour un parc nucléaire durable. Il s'agit du forum international génération IV destiné principalement à améliorer la sûreté des réacteurs et réduire les déchets nucléaires. Six prototypes de réacteurs ont été proposés. La France s'est positionnée sur un prototype de réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium, le RNR-Na. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse.

Cette étude s'intéresse principalement à une céramique envisagée comme absorbeur de neutrons dans les RNR-Na, le carbure de bore. Ce matériau est déjà utilisé dans les réacteurs actuels (REP). Il présente plusieurs intérêts en termes de pouvoir absorbant des neutrons grâce à la bonne section efficace d'absorption neutronique de l'isotope ^{10}B en spectre rapide, mais aussi en termes de coût de fabrication, de faible activation et de bonne résistance à l'irradiation. Cependant, sous irradiation neutronique, le ^{10}B en absorbant des neutrons, produit des éléments légers, essentiellement l'hélium et le lithium via la réaction d'absorption neutronique (n, α). Par ailleurs, la quantité de dommages créée dans le matériau irradié par des neutrons rapides en réacteur est estimée à plus de 100 déplacements d'atomes dans le matériau pour chaque atome d'hélium et de lithium créés. Il est donc important d'évaluer le comportement de ces éléments dans le B_4C en réacteur, en particulier déterminer les mécanismes de diffusion associés.

Le comportement de l'hélium a été beaucoup étudié, il s'accumule dans le matériau sous forme de bulles hautement pressurisées qui conduisent à du gonflement puis de la microfissuration. Toutefois, pour le comportement du lithium, peu de résultats sont disponibles dans la littérature et les mécanismes de diffusion associés sont mal connus. L'objectif de notre étude est donc de contribuer à mieux comprendre le comportement du lithium dans le carbure de bore, notamment les mécanismes de sa diffusion, en mettant en évidence les différents paramètres qui influent sur son comportement, principalement la présence des défauts.

La démarche expérimentale adoptée pour réaliser ce travail consiste à mettre en œuvre une étude paramétrique du comportement du lithium dans le carbure de bore. Nous avons choisi

d'étudier de manière découplée le rôle de la température et celui des défauts d'irradiation sur le comportement du lithium. Nous avons dans un premier temps étudié la diffusion thermique du lithium dans le carbure de bore. Pour cela, le lithium a été introduit par implantation ionique dans les échantillons, ce à différentes concentrations pour évaluer le rôle de la concentration sur son comportement. Pour observer le rôle de la température sur la migration du lithium, plusieurs traitements thermiques ont été réalisés dans une gamme de températures allant de 500 °C à 800 °C. Les profils de distribution du Li ont été mesurés en utilisant le TOF-SIMS. L'évolution de la microstructure et notamment les défauts d'implantation a été analysée en utilisant la spectroscopie Raman. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux effets des défauts d'irradiation générés par des irradiations avec des ions Au sur la diffusion du lithium.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

- Le **premier chapitre** permet d'introduire le contexte général de la thèse portant sur les réacteurs nucléaires de quatrième génération, en particulier les RNR-Na. Ensuite, nous présentons une synthèse bibliographique sur le carbure de bore sous irradiation en détaillant spécifiquement le comportement du lithium.
- Le **deuxième chapitre** décrit le protocole expérimental mis en place pour la préparation des échantillons et les différentes techniques d'analyses utilisées pendant cette thèse.
- Le **troisième chapitre** présente une étude paramétrique de la diffusion thermique du lithium dans le carbure de bore, en faisant varier la concentration du lithium, ainsi que la taille des grains.
- Le **quatrième chapitre** est consacré à l'étude de l'effet conjoint du dommage induit par l'implantation Li, et du dommage balistique créé par l'irradiation avec des ions Au sur le comportement du lithium.

CHAPITRE I. Contexte général et recherche bibliographie

Ce premier chapitre a pour objectif de décrire dans une première partie le contexte général de notre étude, portant principalement sur les réacteurs nucléaires dits de génération IV, notamment les réacteurs à spectres neutroniques rapides refroidis au sodium (RNR-Na). Ensuite, dans la deuxième partie, nous présenterons le carbure de bore (B_4C), qui est le matériau d'intérêt de notre étude. Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement au comportement sous irradiation de ce matériau en nous appuyant sur les données recueillies dans la littérature.

Sommaire du chapitre

I. 1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE.....	17
I. 1. 1. Ambition des réacteurs de quatrième génération.....	17
I. 1. 2. Filière des RNR-Na	19
I. 2. CARBURE DE BORE (B₄C) : STRUCTURE ET PROPRIETES	23
I. 2. 1. Structure cristallographique.....	23
I. 2. 2. Diagramme de phase du système bore – carbone.....	24
I. 2. 3. Densité théorique	25
I. 2. 4. Propriétés physico-chimiques	25
a) Propriétés mécaniques.....	25
b) Propriétés thermiques.....	26
c) Propriétés chimiques.....	27
d) Propriétés électriques	27
e) Propriétés vibrationnelles	27
I. 3. CARBURE DE BORE SOUS IRRADIATION, ROLE DES ELEMENTS LEGERS.....	30
I. 3. 1. Réactions d'absorption neutronique	30
I. 3. 2. Endommagement neutronique du B ₄ C.....	33
I. 3. 3. Comportement des éléments légers produits dans le B ₄ C	34
I. 3. 3. 1. Comportement de l'hélium dans le carbure de bore.....	34
I. 3. 3. 2. Comportement du tritium dans le carbure de bore.....	37
I. 3. 3. 3. Comportement du lithium dans le carbure de bore	40
I. 4. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	53

I. 1. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

I. 1. 1. Ambition des réacteurs de quatrième génération

En raison de la croissance démographique et de l'augmentation des niveaux de vie, les besoins énergétiques mondiaux augmentent chaque année. Le secteur nucléaire est capable de garantir et de produire une électricité bas carbone (sans générer de gaz à effet de serre). Il émet en moyenne dans le monde 66 g CO₂/kWh [1], contre 1058 g CO₂/kWh pour les centrales à charbon. En France, selon une étude de 2022 réalisée par EDF, le nucléaire émet 4 g CO₂/kWh [2] pour 56 réacteurs en fonctionnement de différents niveaux de puissance : 900 MW (32 réacteurs), 1300 MW (20 réacteurs) et 1450 MW (4 réacteurs). Le nucléaire reste ainsi la première source de production d'électricité en France (en 2021, 74 % de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire) [3]. Cette énergie peut donc être considérée parmi les sources d'énergie polluant le moins notre atmosphère. Par contre, cette industrie comme toute autre industrie comporte des risques pour les travailleurs et même pour l'environnement. Un accident nucléaire, implique la libération de produits radioactifs qui peuvent entraîner des effets sanitaires majeurs comme l'ont déjà montré les accidents de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011). Les pays impliqués dans le nucléaire ont vite eu conscience de la nécessité de faire évoluer la filière technologique en réduisant notamment les risques radioactifs et en optimisant les ressources. Ainsi, au début des années 2000 le DOE (département de l'énergie américain) a initié le GEN-IV ou GIF (forum international génération IV) afin de promouvoir le futur du nucléaire (Figure I. 1) [4]. Ce projet regroupe douze pays (Afrique du Sud, Japon, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Corée du Sud, France, Royaume-Uni, Russie, Suisse, USA) et l'Union européenne.

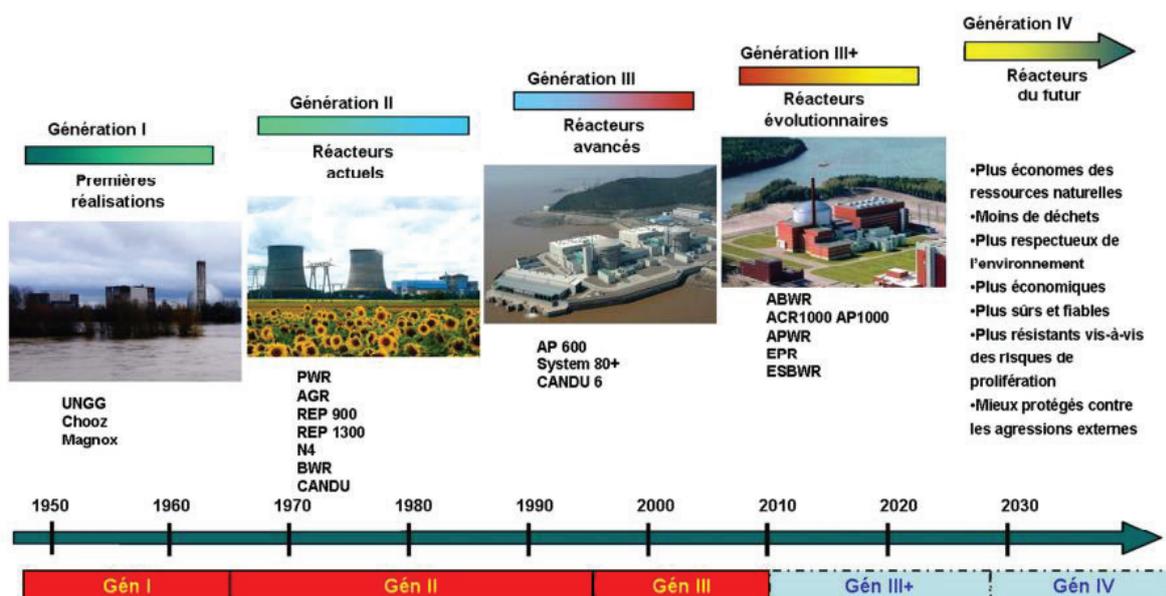


Figure I. 1 : Vision du début des années 2000 du développement des différentes générations de réacteurs nucléaires dans le monde [5].

Le GIF fixe les points stratégiques à développer sur les réacteurs nucléaires de la quatrième génération tels qu'une sûreté renforcée, un usage maximisé de la ressource en combustible, une résistance à la prolifération nucléaire en brûlant les stocks de plutonium ou la minimisation des déchets nucléaires en recyclant et transmutant les actinides. L'objectif est également de diminuer le coût de construction et d'exploitation de ces futurs réacteurs, entre autres en se basant sur l'utilisation de caloporteurs différents de l'eau (gaz et métaux liquides) ce qui permet d'avoir une température en sortie du cœur du réacteur très élevée, et donc d'augmenter le rendement énergétique. Dans ce cadre, six concepts possibles ont été sélectionnés par le GIF pouvant satisfaire tout ou partie des exigences de la quatrième génération :

- SFR (Sodium Fast Reactor) ou RNR-Na en Français, réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide.
- GFR (Gas Fast Reactor), réacteur à neutrons rapides refroidi au gaz (hélium).
- LFR (Lead Fast Reactor) réacteur à neutrons rapides refroidi au plomb sous forme liquide.
- VHTR (Very High Temperature Reactor), réacteur à très haute température à neutrons thermiques et refroidi au gaz (hélium).
- SCWR (Supercritical Water Reactor), réacteur à neutrons thermiques refroidi à l'eau supercritique (caloporteur dans des conditions de température et de pression au-delà du point critique de l'eau i.e. : température = 375 °C, pression = 220 bar).
- MSR (Molten Salt Reactor), réacteur à neutrons thermiques ou rapides dans lequel le combustible est liquide, sous forme de sels fondus.

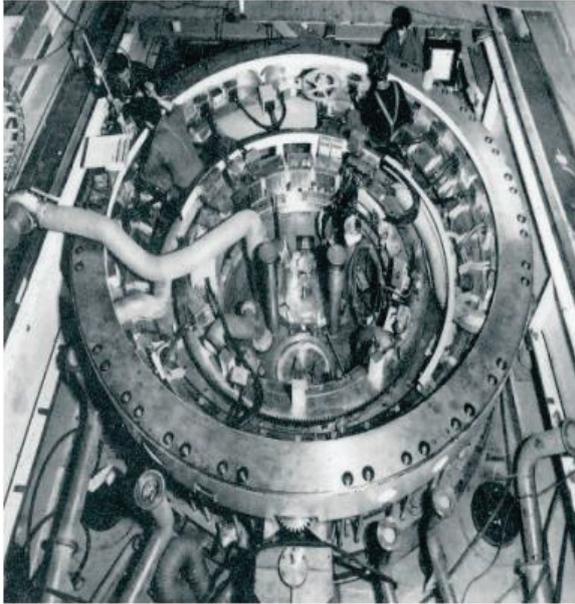
Les réacteurs à neutrons rapides peuvent être configurés en surgénération, avec la formation in-situ de combustible fissile en quantité supérieure aux quantités consommées. La France en raison de son expérience déjà acquise sur les réacteurs Phénix et Superphénix, s'était notamment positionnée en 2006 sur un projet de réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (projet Astrid–suspendu en 2019).

Mon travail s'inscrit dans le cadre du développement des réacteurs de la filière des RNR-Na sur lesquels nous insisterons par la suite.

I. 1. 2. Filière des RNR-Na

L'histoire des réacteurs à neutrons rapides commence en 1951 aux Etats-Unis où le premier réacteur EBR-I (Experimental Breeder Reactor I) à produire de l'électricité a été développé. Il s'agissait d'un réacteur à neutrons rapides refroidi par du sodium à température ambiante et sous pression atmosphérique. Ensuite, 19 réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium ont été construits dans le monde, en Russie, Royaume-Uni, France et Japon. En France, 3 réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium ont été mis en fonctionnement (**Figure I. 2**) :

- **RAPSODIE** (de 1967 à 1983, situé à Cadarache) a été le premier réacteur nucléaire expérimental français à neutrons rapides, d'une puissance thermique de 20 MW, ultérieurement augmentée à 40 MW. Il utilisait du plutonium comme combustible et du sodium pour son refroidissement. Sa mission était d'offrir, par sa construction et son exploitation, une expérience industrielle directement utilisable pour la conception des réacteurs futurs de la filière, et de fournir un flux de neutrons rapides suffisant pour les essais d'irradiation d'éléments combustibles destinés aux réacteurs de la filière. Un défaut d'étanchéité de la cuve du réacteur a conduit à son arrêt définitif en 1983 (**Figure I. 2. a**).
- **Phénix** (de 1973 à 2009, situé à Marcoule) a été un réacteur expérimental prototype de la filière des réacteurs à neutrons rapides d'une puissance électrique de 250 MW. Ce réacteur a été exploité en premier temps comme démonstrateur pour la filière des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Il a ensuite servi d'outil pour la recherche, principalement pour étudier les possibilités de transmutation des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. Le réacteur PHENIX a permis de résoudre de nombreux problèmes comme le confinement du sodium dans le cœur pour éviter les réactions entre le sodium et l'eau qui sont des réactions très exothermiques (**Figure I. 2. b**).
- **SUPERPHENIX** (de 1985 à 1997, situé à Creys-Malville en Isère) a été un réacteur nucléaire à neutrons rapides d'une puissance électrique de 1200 MW. Il utilisait comme combustible un mélange composé de 80 % d'uranium-238 fertile (naturel ou appauvri) et de 20 % de plutonium-239 fissile. Il était conçu pour produire de l'électricité, mais suite à de nombreux problèmes à la fois techniques, politiques et économiques, il a été définitivement arrêté en 1997. L'installation est actuellement en phase avancée de démantèlement (**Figure I. 2. c**).



(a)



(b)



(c)

Figure I. 2 : La trilogie française des RNR-Na : (a) RAPSODIE (1967 – 1983), (b) Phénix (1973 – 2009), (c) SUPERPHENIX (1985 – 1997) [6].

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

Comme le montre la **Figure I. 3**, le concept des RNR-Na possède 3 circuits principaux :

- Un **circuit primaire**, contenu dans l'enceinte du réacteur et qui permet au sodium primaire d'extraire la chaleur du cœur.
- Un **circuit intermédiaire** (ou **secondaire**) qui permet de faire circuler le sodium secondaire de l'échangeur intermédiaire vers les générateurs de vapeur. Ce second circuit permet de maintenir le sodium du circuit primaire, activé sous le flux neutronique, dans l'enceinte du cœur et ainsi de ne pas activer les composants hors du cœur.
- Un **circuit eau-vapeur** pour faire fonctionner les turbines couplées aux alternateurs afin de transformer l'énergie thermique en énergie mécanique puis en énergie électrique.

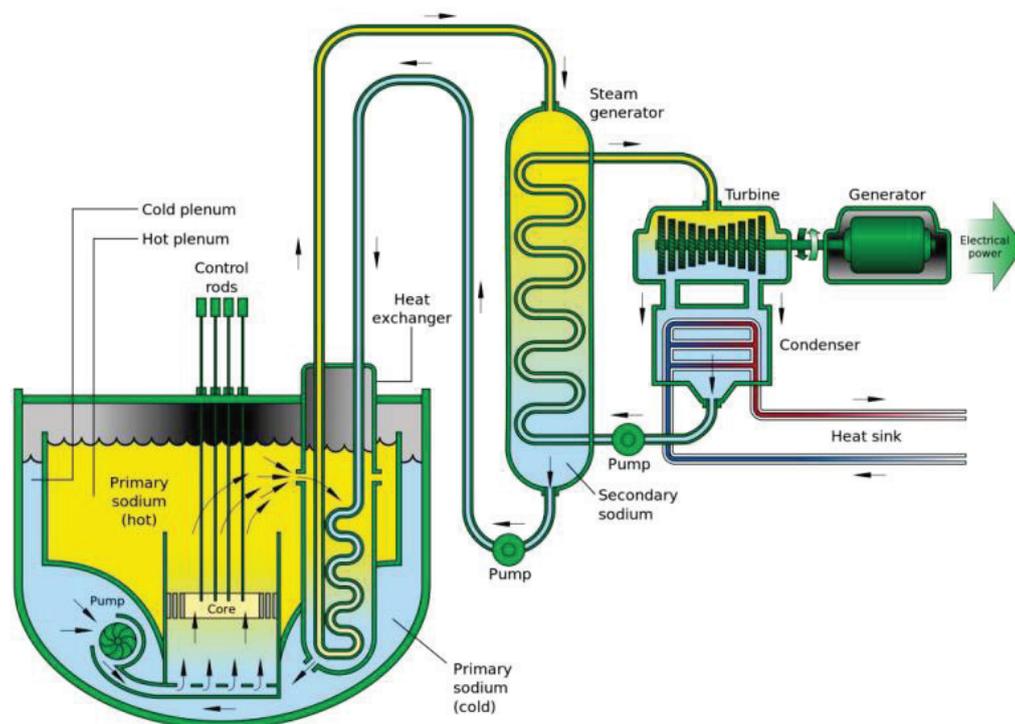


Figure I. 3 : Schéma de principe d'un RNR-Na [7].

Les principaux composants du circuit primaire sont :

- Un **combustible nucléaire**. Il correspond à un mélange d'oxyde d'uranium appauvri UO_2 et d'oxyde de plutonium PuO_2 appelé MOx, pour « Mixed Oxide ». Il se présente sous forme de pastilles cylindriques d'environ 8 mm de diamètre et 14 mm de hauteur, élaborées par frittage de poudres d' UO_2 et de PuO_2 à des températures élevées. Il possède une faible conductivité thermique qui diminue avec l'augmentation de la température et l'irradiation. En réacteur, les pastilles de MOx sont insérées dans des aiguilles en acier austénitique.

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

- Un **caloporteur : Sodium liquide**. Dans ce type de réacteur, le sodium liquide est le caloporteur utilisé pour transporter l'énergie produite par la fission. Il présente des caractéristiques remarquables qui en font un fluide caloporteur bien adapté à l'utilisation dans un RNR. Notamment :
 - A pression atmosphérique, le sodium se présente sous forme d'un liquide entre 97,85 °C (température de fusion) et 882,85 °C (température d'ébullition). Cette large plage de température présente un avantage en termes d'opérabilité et de sûreté.
 - La conductivité thermique du sodium 76,6 W/m.K à 300 °C est très élevée par rapport à celle de l'eau (0,465 W/m.K à 350 °C).
 - La possibilité de faire des enceintes non pressurisées, du fait de la plage d'existence de la phase liquide à pression normale.
 - Un rendement thermique élevé du fait des hautes températures accessibles.
 - Une bonne transparence aux neutrons (il absorbe peu les neutrons), malgré l'activation de ^{23}Na en ^{24}Na qui est radioactif (avec durée de demi-vie de 15 heures, ce qui justifie le circuit sodium intermédiaire pour protéger les équipements hors du cœur).
 - Il réagit cependant violemment avec l'eau et l'air, ce qui impose un strict confinement.
- Des **barres de commande** qui assurent le pilotage du cœur du réacteur et son arrêt en cas d'un incident ou d'un accident. Ce sont des composants essentiels pour la sûreté du réacteur. Elles contiennent un matériau absorbant, quasi exclusivement le carbure de bore B_4C , capable d'absorber les neutrons issus de la réaction nucléaire et donc de contrôler la réactivité dans le cœur du réacteur. Ces barres sont mobiles dans le cœur, elles peuvent être descendues pour réduire le taux de fission, remontées pour le maintenir ou l'augmenter. En situation d'urgence, la chute de ces barres au sein du combustible stoppe presque instantanément la réaction en chaîne.

Le B_4C est la céramique ayant été utilisée dans les barres de commande en tant qu'absorbeur de neutrons pour les RNR-Na, nous avons donc choisi de nous intéresser à ce matériau qui fait l'objet de cette thèse.

I. 2. CARBURE DE BORE (B_4C) : STRUCTURE ET PROPRIETES

I. 2. 1. Structure cristallographique

La structure cristallographique du carbure de bore a été caractérisée pour la première fois en 1943 par H. K. Clark et *al.* [8] suite à des expériences de diffraction des rayons X, puis progressivement raffinée. Elle se compose le plus généralement d'un réseau d'icosaèdres de 12 atomes de composition moyenne $B_{11}C$ pour un matériau de composition B_4C , situés au sommet de la cellule unitaire rhomboédrique avec un groupe d'espace $R\bar{3}m$. Ce réseau définit des cages qui entourent une chaîne triatomique qui est majoritairement de composition C–B–C (pour B_4C), située sur la diagonale principale de la cellule élémentaire et qui relie les icosaèdres le long des plans (111) [9] comme illustré sur la **Figure I. 4**.

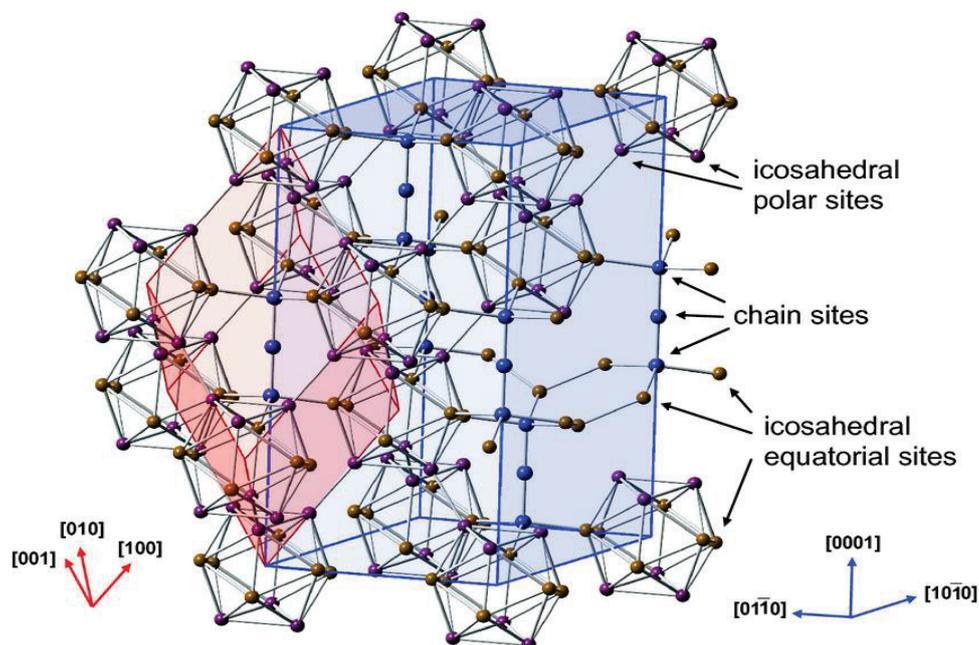


Figure I. 4 : Structure cristalline de carbure de bore [9]. En rouge : la maille rhomboédrique, et en bleu : la maille hexagonale.

D'après la structure cristalline décrite dans la **Figure I. 4**, il existe 4 sites cristallographiques possibles pour les atomes de bore et de carbone : deux sites dans les icosaèdres et deux autres sites dans la chaîne centrale. Dans les icosaèdres, nous distinguons les **sites polaires**, qui correspondent aux atomes reliés aux icosaèdres voisins, et les **sites équatoriaux** qui correspondent aux atomes reliés à un atome d'extrémité de la chaîne centrale du rhomboèdre. D'autre part, **les deux sites de la chaîne centrale** correspondent aux extrémités et au centre de la chaîne C–B–C.

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

Cette structure peut aussi être décrite différemment selon un réseau hexagonal auquel l'axe [0001] de ce réseau correspond à l'axe [111] du rhomboèdre. Cette maille hexagonale est trois fois plus grande que la maille rhomboédrique. Le **Tableau I.1** présente les paramètres de maille du B₄C en repère rhomboédrique et hexagonal :

Tableau I.1 : Valeurs des paramètres de maille du B₄C en repère rhomboédrique et hexagonal [10].

Rhomboédrique	$a = 5,21 \text{ \AA}$ $\alpha = 65,65^\circ$ $V = 112,43 \text{ \AA}^3$
Hexagonal	$a = 5,65 \text{ \AA}$ $c = 12,19 \text{ \AA}$ $V = 337,29 \text{ \AA}^3$

I. 2. 2. Diagramme de phases du système bore – carbone

Dans la littérature, il existe plusieurs versions du diagramme de phases du système B–C [11] [12] [13] [14]. La **Figure I. 5** montre le diagramme de phase le plus couramment utilisé [10]. Ce diagramme peut se décrire comme suit :

- De 0 à 8,8 % at. C, un domaine biphasé bore + carbure de bore pauvre en carbone.
- De 8,8 à 20 % at. C, un domaine monophasé de carbure de bore. La composition est obtenue par des modifications des compositions des icosaèdres et de la chaîne centrale.
- Au-delà de 20 % at. C, un domaine biphasé graphite + carbure de bore avec un point eutectique à environ 29 % at. C.

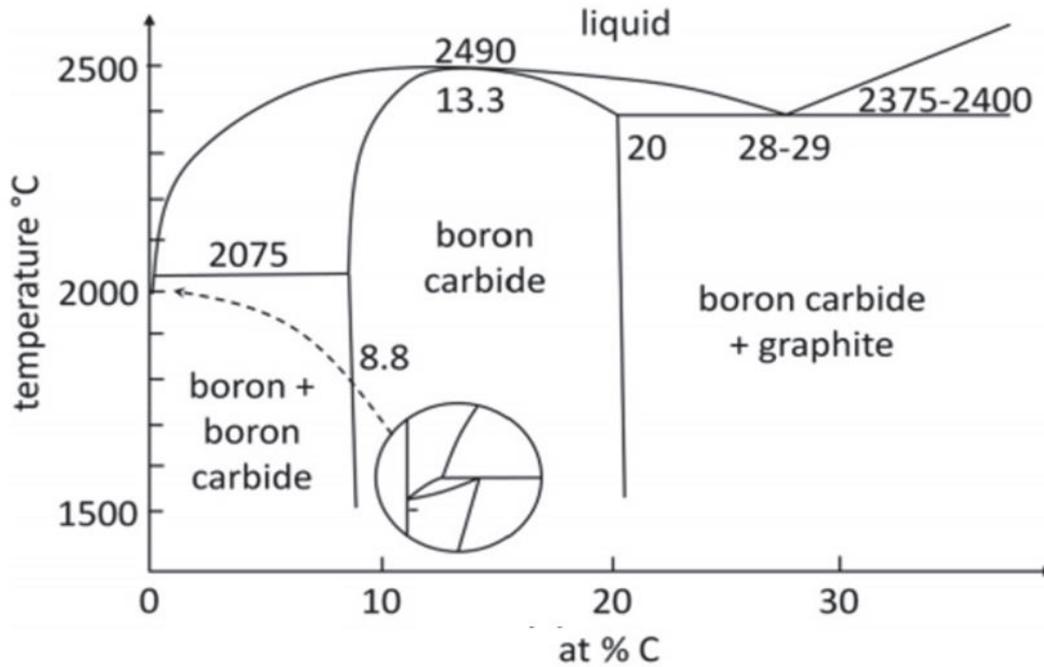


Figure I. 5 : Diagramme de phase bore – carbone [15].

I. 2. 3. Densité théorique

La densité théorique de carbure de bore B_4C est de $2,52 \text{ g/cm}^3$. Elle augmente linéairement avec la teneur en carbone dans la plage d'homogénéité de la solution solide (8,8 % at. < [C] < 20 % at.). La relation décrivant cette augmentation est donnée par la formule suivante [16] :

$$d_{th} = 2,422 + 0,0048 \times ([C]) \quad \text{Eq I. 1}$$

Avec :

d_{th} : densité théorique (%).

[C] : teneur en carbone (% at.).

I. 2. 4. Propriétés physico-chimiques

a) Propriétés mécaniques

- Dureté

Le carbure de bore possède une dureté d'environ 30 GPa [9]. C'est une céramique réfractaire très dure. En effet, seuls le diamant et le nitrure de bore cubique possèdent une dureté supérieure au carbure de bore. A des températures élevées, sa dureté devient même meilleure que celle du diamant [17], [18]. L'augmentation de la teneur en carbone jusqu'à la limite de phase améliore la dureté (par exemple, pour [C] = 10,1 % at., la dureté = 29 GPa, et pour [C] = 19,8 % at., la dureté atteint 38 GPa). Au-dessus de 19,8 % at. de [C] (la limite de phase de B_4C), la dureté diminue à cause de la précipitation du graphite dans B_4C [16].

- **Ténacité**

Avec un facteur de ténacité $K_{IC} = 3 - 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [19], le carbure de bore est un matériau fragile à basse température.

- b) Propriétés thermiques**

Les principales propriétés thermiques sont :

- **Température de fusion du B₄C**

La température de fusion de B₄C est de $2350 \pm 30 \text{ °C}$ [20].

- **Conductivité thermique**

Le carbure de bore a une conductivité thermique moyenne, elle est de l'ordre de 30 W/m.K à température ambiante pour la composition B₄C [21]. La porosité influence fortement la conductivité thermique de carbure de bore : cette conductivité diminue avec l'augmentation de la porosité [22]. Sur le **Figure I. 6**, nous observons que, quel que soit le matériau (dense ou poreux), sa conductivité décroît en fonction de la température. Les matériaux poreux présentent des valeurs de conductivité très faibles car les porosités agissent comme des centres de diffusion des phonons (conduction par phonons) et donc limitent la propagation du flux de chaleur.

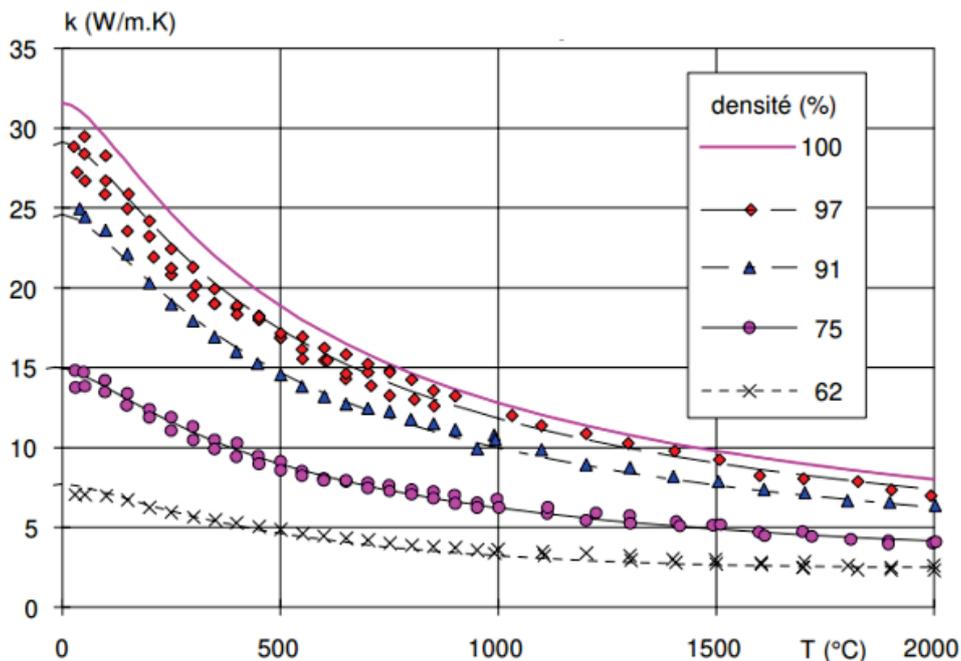


Figure I. 6 : Conductivité thermique de carbure de bore en fonction de la température et de sa densité relative [22].

c) Propriétés chimiques

Le carbure de bore est l'un des composés les plus stables, son enthalpie standard de formation est très faible ($\Delta H =$ de - 38911,2 à - 71546,4 J/mol) [23].

Dans l'air humide, la poudre de B_4C s'oxyde sous forme de B_2O_3 , HBO_3 et H_3BO_3 [24]. La vitesse d'oxydation dépend de la taille des grains de carbure de bore. Plus la taille des grains est petite, plus la vitesse d'oxydation est élevée.

d) Propriétés électriques

Le carbure de bore est un semi-conducteur de type p [24]. La valeur de son gap n'est pas parfaitement connue à cause des variations de sa stœchiométrie. Les premières mesures ont été faites par Lagrenaudie [25] et estiment une bande interdite de 1,64 eV. Des mesures optiques par Werheit *et al.* [26] ont trouvé une valeur de bande interdite de 2,09 eV. Dans le calcul théorique de la structure des bandes, une valeur plus élevée de bande interdite est obtenue, généralement supérieure à 3 eV [27].

e) Propriétés vibrationnelles

Afin de comprendre le comportement structural de carbure de bore, une étude récente [28] a été menée sur les caractéristiques vibrationnelles du matériau. Ici, nous ne nous intéressons qu'aux fréquences de vibrations détectées par diffusion Raman, la spectroscopie Raman étant une des techniques de caractérisation utilisée pour cette étude et qui sera décrite par la suite au chapitre II.

La **Figure I. 7** présente un spectre Raman expérimental retrouvées sur un matériau de carbure de bore vierge superposé à un spectre théorique calculé par DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [28]. Nous observons que le spectre théorique calculé ne se superpose pas parfaitement avec le spectre expérimental mesuré. Cet écart peut être expliqué par le fait que le spectre calculé est obtenu sur un matériau de carbure de bore parfait (sans défaut ponctuel) alors que la structure réelle n'est pas idéale (présence des défauts ponctuels, concentration en carbone ...etc.). Il est donc probable que pour cette raison le spectre expérimental montre des bandes plus larges avec des positions décalées par rapport au spectre théorique. Les massifs de raies autour de 300 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} ne correspondent sans doute pas à des modes de vibrations de premier ordre.

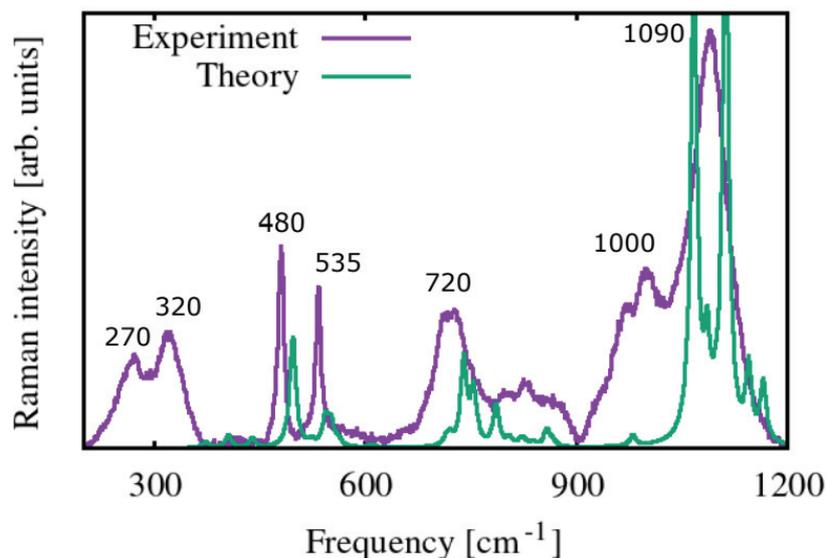


Figure I. 7 : Spectre Raman expérimental de B_4C comparé au spectre Raman théorique [28]. Le spectre expérimental provient d'un échantillon de B_4C à petits grains analysé avec un laser incident de longueur d'onde de 633 nm.

Le spectre Raman expérimental de B_4C possède de nombreux modes de vibration. A l'aide de calculs théoriques, les positions des bandes expérimentales ont été retrouvées. Nous distinguons :

- Deux modes étroits à 480 et 535 cm^{-1} .
- Un premier massif entre 600 et 900 cm^{-1} qui regroupe cinq modes : 720, 740, 770, 810 et 840 cm^{-1} .
- Un second massif entre 900 et 1100 cm^{-1} qui regroupe aussi cinq modes : 948, 964, 1000, 1040 et 1086 cm^{-1} .

La **Figure I. 8** présente un spectre Raman théorique de B_4C calculé par [28] qui permet d'identifier le caractère chaîne/ icosaèdre des bandes. Nous observons par exemple pour le doublet de basse fréquence (480/535 cm^{-1}), que la bande autour de 480 cm^{-1} montre un caractère moins icosaédrique que la bande à 535 cm^{-1} . Cependant, cette bande ne peut pas être identifiée comme un mode de chaîne. Nous observons aussi pour les principales bandes du second massif que la bande à 1050 cm^{-1} à un caractère icosaédrique, alors que la bande vers 1090 cm^{-1} présente un caractère plus chaîne.

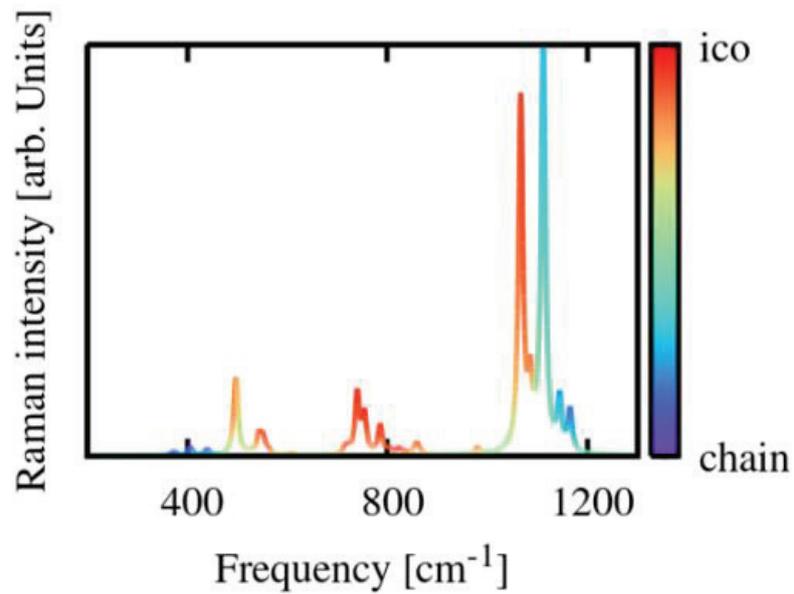


Figure I. 8 : Spectre Raman théorique de B₄C. La ligne de couleur indique le caractère chaîne/icososaèdre de chaque bande [28].

En conclusion, dans cette première partie, nous nous sommes intéressés d'abord au contexte initial de l'étude, les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. Ensuite, une étude bibliographique du carbure de bore (B₄C) a été abordée. Ce matériau est utilisé pour constituer l'absorbant neutronique aussi bien des réacteurs REP (Réacteur à Eau Pressurisée) actuels et futurs que des réacteurs de nouvelle génération (RNR-Na en particulier). Donc, il apparaît important de comprendre son comportement sous irradiation neutronique en réacteur afin d'évaluer au mieux la durée de vie des éléments absorbants.

I. 3. CARBURE DE BORE SOUS IRRADIATION, ROLE DES ELEMENTS LEGERS

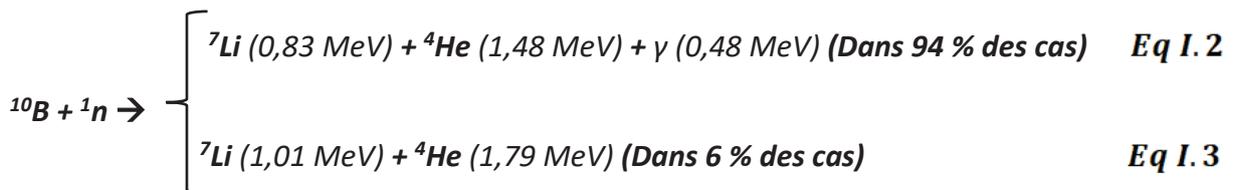
Le carbure de bore est utilisé comme absorbant neutronique pour le pilotage des réacteurs nucléaires dans la plupart des types des réacteurs [29]. C'est un matériau qui, de par ses propriétés d'absorption neutronique, permet de contrôler la réactivité des réacteurs nucléaires. Il est donc important de connaître son comportement sous irradiation en réacteur, et ici particulièrement en réacteurs à neutrons rapides.

Son utilisation en tant qu'absorbant neutronique est permise par la section efficace élevée d'absorption neutronique de l'isotope 10 du bore, présent en quantité importante dans le matériau (le bore naturel en contient environ 19,8 %at). Les atomes de ^{10}B capturent des neutrons, ces réactions d'absorption neutronique produisent des éléments légers, lithium (^7Li), hélium (^4He) et dans une faible mesure tritium (^3H). Dans les réacteurs à neutrons rapides, le B_4C subit deux types d'endommagement, avec d'une part la diffusion élastique des neutrons rapides qui déplacent un grand nombre d'atomes et d'autre part les réactions d'absorptions neutroniques qui modifient la composition et libèrent une énergie importante.

Dans une première partie, nous allons d'abord synthétiser les aspects déjà publiés dans la littérature sur le comportement du matériau en réacteur. Ensuite, dans une deuxième partie, nous nous intéresserons au comportement du lithium dans le carbure de bore qui fait l'objet de notre étude.

I. 3. 1. Réactions d'absorption neutronique

L'intérêt nucléaire du carbure de bore est essentiellement lié à la capture des neutrons suivant les réactions de fission principales suivantes :



Cette réaction a deux conséquences principales [30] :

- Production d'hélium et de lithium en grande quantité (jusqu'à 10^{22} / cm^3 par an, soit une concentration de l'ordre de 10 %).
- Dégagement d'une grande quantité d'énergie, d'abord entraînant un grand nombre de déplacements atomiques, puis conduisant à des gradients thermiques importants dans les pastilles de carbure de bore irradiées en RNR (jusqu'à 500 °C/cm).

Une autre réaction (Eq I. 4) se produit également en réacteur. Cette réaction d'absorption secondaire est minoritaire car elle n'a lieu que pour des neutrons d'énergies supérieures à 1 MeV (Figure I. 9) [19].



Eq I. 4

Cette réaction est à l'origine de la formation du tritium (^3H) radioactif (sa période est de 12,43 ans) dans le B_4C , dans de plus petites quantités que l'hélium (environ 1 pour 1000 en RNR). Le tritium représente la source principale de la radiotoxicité du bore irradié en réacteur.

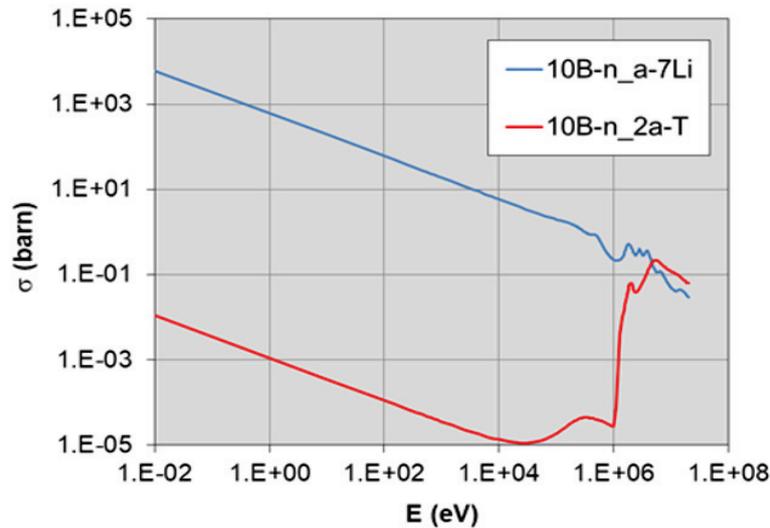


Figure I. 9 : Section efficace d'absorption neutronique du ^{10}B d'après ENDF (Evaluated Nuclear Data File) [31].

La réaction d'absorption neutronique $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ induit plusieurs phénomènes, conduisant à la dégradation du matériau (B_4C) : gonflement [32], fissuration [33], [34] et abaissement de la conductivité thermique [35], [36]. Le gonflement du matériau est dû à l'accumulation de l'hélium sous forme de bulles lenticulaires à très haute pression (> 5 GPa) [37], [38]. Ces dernières induisent des contraintes internes très élevées, qui conduisent également à la microfissuration du matériau (pour une consommation de ^{10}B de $10^{22}/\text{cm}^3$, $380\ \text{cm}^3$ d'hélium TPN -température et pression normales, température = $20\ ^\circ\text{C}$, pression = 1 bar sont produits dans $1\ \text{cm}^3$ de B_4C). Or, comme le taux de rétention de l'hélium est élevé (voir ci-dessous), le matériau B_4C se dégrade fortement sous irradiation neutronique.

La faible valeur de la conductivité thermique de B_4C , qui diminue encore sous irradiation, associée à la forte énergie dégagée par les absorptions neutroniques, induit l'apparition de gradients de température très élevés dans les pastilles : ceci est l'une des raisons de la fracturation initiale du matériau en réacteur rapide. L'étude de Maruyama *et al.* [39] a porté sur des pastilles de B_4C à petits grains ($< 5\ \mu\text{m}$) de densité élevée irradiées dans le réacteur japonais JOYO (RNR-Na) entre 500 et $900\ ^\circ\text{C}$ à des densités de capture élevées (jusqu'à $230 \times 10^{20}/\text{cm}^3$). Les résultats des mesures de conductivité thermique obtenus sont rassemblés sur la Figure I. 10. La conductivité thermique diminue avec l'augmentation du taux de capture. De plus, les courbes montrent une modification de leur forme, de

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

hyperboliques à quasiment plates. Ceci implique un changement du comportement du matériau qui apparaît très désordonné.

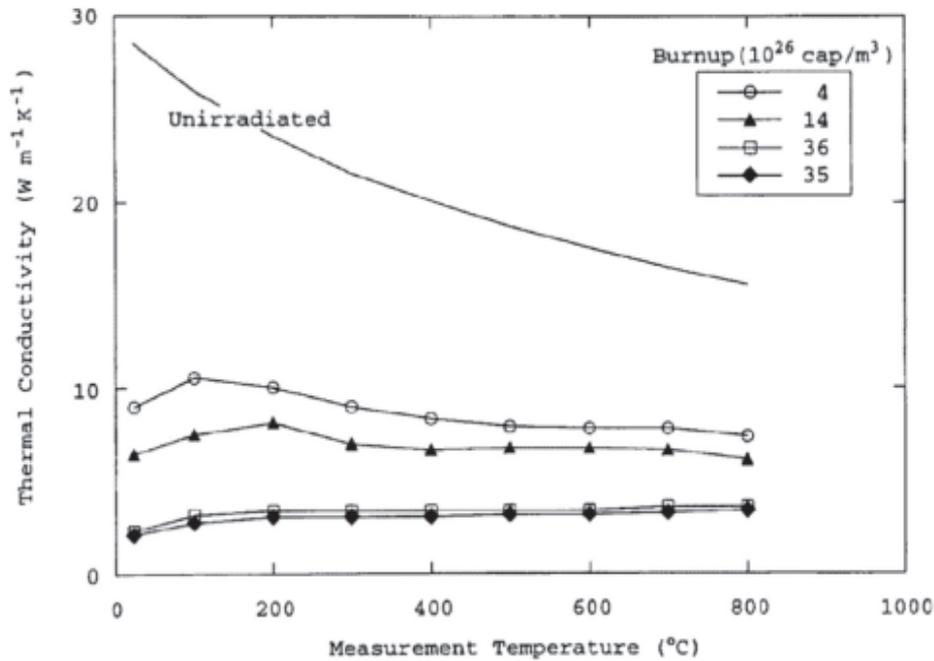


Figure I. 10 : Conductivité thermique du carbure de bore irradié dans le réacteur JOYO en fonction du burnup de ¹⁰B [39]. (Burnup : fraction de combustible nucléaire consommée dans un réacteur pour produire de l'énergie).

Gosset *et al.* [40] ont montré que, suite à des recuits post-irradiation réalisés sur des échantillons irradiés à des densités de captures entre 12×10^{20} et 85×10^{20} /cm³, une restauration partielle de la conductivité thermique par rapport au matériau non irradié grâce à la guérison des défauts suite à des recuits thermiques se produit. Cette restauration peut atteindre jusqu'à 75 % pour un recuit sous vide à 1850 °C pendant 30 minutes, la différence étant attribuée aux bulles d'hélium, assimilables à de la porosité, qui restent (en partie) piégées dans le matériau à ces températures (Figure I. 11).

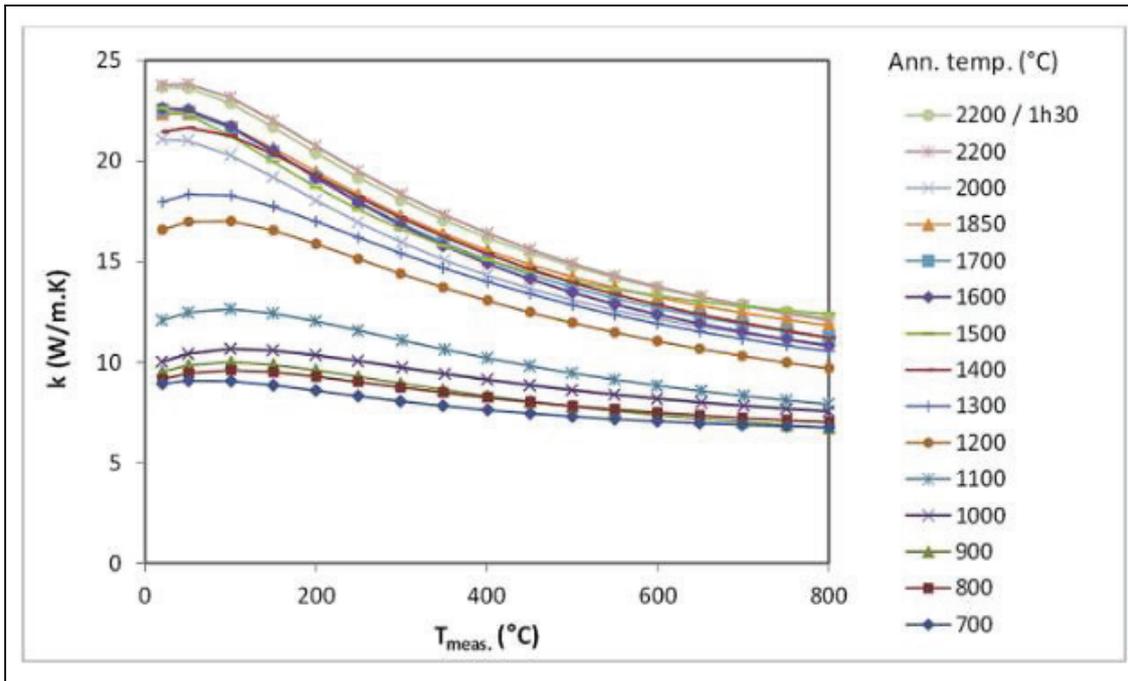


Figure I. 11 : Restauration de la conductivité thermique du B_4C irradié dans le réacteur Phénix en fonction de la température et des recuits de 30 minutes à températures croissantes [40]. Durée 70 jepp (jours équivalents à pleine puissance), densité de captures $25 \times 10^{20} / cm^3$.

I. 3. 2. Endommagement neutronique du B_4C

Dans le carbure de bore irradié en réacteur rapide, la diffusion des neutrons et le ralentissement des produits de capture (He et Li) entraînent des transferts d'énergie aux atomes de bore et de carbone qui peuvent atteindre le MeV.

Gosset et al. [40] ont évalué les dommages créés dans un carbure de bore irradié par des neutrons rapides (spectre neutronique du réacteur Phénix) et estimé un équivalent de 305 déplacements d'atomes dans le matériau pour chaque atome d'hélium (et de lithium) créé, diffusion des neutrons rapides et ralentissement des produits de réaction d'absorption cumulés. Même si le carbure de bore s'endommage sous irradiation neutronique, il est connu pour sa bonne résistance sous irradiation [41]. Cette résistance est due à la présence des structures icosaédriques stables et compactes avec des liaisons covalentes fortes. L'amorphisation de ce matériau en réacteur (température > 500 °C) n'a jamais été remarquée en réacteur à neutrons rapides, même pour des taux de dommage importants (jusqu'à plusieurs dizaines de déplacements par atome du matériau en moyenne, déplacements dénommés « dpa »). Sur la **Figure I. 12**, un résultat complémentaire est reporté. Siméone *et al.* [42] ont étudié les sections efficaces de déplacements induits par la réaction de capture neutronique $^{10}B(n, \alpha)^7Li$, ainsi que par les collisions élastiques entre les neutrons incidents et les atomes du matériau. Pour les faibles énergies neutroniques (< 100 eV), tous les défauts sont créés par le ralentissement des produits de la réaction

d'absorption neutronique $^{10}\text{B} (n, \alpha)^7\text{Li}$. L'effet des collisions élastiques ne joue un rôle significatif que pour des énergies de neutrons plus importantes ($> 1 \text{ keV}$).

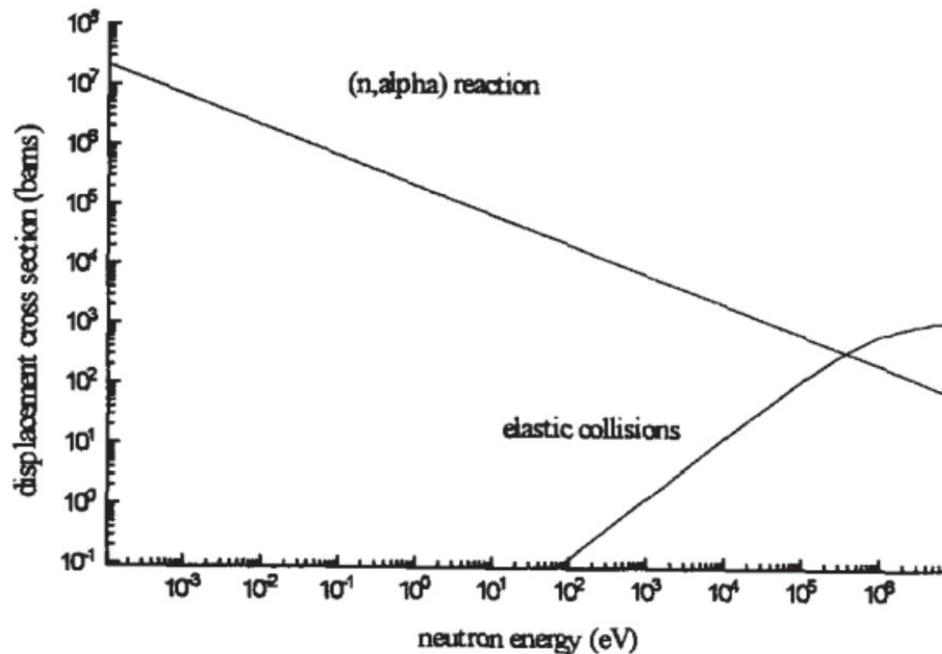


Figure I. 12 : Sections efficaces de déplacement dans le carbure de bore en fonction de l'énergie des neutrons [42].

I. 3. 3. Comportement des éléments légers produits dans le B_4C

La création de chaque atome de lithium, de tritium ou d'hélium s'accompagne de la production des défauts induits par la transmutation (modification chimique, interactions électroniques ou balistiques avec la matrice). Dans cette partie, nous aborderons d'abord la problématique de l'hélium et du tritium mais de manière non exhaustive. Suivra une synthèse bibliographique approfondie sur le comportement du lithium.

I. 3. 3. 1. Comportement de l'hélium dans le carbure de bore

Pendant l'irradiation neutronique de carbure de bore en réacteur, une grande quantité d'hélium est générée dans le matériau. Les résultats de la littérature montrent que la majeure partie de l'hélium issu de la capture neutronique du bore 10 reste dans le matériau. Il s'agglomère sous forme de bulles aplaties hautement pressurisées, ce qui induit un gonflement anisotrope et une fissuration du matériau.

- Irradiations en réacteur

Pour des basses températures ($< 800 \text{ }^\circ\text{C}$), Hollenberg *et al.* [43] ont irradié des échantillons de carbure de bore d'une densité qui varie de 92 à 99 % de la densité théorique. Ces échantillons ont été obtenus par frittage sous charge à haute température et sous vide. La taille des grains varie de 3 à 30 μm . Ces échantillons ont été ensuite irradiés dans le réacteur

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

EBR-II (Experimental Breeder Reactor II) sous un flux de neutrons de haute énergie (80 % des neutrons ont des énergies supérieures à 0,1 MeV) avec une densité de capture qui varie de 6×10^{20} à 82×10^{20} captures/cm³. Lors de recuits au-dessus de 500 °C (allant jusqu'à 800 °C), des bulles apparaissent dans les grains, toutes plates et parallèles entre elles (plans (111) du rhomboèdre). D'autres auteurs ont également observé des bulles dans les plans (100) et (110), correspondant aux faces du rhomboèdre [33], [34]. Ces bulles sont présentées sur la **Figure I. 13**.

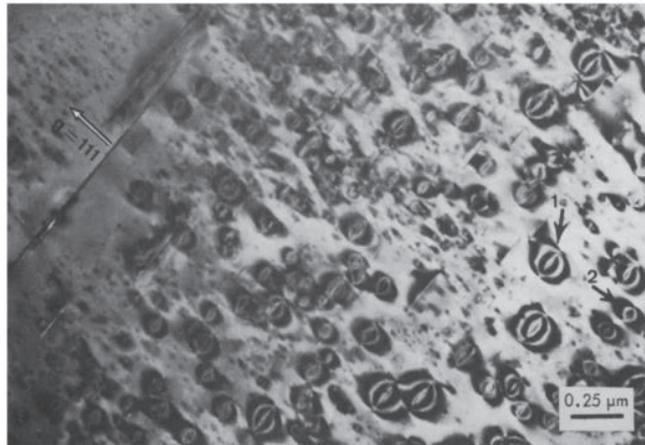


Figure I. 13 : Micrographie MET de B₄C irradié en réacteur rapide, densité de capture : $6,3 \times 10^{20}$ captures/cm³ à 800 °C (la direction (111) donnée correspond au grain de droite) [44].

Pour des températures moyennes de 800 à 1200 °C, les petites bulles n'apparaissent plus [45]. Les bulles observées sont plus grosses (près de 100 nm) par rapport à celles observées à des températures plus basses [46]. Le comportement des bulles d'hélium à très haute température (> 1200 °C) est complètement différent de ce qui est observé dans les deux cas précédents (basse et moyenne température). Pour des températures plus élevées, Tarasikov [46] a trouvé que la pression des bulles d'hélium dans du B₄C irradié et recuit à 1600 °C est de l'ordre de 0,3 GPa au lieu de 16 GPa obtenu à 1000 °C. Les bulles sont plus grosses et moins nombreuses (il n'y a pas de petites bulles).

- **Irradiations par faisceaux d'ions**

Les informations suivantes proviennent principalement de la thèse de Vianney Motte [47] [48]. Cette étude récente a étudié le comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore (B₄C). Pour ce faire, des échantillons de carbure de bore denses (99 % de la densité théorique) de différentes granulométries ont été obtenus par deux procédés de frittage : frittage à chaud sous charge uniaxiale et frittage flash SPS. Ensuite pour simuler le comportement de l'hélium en réacteur, des implantations d'hélium à différentes concentrations et températures ont été réalisées. Cela permet de maîtriser les paramètres influant sur le comportement de l'hélium (température, concentration, densité des défauts, etc.). Pour étudier l'effet de la présence du dommage balistique sur le comportement de

l'hélium, ils ont superposé aux implantations de l'hélium, des implantations d'ions Au, cela permet d'ajouter un fort dommage balistique. Enfin, pour activer la diffusion, ces échantillons ont subi un traitement thermique. Les observations MET de B₄C implanté en He à température ambiante, avec une énergie de 500 keV et une fluence de 8×10^{15} at/cm², puis recuit à 1100 °C pendant 1 h ont montré que l'hélium se présente sous forme de bulles dans la zone implantée (plus précisément, à l'intersection entre la zone implantée et la zone endommagée par le ralentissement final des ions He), ainsi que dans les joints de grains (Figure I. 14).

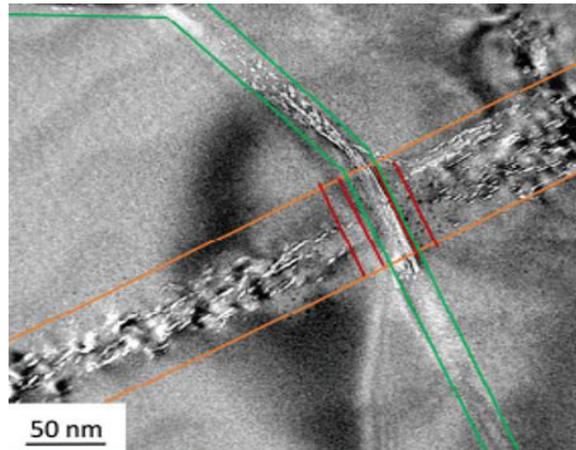


Figure I. 14: Micrographie MET de B₄C implanté en hélium à 500 keV 8×10^{15} at/cm² à température ambiante puis recuit 1100 °C pendant 1 h. La zone implantée est délimitée par deux traits oranges, les joints de grains sont délimités par des traits verts [47], les bandes délimitées par les traits rouges contiennent peu de bulles.

Les résultats obtenus en MET par V. Motte ont montré que l'hélium était visible sous forme de bulles dans deux zones : dans la zone implantée, et dans les joints de grains. Le comportement de l'hélium dans la zone implantée dépend de différents paramètres :

- **La fluence de l'hélium implantée :** la concentration de l'hélium joue un rôle important sur son comportement, plus elle est élevée, plus la germination des amas d'hélium est aisée. Après un recuit à haute température, les bulles ont été observées même à faible concentration.
- **La température d'implantation :** plus la température d'implantation est élevée, plus la température de germination des amas est élevée. Les bulles apparaissent quelle que soit la température d'implantation mais leur densité diminue à très haute température.
- **L'endommagement du matériau de B₄C :** la germination des amas d'hélium dépend notamment de l'endommagement du matériau. Suite à une double implantation avec des ions or et hélium à température ambiante, des petites bulles rondes de 1 à 5 nm d'hélium en forte concentration ont été observées et ce jusqu'à des températures très élevées. Donc les germes créés restent stables.

Dans les joints de grains, le comportement de l'hélium est indépendant de la température d'implantation, de la concentration implantée et de l'endommagement du matériau. Il a été observé que l'hélium diffusant depuis la bande implantée est piégé aux joints de grains. Les bulles d'hélium apparaissent dans les seuls joints de grains en vue directe de la zone implantée, ce dès les faibles températures de recuit et faibles fluences, quelles que soient les conditions d'implantations (concentration d'He d'implantation, température d'implantation et endommagement du matériau). Les joints de grains constituent des pièges pour l'hélium jusqu'à haute température dans lesquels il coalesce sous forme de bulles aplaties parallèles aux joints de grain.

Des profils d'hélium ont été obtenus par NRA grâce à la réaction ${}^3\text{He} (d, p){}^4\text{He}$ dans des échantillons de B_4C à gros grains implantés à forte fluence ($1,4 \times 10^{16}$ at/cm²) en ${}^3\text{He}$ à une énergie de 1200 keV et à température ambiante, puis recuit à 800 °C. Ils ont mis en évidence l'existence de deux composantes : une fraction mobile correspondant à de l'hélium qui a diffusé, et une fraction piégée correspondant à de l'hélium bloqué dans la zone implantée, ce qui corrobore bien les observations au microscope.

I. 3. 3. 2. Comportement du tritium dans le carbure de bore

Le tritium (${}^3\text{H}$) est l'un des isotopes de l'hydrogène. Il s'agit d'un élément très volatil et radioactif. Il représente la source principale de la radiotoxicité du carbure de bore irradié en réacteur. Pour des raisons de sûreté, il est donc nécessaire de connaître son comportement (taux de production et relâchement) dans le carbure de bore afin de minimiser les conséquences de sa formation en réacteur et lors du traitement/entreposage/stockage des objets irradiés.

- **Rétention et relâchement du ${}^3\text{H}$ dans B_4C**

La plupart des auteurs [49] [50] [51] [52] ont étudié la rétention et le relâchement du tritium généré dans des échantillons de carbure de bore irradiés en réacteur dans une gamme de température de 400 à 1100 °C. Deux groupes de paramètres principaux sont à considérer : les paramètres de l'irradiation (densité de capture neutronique, dommage associé, spectre neutronique, température) et les conditions des traitements thermiques (durée et température).

L'augmentation de la densité de capture neutronique contrôle l'augmentation du nombre de défauts. Plus la densité de capture est élevée, plus le matériau sera endommagé. Donomae *et al.* [52] ont étudié l'effet de la densité de capture sur la quantité de tritium retenue dans des échantillons de carbure de bore irradiés dans le réacteur japonais JOYO. Les résultats sont montrés en **Figure I. 15**.

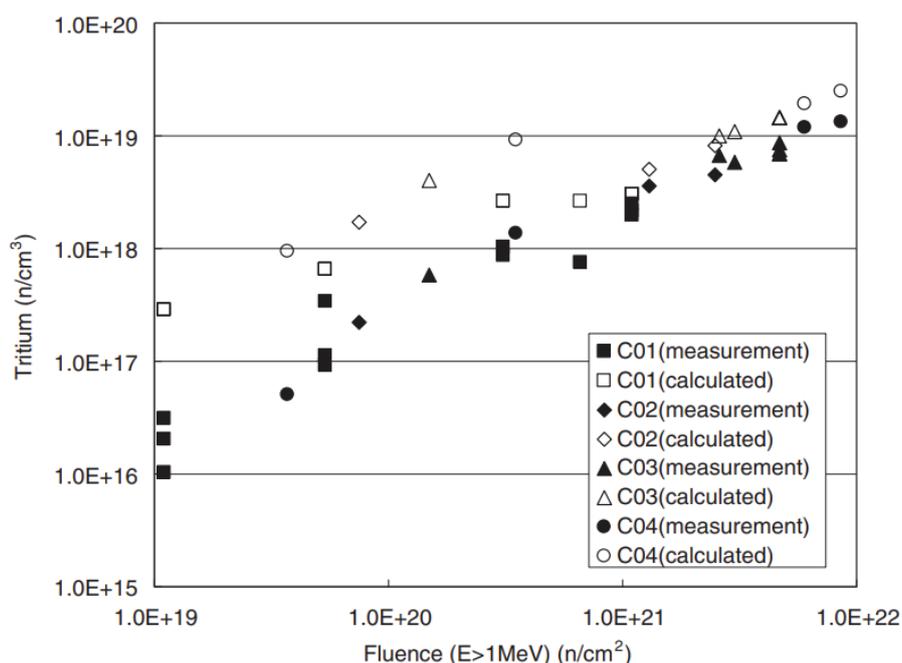


Figure I. 15 : Quantité de tritium retenue dans des échantillons de B_4C irradiés dans le réacteur JOYO en fonction de la fluence neutronique rapide. C01, C02, C03 et C04 correspondent à des pastilles provenant de différentes barres absorbantes. D'après [52].

La densité de capture neutronique a un effet important sur la rétention et le relâchement du 3H à partir de B_4C irradié en réacteur. L'augmentation de la densité de capture implique une augmentation de nombre de défauts créés. Ces défauts jouent un rôle de piège pour le tritium formé conduisant à une diminution de son relâchement dans le matériau.

Pour caractériser le rôle de la température sur le relâchement du tritium, Schnarr *et al.* [53] ont étudié la libération du 3H dans des disques de B_4C (diamètre = 12 mm, épaisseur = 0,5 mm) qui avaient une densité comprise entre 70 et 95 % de la densité théorique (2,52 g/cm³). Ces échantillons ont été irradiés dans le réacteur FRJ-II (Forschungs reaktor Karlsruhe II : réacteur de recherche implanté en Allemagne) avec un flux neutronique de 10^{14} n/cm²/s. On notera que c'est un réacteur refroidi et modéré à l'eau lourde, la contribution rapide au spectre est donc bien plus faible qu'en RNR. La **Figure I. 16** présente la fraction de rétention du tritium d'un échantillon de carbure de bore irradié en fonction de la température (de 500 à 900 °C) et du temps de recuit. Il a été remarqué que, pour des recuits à 900 °C de moins de 5 h, plus de la moitié du tritium est relâchée. Enfin, après 70 h de recuit à cette température (900 °C), les auteurs considèrent que la totalité du tritium est relâchée, même si les graphiques ne montrent pas une fraction égale à 1.

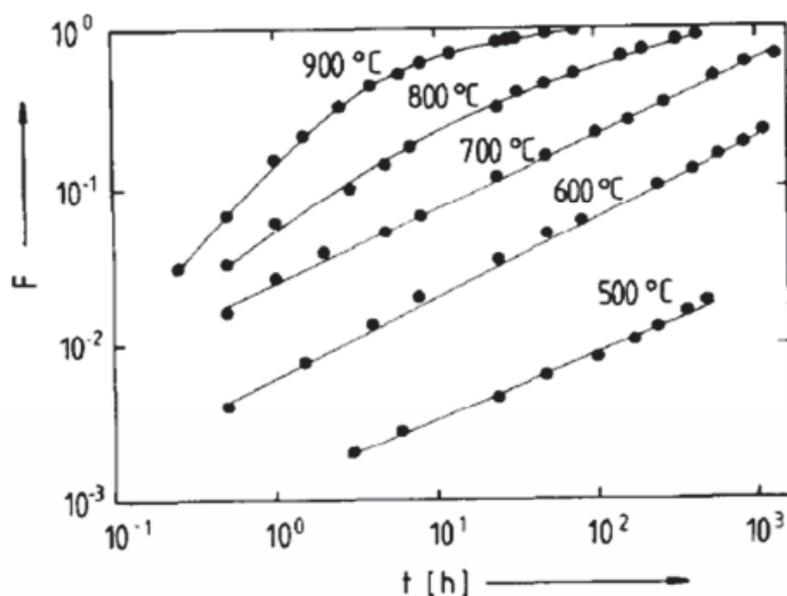


Figure I. 16 : Quantité de tritium libérée lors d'une rampe de température à partir d'un échantillon de carbure de bore irradié dans le réacteur FRJ-II [53].

- Mécanismes de diffusion du ^3H dans B_4C

Schnarr *et al.* [53], [54] ont essayé de déterminer un coefficient de diffusion du ^3H dans le B_4C dans une gamme de température de 400 à 800 °C. Le tritium a été introduit de manière uniforme par irradiation avec des tritons à haute énergie produits en bombardant une cible de Cu avec des particules alpha de 104 MeV dans des matériaux frittés (diamètre = 12 mm, épaisseur = 0,5 mm) avec des densités de 70 – 90 % de la densité théorique. La fraction de tritium libérée sous forme de HT et HTO en fonction du temps est mesurée séparément dans deux dispositifs différents. Le HTO libéré a été absorbé dans l'eau dans le premier dispositif, et le HT a été oxydé par CuO et absorbé dans le deuxième dispositif. L'activité du ^3H dans l'eau a été mesurée par comptage à scintillation liquide. Les mesures obtenues ont été interprétées en utilisant le modèle de libération « diffusion hors d'une sphère » avec l'hypothèse que les particules de la poudre sont des sphères idéales avec un rayon uniforme. Une énergie d'activation de **0,98 eV** a été déterminée. Ensuite, ces auteurs ont abordé le problème de rétention du ^3H dans le B_4C irradié. Ils ont obtenu une diminution de coefficient de diffusion de trois ordres de grandeur en fonction de l'augmentation de la densité de capture neutronique [54]. Cette diminution est due à la diminution de la mobilité du tritium dans le carbure de bore à cause des défauts créés par l'irradiation. Pour une dose de neutrons de $3,5 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$ (^{10}B burnup = 0,18 % at.), ils ont trouvé une énergie d'activation de **2,17 eV** ce qui est beaucoup plus élevé que dans le cas où le matériau est irradié à plus faible dose (**0,90 eV** pour 10^{16} n/cm^2).

Elleman *et al.* [55] ont étudié la diffusion du ^3H dans le B_4C irradié en réacteur. Des échantillons de B_4C ont été implantés en tritium issu de la réaction $^6\text{Li} (n, ^4\text{He})^3\text{H}$ puis recuits et le tritium relâché analysé. L'énergie d'activation déduite est de **0,73 eV**. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Schnarr *et al.* dans le cas d'un matériau peu irradié.

Suhaimi *et al.* [56] ont étudié des échantillons de carbure de bore irradiés par des neutrons ayant une énergie moyenne de 6,5 MeV et avec dose de 10^{14} n/cm². L'énergie d'activation de la diffusion du tritium dans l'échantillon de carbure de bore rapportée est de **2,03 eV**, cette fois compatible avec la valeur déterminée par Schnarr pour un matériau endommagé.

D'autres études ont porté sur la diffusion du tritium dans le carbure de bore. Par exemple Braganza *et al.* [57] ont calculé l'énergie d'activation de la désorption de deutérium dans le carbure de bore non irradié via la spectrométrie de désorption. Ils ont obtenu des valeurs d'énergie élevées (> 2 eV).

I. 3. 3. 3. Comportement du lithium dans le carbure de bore

Beaucoup d'études ont été menées sur les produits de capture neutronique hélium et tritium, mais le comportement du lithium n'a été que très peu traité. Pourtant la réaction $^{10}\text{B} (n, \alpha)^7\text{Li}$ génère autant d'atomes de lithium que d'hélium. Nous allons détailler les résultats disponibles dans la littérature.

a) Etude de la diffusion du Li dans B₄C

Jusqu'à présent, très peu de résultats sont disponibles concernant le comportement des atomes de lithium produits par la réaction $^{10}\text{B} (n, \alpha)^7\text{Li}$ dans le B₄C irradié, tels que les mécanismes de diffusion. Dans la littérature, seules les études de Simeone *et al.* [58] et Deschanel *et al.* [59], en 1999 et celle de Kervalishvili *et al.* [60] en 1984 ont abordé l'étude des mécanismes de diffusion du Li dans le B₄C.

- Etude de la diffusion au moyen de la microsonde nucléaire

Les résultats les plus récents sur la diffusion du Li dans le B₄C ont été obtenus par Simeone *et al.* [58] et Deschanel *et al.* [59] à l'aide de la microsonde nucléaire. Le but de ce travail est de mesurer le coefficient de diffusion du lithium dans un carbure de bore de haute densité irradié en réacteur. Des pastilles de carbure de bore (diamètre = 6,6 mm, hauteur = 11 mm) d'une densité de 2,4 g/cm³ (96 % de la densité théorique) ont été obtenues par frittage sous charge à haute température et sous vide. La taille des grains est inférieure à 10 μm. Ces échantillons ont été irradiés dans le réacteur Phénix pendant deux mois à une température d'environ 500 °C conduisant à une densité de captures de 25×10^{20} atome/cm³. Après l'irradiation, les pastilles irradiées ont été découpées en tranches d'environ 1 mm d'épaisseur. Afin d'estimer le coefficient de diffusion du Li dans B₄C, les pastilles ont été recuites sous vide (1 Pa) pour des températures comprises entre 350 et 850 °C. Les pastilles recuites ont ensuite été découpées selon leur diamètre pour analyser le profil de concentration du lithium sur la tranche de l'échantillon en mettant en œuvre la réaction nucléaire $^7\text{Li} (p, p'\gamma)^7\text{Li}$ ($E_\gamma = 478$ keV). Les échantillons sont irradiés par un faisceau de protons produit par une source de haute fréquence et accéléré par un accélérateur de type Van de Graaff. La taille du faisceau incident est de 15×15 μm². Un balayage selon l'épaisseur

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

des demi-disques permet d'obtenir le profil de lithium ; on en déduit également la quantité intégrale de Li présente dans l'échantillon.

L'équation de diffusion des atomes de Li en fonction de la température est donnée par l'équation classique de la diffusion :

$$D_{Li}(T) \frac{\partial^2 c}{\partial^2 X} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Eq I. 5}$$

Avec :

c : la concentration atomique de Li.

D_{Li} : coefficient de diffusion de Li.

Les conditions aux limites de l'Eq I. 5 sont écrites comme suit :

$$\left[\begin{array}{l} c(0, X) = c_0 \\ c(t, \frac{\text{épaisseur}}{2}) = 0 \\ c(t, -\frac{\text{épaisseur}}{2}) = 0 \end{array} \right.$$

Plutôt que de considérer les profils eux-mêmes, très bruités, les auteurs ont utilisé la quantité de lithium intégrale dans les profils. De ce fait le profil de lithium dans l'épaisseur des demi-disques en fonction du temps et de la température de recuit est donné par l'équation suivante :

$$\frac{N(Li,t)}{N(Li,t=0)} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{8}{(2p+1)^2 \pi^2} \exp\left(- (2p+1)^2 \pi^2 \frac{D_{Li}(T)t}{4e}\right) \quad \text{Eq I. 6}$$

Les résultats obtenus permettent d'obtenir le diagramme d'Arrhenius présenté sur la **Figure I. 17**.

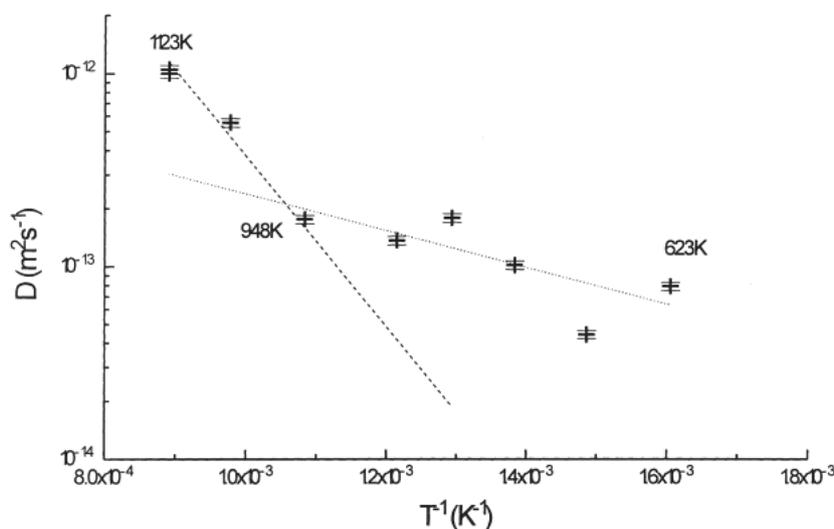


Figure I. 17 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du lithium dans le carbure de bore irradié, d'après [58] [59].

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

Les auteurs ont proposé de l'interpréter en ajustant les données avec deux droites d'Arrhenius qui traduisent deux mécanismes de diffusion. Le premier mécanisme (température < 675 °C) correspond à une diffusion rapide à travers les grains et le deuxième mécanisme (température > 675 °C) traduit une diffusion dans les joints de grains. Le **Tableau I. 2** présente les paramètres de diffusion extraits à partir du digramme d'Arrhenius :

Tableau I. 2 : Valeurs des constantes de diffusion du lithium dans le carbure de bore irradié pour les deux régimes, d'après [58] [59].

Gamme de température (°C)	D_0 (m ² /s)	E_a (eV)
< 675	$2,16 \times 10^{-12}$	0,19
> 675	$1,01 \times 10^{-8}$	0,88

- **Etude de la diffusion du Li dans B₄C par imprégnation**

Par ailleurs, Kervalishvili *et al.* [60] ont étudié la diffusion du lithium dans des échantillons de carbure de bore obtenus par frittage sous charge et sous vide (10^{-2} Pa) à haute température. Afin d'estimer la diffusion du lithium dans les échantillons de carbure de bore, une couche mince de Li a été déposée sur du B₄C (densité = 2,35 g/cm³, 94 % de la densité théorique). Les auteurs ont ainsi formé un couple de diffusion Li-B₄C, puis un traitement thermique à 150 °C pendant 24 h a été effectué pour que le Li diffuse dans le matériau. Ils ont ensuite effectué plusieurs recuits (de 5 h entre 150 °C et 1100 °C) sur ces échantillons. Le résultat de cette étude présente aussi deux régimes de diffusion (**Figure I. 18**) comme les résultats obtenus par [58] [59] mais avec une transition vers 550 °C au lieu de 675 °C.

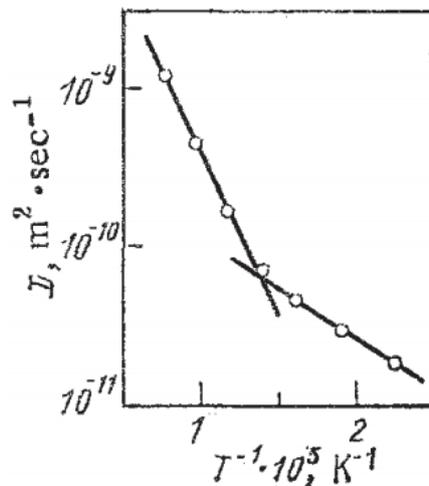


Figure I. 18 : Coefficient de diffusion (D) du lithium dans B₄C en fonction de la température [60].

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

Le résultat de cette étude met aussi en évidence deux régimes de diffusion du Li attribués respectivement à une diffusion dans les grains et aux joints de grains. Le **Tableau I. 3** présente les résultats de la diffusion obtenus.

Tableau I. 3 : Résultats de l'étude de la diffusion obtenus par [60].

Gamme de température (°C)	D_0 (m ² /s)	E_a (eV)
350 – 550	5×10^{-10}	0,13
550 – 1100	3×10^{-8}	0,37

- **Comparaison des études [58], [59] et [60]**

La **Figure I. 19** représente le diagramme d'Arrhenius de la diffusion du lithium dans le carbure de bore pour les deux études présentées. Les points correspondent aux résultats expérimentaux et les droites sont les ajustements. Pour l'étude de Kervalishvili *et al.*, il s'agit d'une étude hors irradiation. Le lithium est introduit en déposant une couche mince sur B₄C, puis en le faisant diffuser à l'aide des traitements thermiques. Les données expérimentales disponibles n'indiquent ni la taille des grains ni la concentration en Li. Cependant, les auteurs indiquent la présence de défauts structurels et d'impuretés dans leurs échantillons, ce qui favorise la pénétration du lithium et/ou des ségrégations le long des limites de ces défauts. Les échantillons ont également une densité assez faible (< 94 % de la densité théorique) qui indique la présence de porosités, partiellement ouvertes, qui pourraient également favoriser la diffusion du Li. Simeone *et al.* et Deschanel *et al.* ont utilisé des échantillons cylindriques de B₄C dense. Ces échantillons ont été irradiés en température (500 – 700 °C) dans le réacteur à neutrons rapides Phénix, donc le lithium produit est issu des réactions d'absorption neutronique (n,α) et est présent de façon homogène dans tout le matériau. Ainsi, le lithium est amené à diffuser dans un matériau fortement endommagé, fissuré probablement avec la présence d'impuretés (bulles d'He en particulier). Il est donc difficile de comparer les deux études disponibles dans la littérature car elles sont complètement différentes.

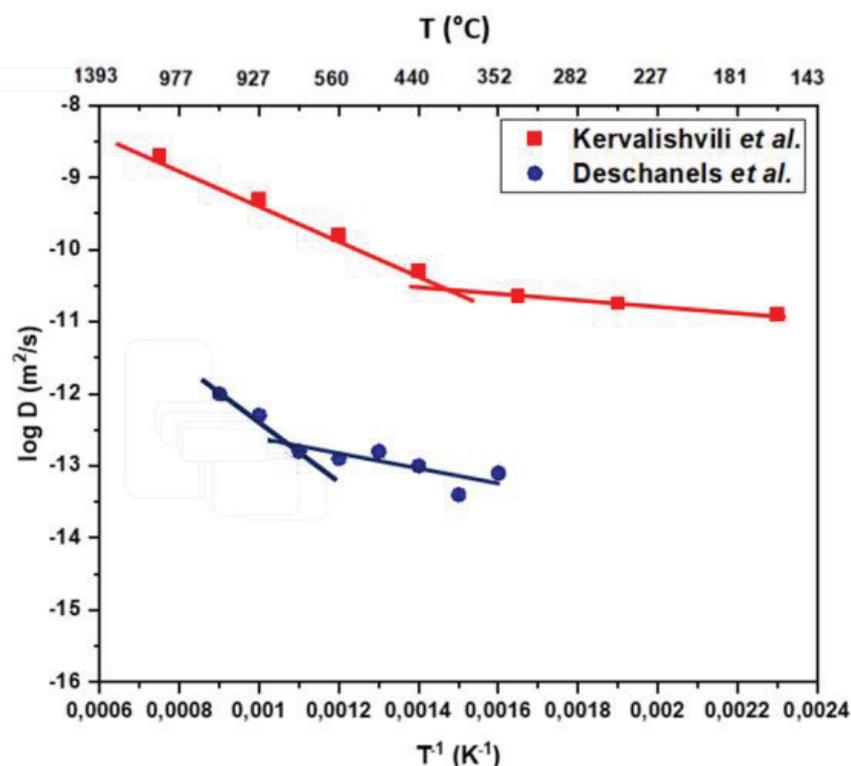


Figure I. 19 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du lithium dans le carbure de bore pour les deux études [58] [59] et [60].

b) Etude de la rétention et du relâchement du Li dans B_4C

A l'aide de la microsonde nucléaire, D. Simeone *et al.* [58] ont étudié la perte du lithium dans des échantillons de carbure décrits dans la section (a) précédente pour l'étude de la diffusion. Ils ont montré qu'il existe une perte du lithium (environ 25 %) produit par la réaction d'absorption neutronique en périphérie des pastilles. Ce résultat est en bon accord avec des résultats antérieurs [61] qui indiquent que moins de 20 % du lithium produit par la réaction $^{10}\text{B}(n, \alpha) ^7\text{Li}$ migre vers l'extérieur des pastilles (Figure I. 20).

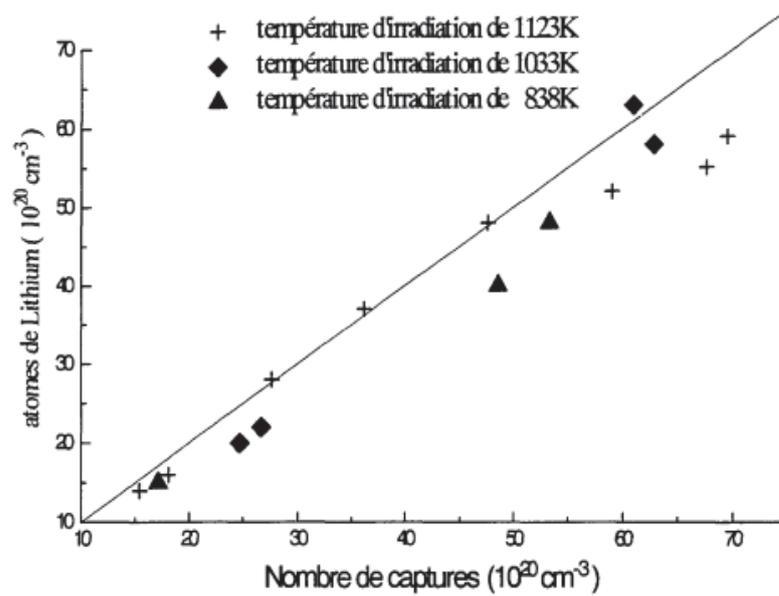


Figure I. 20 : Concentration en lithium dans des pastilles de B_4C irradié en RNR en fonction de la densité de captures et de la température d'irradiation [61]. Ligne : rétention totale.

Par ailleurs, Brocklehurst *et al.* [62] ont montré que très peu de lithium (environ 10 %) sort du matériau (échantillon B_4C de $2,5 \text{ g/cm}^3$ de densité théorique, burnup = 1 % $\sim 1,1 \times 10^{21}$ captures/ cm^3 , provenant des barres de commandes du réacteur britannique PFR : Prototype Fast Reactor). La Figure I. 21 montre que la rétention du lithium est près de 100 % pour une densité de capture neutronique de $2,5 \times 10^{21}$ captures/ cm^3 , puis elle diminue jusqu'à environ 90 % pour une densité de capture neutronique 4×10^{21} captures/ cm^3 . Ceci est cohérent avec ce qui est relaté par [61].

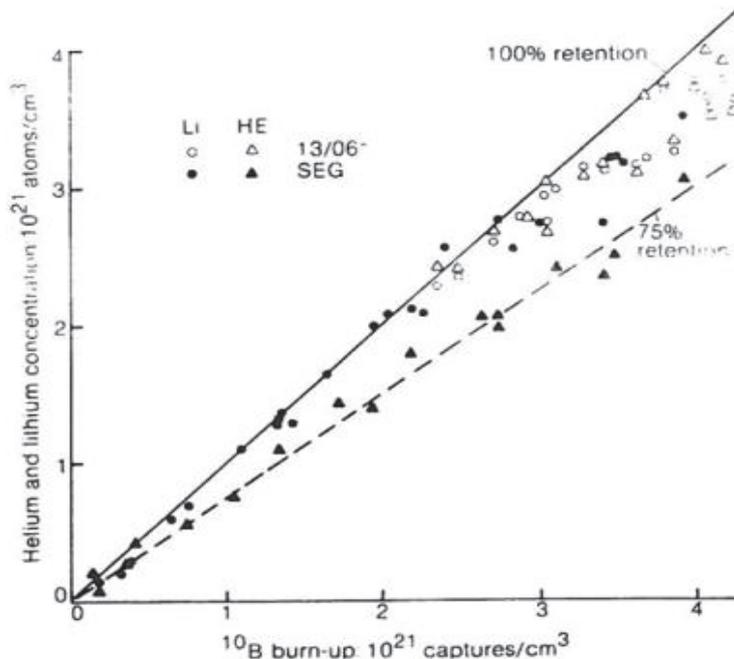


Figure I. 21 : Quantités d'hélium et de lithium retenues dans les barres de commande (B_4C) irradiées en RNR en fonction de la densité de capture neutronique [62]. Ligne : rétention totale.

Hollenberg (1977) [63] a analysé des échantillons de carbure de bore irradiés dans le réacteur EBR-II dans une gamme de température entre 565 et 985 °C avec une densité de capture de 70×10^{20} capture/cm³. La rétention du lithium était de 87 % pour des pastilles enrichies à 92 % en ¹⁰B et à 92 % de la densité théorique (Figure I. 22).

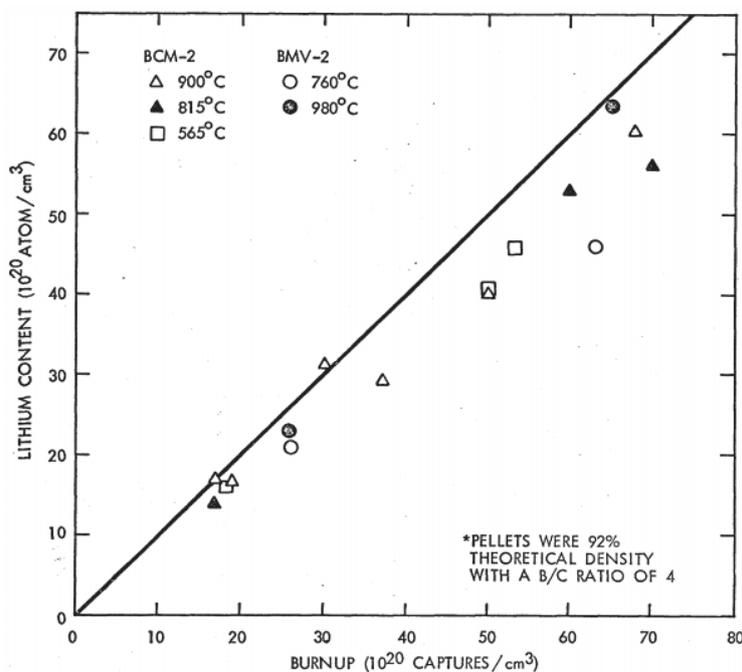


Figure I. 22 : Rétention de lithium dans les barres expérimentales BCM-2 (température entre 565 et 900 °C avec un burnup jusqu'à 70×10^{20} captures/cm³) et BMV-2 (température entre 760 et 982 °C avec un burnup jusqu'à 63×10^{20} captures/cm³) [63]. Ligne : rétention totale.

La Figure I. 23 montre le taux de rétention des éléments hélium, lithium et tritium dans les pastilles de carbure de bore (densité théorique = 88 %, B₄C naturel) en fonction du burnup (déterminé à partir des changements du rapport isotopique ¹⁰B/¹¹B) obtenu par Oakden et al. [64]. Ces pastilles ont été irradiées à des températures élevées dans le réacteur britannique PFR pendant une durée de 105 à 166 jours et une densité de capture qui varie de $2,75 \times 10^{21}$ at/cm³ à $7,5 \times 10^{21}$ at/cm³.

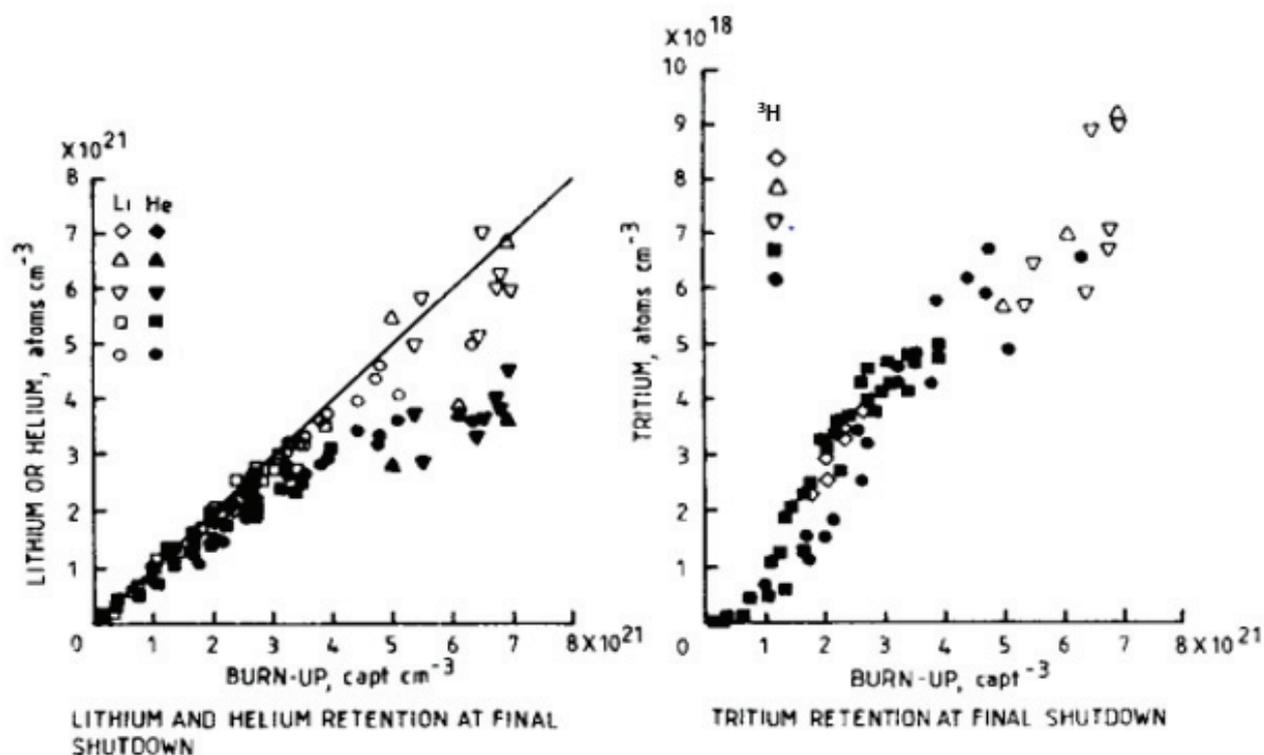


Figure I. 23 : Rétention d'hélium, lithium et tritium dans B_4C en fonction de la combustion [64].

En conclusion, les différentes études [61] [64] indiquent que dès le début d'irradiation (i.e. pour des faibles densités de captures), le taux de rétention du lithium est très élevé (quasi-total). Cette tendance est identique pour l'hélium. Cependant, pour le tritium, un relâchement quasi-total est observé pour des faibles burnup.

c) Etude du système ternaire lithium–bore–carbone (Li-B-C)

Une étude par diffraction X effectuée par Kervalishvili *et al.* montre que le lithium peut se retrouver sous forme de composés (LiB_6 , $Li_2B_2O_4$, Li_2O , LiC et LiB_7C_2) [60] dans des pastilles de carbure de bore peu denses et recuites en présence de lithium. Il a été montré qu'à la suite d'un traitement thermique à 700 °C pendant 24 h, les atomes du lithium pénètrent à travers les pores des échantillons de carbure de bore.

D'autres études présentées dans [65] ont permis de mettre en évidence que les composés Li_2C_2 , LiB_{10} , Li_4B_5 ne pouvaient se former qu'au-dessus de 600 °C. Le diagramme de phase du système ternaire Li–B–C (Figure I. 24) a été établi par Milashius *et al.* [66] à 400 °C. Ce système a été étudié par diffraction des rayons X sur poudre et MEB (Microscopie Electronique à Balayage). Cette étude mentionne l'existence de six composés ternaires (τ_1 – $LiBC_3$, τ_2 – LiB_2C_2 , τ_3 – $LiBC$, τ_4 – Li_2B_2C , τ_5 – LiB_6C , τ_6 – $LiB_{13}C_2$). L'intervalle d'existence de carbure de bore est de 80 à 90 % de bore. Sur le diagramme ternaire présenté par

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

Milashius *et al.* nous observons que le domaine de solubilité du Li dans le B_4C est très étroit (environ 1 %).

En réacteur, la quantité de lithium produite est très élevée, jusqu'à 10 %, alors que le diagramme ternaire présenté montre que le carbure de bore ne peut pas dissoudre plus que 1 % de lithium. Donc la composition du matériau irradié se retrouverait dans le triangle entre le B_4C et les phases τ_2 et τ_3 . Or, les études en DRX ou MET n'ont jamais observé ces phases. Par ailleurs le matériau irradié n'est pas en équilibre thermodynamique.

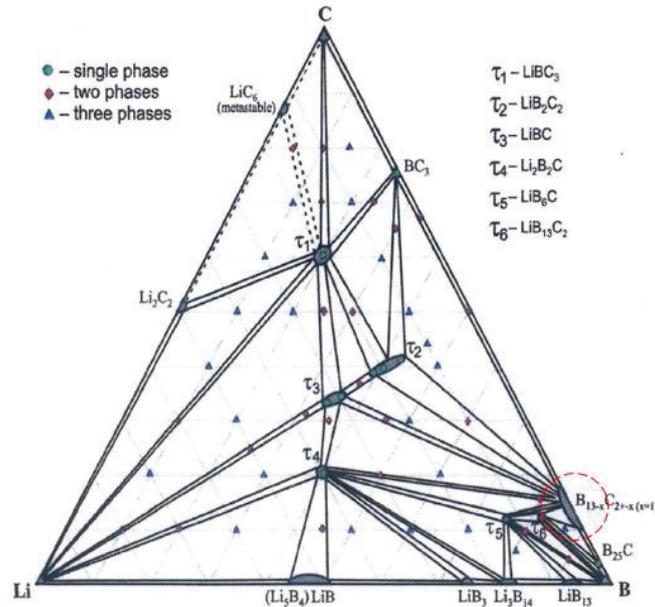


Figure I. 24 : Diagramme ternaire du système Li-B-C à 400 °C, \circ : la limite de solubilité [66].

d) Insertion du Li dans B_4C

Sur le plan thermodynamique, la manière dont le lithium est retenu dans les pastilles B_4C est aussi importante que la quantité retenue. Le lithium dans les pastilles B_4C peut théoriquement exister soit sous forme de lithium élémentaire comme soluté dans le réseau B_4C , soit comme un composé de lithium du bore ou du carbone. La forme la plus improbable est celle du lithium élémentaire [63]. Y. You *et al.* [24] ont effectué des calculs ab-initio des défauts ponctuels induits par les neutrons dans le carbure de bore. Ils ont constaté que les atomes de lithium avaient des barrières de migration significativement plus faibles le long du plan rhomboédrique (111) de B_4C . Cela implique que les interstitiels de lithium ont tendance à suivre un régime de diffusion bidimensionnelle dans le B_4C à basses températures. Y. You *et al.* ont également montré qu'en plus du centre de la cage icosaédrique, il existe huit positions interstitielles inter-icosaédriques (correspondant à 2 sites cristallographiques) stables pour les atomes de lithium autour et de part et d'autre de la chaîne C-B-C (Figure I. 25).

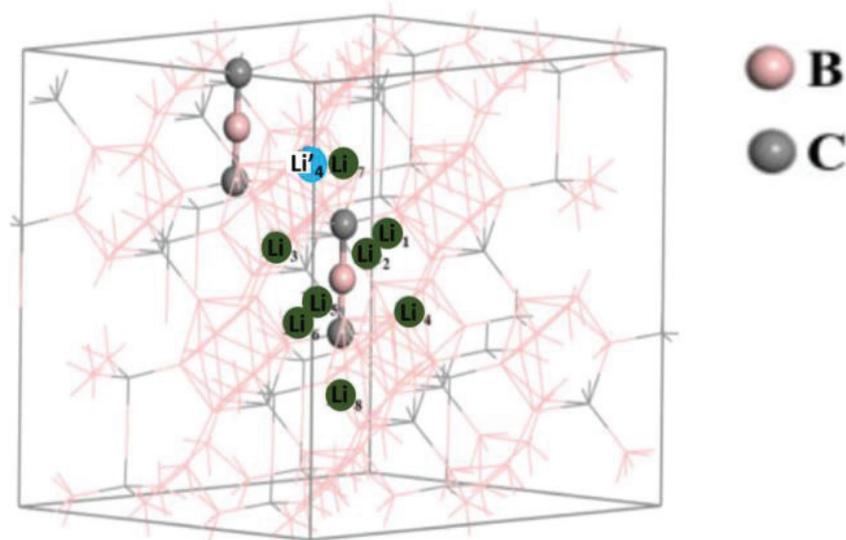


Figure I. 25 : Sites interstitiels du lithium (boules vertes) illustrés dans une cellule rhomboédrique de B_4C [24].

Les énergies de formation et de migration pour les défauts de type interstitiels du lithium dans le carbure de bore sont présentées dans les **Tableaux I. 4** et **I. 5**.

D'après les résultats présentés, nous remarquons que les énergies de formation des interstitiels de lithium sont d'environ de 2,5 eV. Alors que placer un atome de lithium au centre de l'icosaèdre (i-Li9) nécessite une énergie supérieure à 7 eV. Cela implique que le site central de l'icosaèdre (i-9) est un site non favorable aux atomes de lithium.

D'après les énergies de migration entre les sites probables, nous observons que la valeur de l'énergie de migration entre les sites $i-4' \rightarrow i-7$ est très faible (0,02 eV). D'après la **Figure I. 25**, on observe que les deux sites $i-4'$ et $i-7$ sont proches. Donc une faible quantité d'énergie est suffisante pour qu'un atome de Li saute du site $i-4'$ à $i-7$. Concernant les sites $i-3 \rightarrow i-5$, ils ont une énergie de migration inférieure à la valeur de l'énergie de migration obtenue pour les autres chemins ($i-3 \rightarrow i-2$, $i-3 \rightarrow i-7$ et $i-3 \rightarrow i-4$). Par conséquent, ce chemin est considéré comme le plus favorable pour la diffusion interstitielle des atomes de lithium.

Tableau I. 4 : Energies de formation des défauts interstitiels du lithium [24].

Site interstitiel	Energie de Li (eV)
i-1	2,50
i-2	2,50
i-3	2,23
i-4	2,32
i-5	2,48
i-6	2,48
i-7	2,32
i-8	2,50
i-9 (à l'intérieur de l'icosaèdre)	7,55
i-4' (Site interstitiel inter-icosaèdres associé à une chaîne C-B-C de la couche supérieure)	2,97

Tableau I. 5 : Énergies de migration du lithium [24].

Site interstitiel	Energie de migration du Li (eV)
i-3 → i-5	1,01
i-3 → i-2	2,42
i-3 → i-7	2,19
i-3 → i-4'	2,18
i-4' → i-7	0,02

e) Effet du Li sur l'évolution structurale du B₄C sous irradiation neutronique

Pour mieux comprendre l'évolution de la structure cristalline de carbure de bore sous irradiation neutronique et le rôle du Li, Hollenberg *et al.* [43] ont irradié des échantillons de B₄C (densités supérieures à 96 – 98 %) encapsulés dans des tubes en acier inoxydable dans le

réacteur EBR-II dans un environnement neutronique rapide (80 % des neutrons ont des énergies supérieures à 0,1 MeV). Pendant l'irradiation, la température des échantillons varie entre 500 et 900 °C. Les auteurs proposent que les atomes de lithium pourraient être placés dans des sites de substitution du bore qui ont fissionné à la suite des réactions d'absorption neutronique. La substitution du lithium dans ces sites cristallins semble possible et le grand diamètre de l'atome de lithium (2,45 Å) par rapport à celui du bore (1,50 Å) serait à l'origine de l'augmentation du volume de la maille.

Par ailleurs, Stoto *et al.* (1990) [33] ont montré par MET que la présence du lithium implanté à une énergie de 20 keV avec une fluence de 2×10^{17} atome/cm³ ne modifie pas la structure cristalline du carbure de bore jusqu'à des concentrations importantes (< 10 % at.), associées à des niveaux de dommage élevés (16 dpa sur 100 nm). Mais à 20 % at. une nouvelle phase amorphe homogène est identifiée au niveau du maximum d'implantation, sans que la cause de l'amorphisation ne soit identifiée, désordre cristallin ou dommage d'irradiation.

f) Comportement du Li dans SiC

Il est intéressant d'étudier le comportement du Li dans d'autres matériaux céramiques comme par exemple le carbure de silicium (SiC) qui est un semi-conducteur doté d'excellentes propriétés mécaniques et physiques. Ce matériau possède un point de fusion élevé (~ 2800 °C) et une dureté importante. Au contraire de B₄C, il s'amorphise rapidement [67], [68] sous irradiation (à partir d'environ 0,3 dpa) à basse température mais il présente aussi une bonne résistance à l'irradiation en température. Il a de nombreuses propriétés en commun avec le carbure de bore, en particulier c'est une céramique constituée d'éléments légers avec des liaisons covalentes très fortes. Dans le nucléaire, il est proposé comme matériau de gainage pour confiner le combustible nucléaire dans les RNR-G de génération IV.

Dans une étude menée sur des échantillons de SiC de polytype 6H et dopés en aluminium (type p, $1,4 \times 10^{18}$ /cm³), Linnarsson *et al.* [69] ont implanté du lithium à une énergie de 30 keV et avec une fluence de 1×10^{15} at/cm². Ces échantillons ont été recuits sous vide secondaire (10^{-7} Torr) à une température de 600 °C et pendant des durées variant de 0,5 à 16 h. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) a été utilisée pour mesurer la distribution du Li en profondeur après le traitement thermique : leur démarche est donc très proche de la nôtre, ce qui renforce l'intérêt de cette étude.

Les résultats SIMS obtenus (Figure I. 26) montrent un piégeage du Li dans la zone implantée, ainsi qu'une diffusion en profondeur. L'interprétation qui en est faite stipule la formation et la dissociation de complexes Li-défauts. Lors de l'implantation, des défauts ont été générés notamment dans la zone d'implantation, c'est pourquoi des complexes Li-défauts se forment dans cette zone, qui sont beaucoup moins mobiles que les atomes de Li.

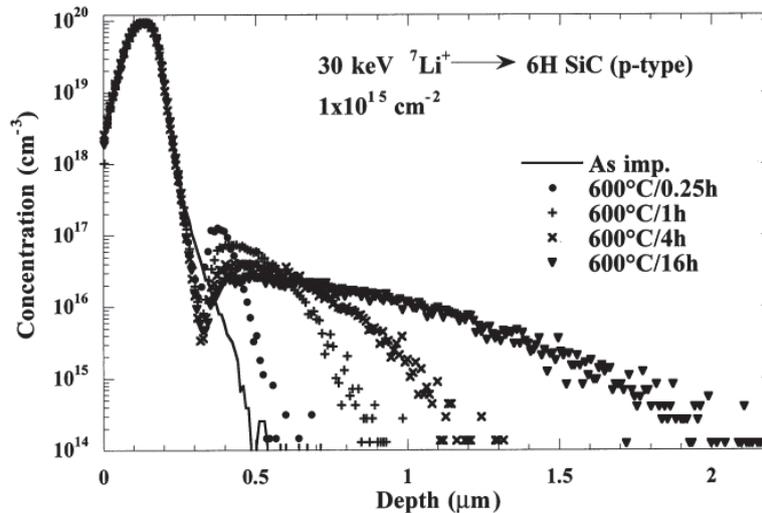


Figure I. 26 : Mesures SIMS de la concentration du lithium en fonction de la profondeur pour les échantillons de type p 6H–SiC. Cinq échantillons sont analysés, un tel qu'implanté et quatre recuits à 600 °C pendant 0,25, 1, 4 et 16 h, respectivement [69].

Après une intégration des profils de concentration de Li recuits à 600 °C mais pendant des durées différentes, il a été remarqué que la quantité de Li mobile vers la profondeur reste constante. Les atomes de Li sont seulement déplacés en profondeur dans l'échantillon au fur à mesure que le temps de recuit augmente. Cette composante peut donc être analysée en termes de diffusion simple. Les mêmes analyses ont été effectuées après des recuits à 700 et 500 °C, conduisant au diagramme d'Arrhenius reporté sur la **Figure I. 27**. A partir de ces résultats, un coefficient de diffusion de lithium dans le SiC a été déduit :

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 0,022 \exp \frac{-2,1}{kT} \quad \text{Eq I. 7}$$

Soit avec une énergie d'activation $E_a = 2,1 \text{ eV}$ (**Figure I. 27**).

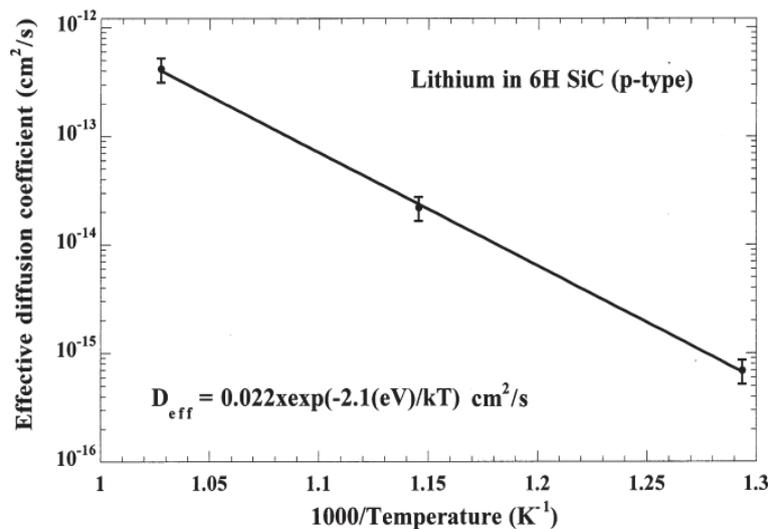


Figure I. 27 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion du lithium en fonction de la température (les barres d'erreur indiquent une précision relative de 25 %) [69].

I. 4. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE

En réacteur, le carbure de bore est soumis à l'irradiation des neutrons et des éléments légers, tels que l'hélium et le lithium, sont produits en grande quantité, et dans une faible mesure le tritium, via les réactions d'absorption neutronique (n, α) et ($n, 2\alpha$). De plus, le ralentissement et l'arrêt de ces atomes ainsi que de ceux déplacés par les interactions neutroniques rapides sans capture conduisent en moyenne à plusieurs centaines de déplacements atomiques (dommage balistique) par capture neutronique, ce qui se traduit en fin de vie par des valeurs de dpa très élevées (déplacements par atome). Dans ce contexte, il est important d'analyser le comportement du matériau de carbure de bore sous irradiation afin de comprendre le comportement de ces éléments légers et leurs conséquences.

Le comportement de l'hélium dans le carbure de bore a fait l'objet d'études approfondies, la bibliographie est riche et les propriétés diffusives de cet élément sont maintenant comprises. Il est en grande partie retenu jusqu'à haute température (> 1200 °C) sous forme de bulles hautement pressurisées. Ces bulles entraînent le gonflement, puis la microfissuration du matériau. En ce qui concerne le comportement du tritium dans le carbure de bore, la plupart des études portent sur le carbure de bore irradié en réacteur, ce qui rend ces études difficiles à interpréter et utiliser du fait de la variété des paramètres à explorer simultanément et de la difficulté à les contrôler (densité de capture, température et durée de recuit, dommage et spectre neutronique et densité/porosité des échantillons). De plus, ces études sont principalement dédiées à l'évaluation de la quantité de tritium (élément radioactif) relâchée hors du matériau et les mécanismes de diffusion associés ne sont pas encore identifiés.

Concernant le comportement du lithium dans le carbure de bore, très peu de données sont disponibles dans la littérature. L'interprétation des données disponibles est complexe, notamment car les conditions expérimentales de chaque étude sont très différentes. Ceci implique un manque de connaissance sur la problématique concernant le comportement du lithium dans le carbure de bore, pourtant produit en aussi grande quantité que l'hélium.

Le but de cette thèse est donc d'étudier le comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore dense, en déterminant d'abord son coefficient de diffusion apparent notamment l'énergie d'activation E_a et le facteur pré-exponentiel D_0 . Ensuite, il est d'étudier l'effet du dommage balistique sur son comportement.

Pour cela, afin de maîtriser les paramètres influençant le comportement du lithium dans le carbure de bore, nous avons étudié le comportement du carbure de bore implanté en lithium et non pas irradié en réacteur. Ce protocole permet de contrôler parfaitement les différents paramètres importants (fluence d'implantation, énergie d'implantation, température de recuit et même endommagement du matériau). Les profils de concentration

CHAPITRE I. Contexte de l'étude et synthèse bibliographique

de Li en fonction de la profondeur seront déterminés par **spectroscopie de masse d'ions secondaire à temps de vol TOF-SIMS** et leur évolution au cours de traitements thermiques analysée afin de déduire les mécanismes en jeu (notamment le mécanisme de diffusion). Des observations complémentaires par **MET** permettront de vérifier la microstructure du matériau, et la **spectroscopie Raman** visera à évaluer l'endommagement structural du matériau.

La suite de ce manuscrit est structurée en trois chapitres. Après ce premier chapitre portant principalement sur une synthèse bibliographique sur le carbure de bore qui est le matériau d'intérêt de notre étude, le chapitre 2 présente les différentes étapes de préparation des échantillons, les conditions d'implantation ionique en lithium utilisées pour réaliser ce travail, ainsi que les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre : TOF-SIMS, Raman et MET. Le chapitre 3 détaille l'étude fondamentale du comportement thermique du lithium dans le carbure de bore, en particulier les mécanismes de diffusion. Nous nous intéressons également à l'impact de la fluence d'implantation initiale et au rôle de la taille de grains sur la mobilité du lithium. Enfin, le chapitre 4 expose l'effet de la présence du dommage balistique sur les mécanismes associés, obtenu en réalisant des irradiations avec des ions or.

Nous rappelons que cette étude s'inscrit dans le cadre de travaux du projet MATNA. Elle est réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le CEA de Saclay et l'IP2I de Lyon, UMR CNRS-IN2P3 et Université Claude Bernard Lyon 1.

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

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux mis en œuvre pour étudier la migration thermique du Li dans B₄C, aux conditions d'implantation et d'irradiation et aux différentes techniques d'analyse mises en place pour réaliser cette thèse.

Nous présentons d'abord les étapes suivies pour la préparation des échantillons. Ensuite, le choix des conditions d'implantation et d'irradiation (ions, énergie, fluence et température). Enfin, l'ensemble des techniques d'analyse utilisées (TOF-SIMS, Interférométrie optique, Spectroscopie Raman et MET) seront décrites.

Sommaire du chapitre

II. 1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	59
II. 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	61
II. 2. 1. Matériaux étudiés.....	61
II. 2. 2. Frittage des poudres.....	61
II. 2. 3. Découpage des pastilles.....	63
II. 2. 4. Polissage.....	63
II. 3. CHOIX DES IONS ET DES ENERGIES D'IMPLANTATION ET D'IRRADIATION.....	65
II. 3. 1. Paramètres des implantations du lithium	65
II. 3. 2. Paramètres des irradiations avec les ions d'or	66
II. 4. TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS	68
II. 5. SUIVI DE L'EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR TOF-SIMS.....	69
II. 6. TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES	78
II. 6. 1. Spectroscopie Raman.....	78
II. 6. 2. Microscopie électronique en transmission	82

II. 1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La démarche expérimentale utilisée pour réaliser ce travail est illustrée sur la **Figure II. 28**. Elle comporte plusieurs étapes :

- Une première phase de préparation des échantillons de B_4C qui se divise en 3 sous-parties : tout d'abord, le frittage par le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) des poudres, ce qui permet d'obtenir des pastilles de B_4C denses (densité relative = 96 – 98 %), ensuite un polissage miroir, nécessaire dans le but d'avoir une surface la moins rugueuse possible, et un recuit post-polissage à 800 °C pendant 5 h afin de désorber les impuretés en surface des échantillons et de restaurer les défauts engendrés par le polissage.
- La deuxième étape consiste à introduire les ions lithium dans les échantillons par implantations ioniques. Celles-ci nous permettent de maîtriser les paramètres importants influant sur le comportement du lithium que sont la température et la concentration implantée. Pour étudier l'effet de la présence du dommage balistique sur le comportement du lithium, nous avons superposé aux implantations du lithium, des irradiations d'ion Au, cela permettant d'ajouter un fort dommage balistique.
- Des traitements thermiques ont été réalisés par la suite, dans le but d'activer la diffusion et donc d'étudier le comportement thermique du Li dans B_4C .
- Trois techniques expérimentales principales : TOF-SIMS, Interférométrie optique et Spectroscopie Raman ont été mises en œuvre.
 - Le **TOF-SIMS** (spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol) afin d'obtenir des chronogrammes représentant l'intensité du signal lithium en fonction du temps d'abrasion.
 - L'**Interférométrie optique** a été utilisée pour comparer les chronogrammes entre eux et obtenir des profils Li quantitatifs en fonction de la profondeur.
 - La **Spectroscopie Raman**, pour évaluer l'endommagement du matériau.

En plus de ces trois techniques d'analyses, des observations **MET** (Microscope Electronique en Transmission) ont été réalisées ponctuellement pour contrôler la microstructure du matériau.

Par la suite, chaque étape du protocole expérimental sera détaillée.

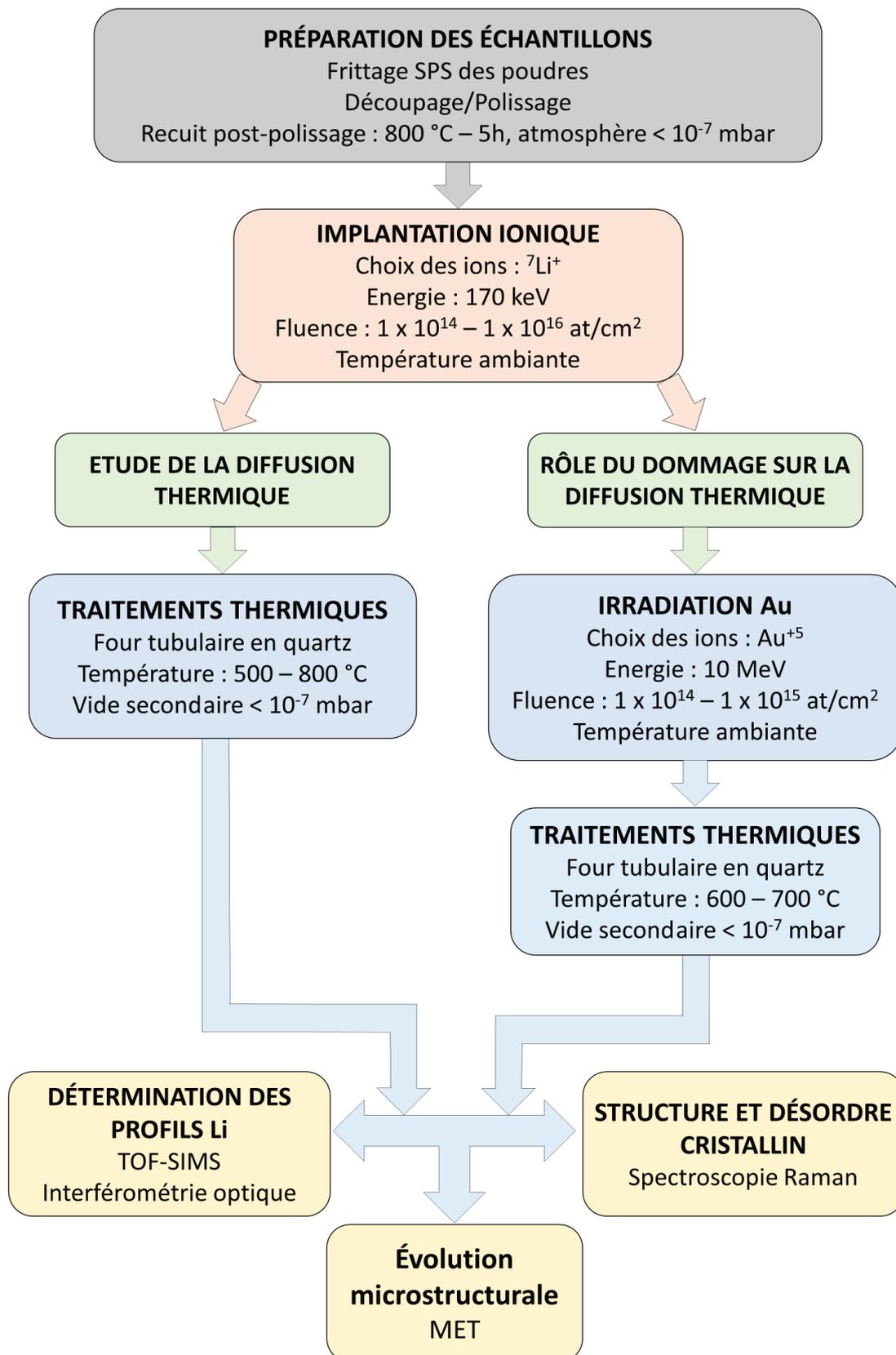


Figure II. 28 : Description de la démarche expérimentale de l'étude sur le comportement du Li dans le B₄C.

II. 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons constitue une étape importante de notre travail, car il s'agit d'une étude expérimentale qui nécessite l'utilisation de matériaux denses, purs et avec une microstructure contrôlée. Dans cette partie, nous décrirons les voies d'élaboration des pastilles de B₄C et la mise en forme des échantillons.

II. 2. 1. Matériaux étudiés

Les objets denses en carbure de bore, matériau céramique réfractaire, s'obtiennent par métallurgie des poudres. Deux poudres différentes ont été utilisées pour fabriquer les pastilles de B₄C desquelles les échantillons de l'étude sont obtenus. Nous avons utilisé d'une part de la poudre à très gros grains pour étudier le comportement du lithium dans un matériau massif, en limitant l'effet des joints de grains. C'est de la poudre ERM (distribuée par BAM comme étalon de carbure de bore) élaborée par ESK (Elektro – Schmelzwerk – Kempten) en Allemagne. D'autre part, une poudre à très petits grains a permis d'observer l'effet des joints de grains sur le comportement du lithium. Il s'agit de la poudre commerciale HD20, approvisionnée chez H.C. Starck (produite en Chine, distributeur allemand).

Tableau II. 6 : Comparaison de la granulométrie, ratio B/C et de la pureté des deux poudres utilisées [70].

Poudre		HD20	ERM
Tailles de grains		Petits grains (0,3 - 0,8 µm)	Gros grains (10 - 50 µm)
Ratio B/C		3,7 – 3,9	3,7 – 3,9
Pureté		min 97,4 %	min 99,7 %
Impuretés principales	O	2,3 – 2,6 % at.	0,06 – 0,122 % at.
	N	0,2 – 0,7 % at.	0,172 – 0,233 % at.

II. 2. 2. Frittage des poudres

Le frittage est un traitement thermique qui permet de consolider une poudre afin d'obtenir des produits denses [71]. C'est une étape essentielle dans l'élaboration des matériaux céramiques.

Le frittage peut être réalisé en mettant en œuvre plusieurs procédés. Nous avons utilisé le frittage Flash SPS. Cette technique, dite également " flash " ou " Spark Plasma Sintering " permet d'obtenir des matériaux de haute densité à partir de poudres [72]. Le principe

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

consiste à introduire d'abord la poudre à mettre en forme dans une enceinte ici en graphite. Ensuite, à l'aide de deux pistons, une contrainte mécanique uniaxiale est appliquée sur l'échantillon. Le chauffage est obtenu par effet Joule par un courant électrique pulsé pouvant atteindre plusieurs milliers d'ampères (jusqu'à 8000 A) et qui passe via des électrodes à travers les pistons puis dans la poudre. Le schéma de la machine de frittage SPS est présenté sur la **Figure II. 29** ci-dessous.

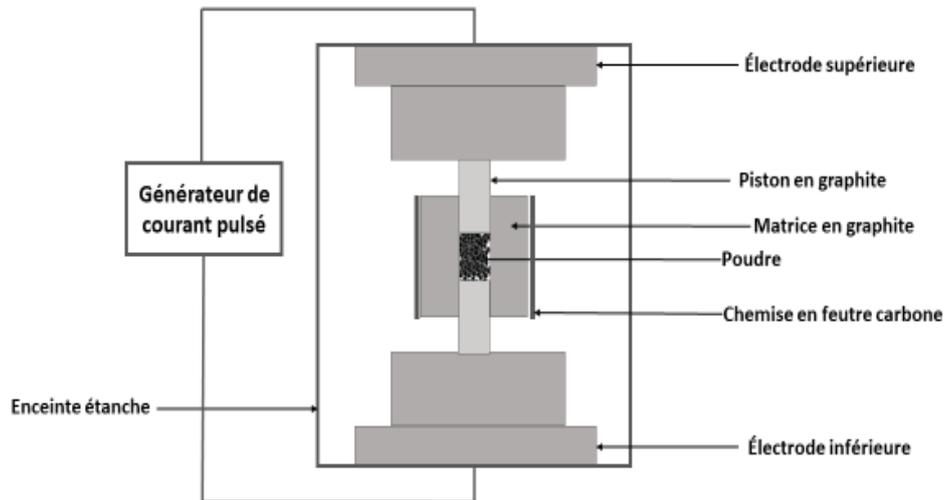


Figure II. 29 : Schéma du dispositif SPS [73].

Cette technique présente des intérêts majeurs :

- Vitesse de chauffe très élevée (jusqu'à 600 °C/min).
- Obtention de matériaux de haute densité (de l'ordre de voire supérieure à 97 %) en un temps très court [74].

Afin d'obtenir des matériaux denses avec une faible porosité, il est important de définir de bonnes conditions expérimentales de frittage : la contrainte appliquée, la température et temps de palier. Le **Tableau II. 7** présente les conditions de frittage de nos deux poudres HD20 et ERM qui ont été frittées au CEA de Saclay au Laboratoire des Technologies des Matériaux Extrêmes (LTME_x) par A. Jankowiak. Pour la poudre ERM, le frittage a été réalisé à une température très élevée de 2200 °C et pendant un temps de palier plus court de 2 min pour obtenir des pastilles de haute densité. Pour la poudre HD20, afin d'éviter le grossissement des grains dû à l'augmentation de la température, les pastilles ont été frittées à une température plus faible de 1750 °C pendant 5 min. Ceci nous a donc permis de limiter la croissance de la taille des grains entre 0,3 à 0,8 µm.

Après le frittage, le calcul de densité relative des pastilles de B₄C frittées a été déterminé par rapport à la densité théorique de B₄C de 2,52 g/cm³. Pour la poudre ERM, une densité relative de 98 % a été obtenue. Pour la HD20, une densité relative de 96 %, différente de la

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

ERM, a été déterminée. Cette différence peut être attribuée aux teneurs plus élevées en impuretés (notamment l'oxygène) ou aux conditions de frittage.

Tableau II. 7 : Caractéristiques et conditions de frittage SPS des échantillons de cette étude.

Poudre	ERM	HD20
Labo de frittage	LTMEEx/CEA Saclay	
Conditions de frittage	Température = 2200 °C Pression = 40 MPa Palier = 2 min	Température = 1750 °C Pression = 75 MPa Palier = 5 min
Densité relative (%)	98	96

II. 2. 3. Découpage des pastilles

Après le frittage, des pastilles cylindriques de B_4C de 20 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur ont été obtenues. Un polissage grossier de leurs surfaces a déjà été effectué. Ensuite, à l'aide d'une scie à disque diamanté, ces pastilles sont découpées en disques minces dont l'épaisseur est de l'ordre de 800 μm (**Figure II. 30**). Les moyens de découpe du laboratoire ne permettant pas des coupes aussi fines, cette étape a été sous-traitée à la société Microcertec (77, Collégien).

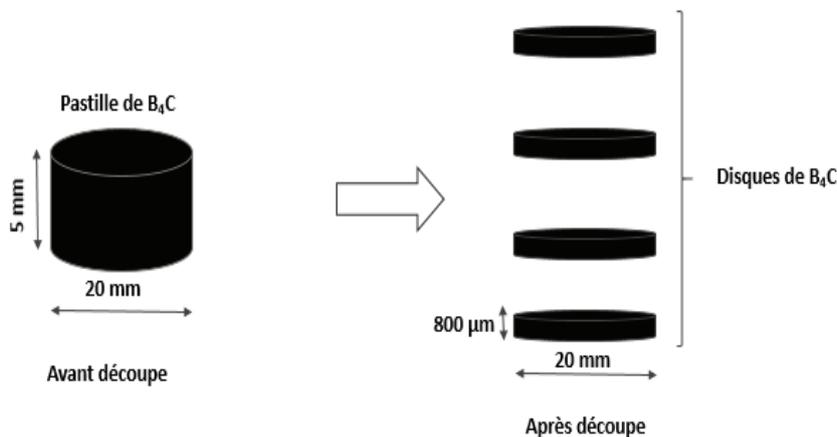


Figure II. 30 : Schéma de découpe de pastille de B_4C .

II. 2. 4. Polissage

Avant de commencer le polissage, les disques de B_4C sont collés sur des supports métalliques munis d'un épaulement assurant un polissage plat. A l'aide d'une polisseuse automatique Struers (Roto-Pol-31), les disques sont polis en utilisant des abrasifs de granulométrie décroissante (de 40 μm à 0,25 μm). Le but est d'obtenir un poli-miroir de la surface et minimiser les défauts tels que des amorces de fissures. La gamme de polissage est inscrite dans le **Tableau II. 8**.

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Tableau II. 8 : Gamme de polissage des disques de carbure de bore.

Etape	Plateau de polissage	Abrasif (μm)	Lubrifiant	Vitesse de rotation du plateau (tr.min^{-1})	Vitesse de contre-rotation du porte-échantillons (tr.min^{-1})	Force (N)	Temps total (min)
1	Diamant (Struers, MDRondo 0049)	40	Eau désionisée	150	150	30	12
2	Diamant (Struers, MDRondo 3002)	20		150	150	35	36
3	Drap tissé (Struers MDPlan 0088)	9	Spray diamanté gamme Struers DPSpray P	150	150	45	90
4	Drap tissé (Struers MDPlan 0088)	3		300	150	30	350
5	Feutre (Struers MDPlus 0091)	1		150	150	15	25
6	Feutre (Struers MDPlus 0091)	1/4		150	150	10	45

Après polissage, les pastilles de B_4C subissent un simple recuit de dégazage dans la chambre d'irradiation de la plateforme JANNUS (CEA Saclay) à une température de $800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 h sous vide secondaire pour désorber toutes les différentes impuretés présentes en surface.

A l'issue des recuits post-polissage, les disques sont découpés en rectangles de $4 \times 3\text{ mm}^2$ (20 rectangles par disque, découpe sous-traitée à la société Microcertec), dimensions adaptées aux essais ultérieurs et optimisant l'usage du matériau.

II. 3. CHOIX DES IONS ET DES ENERGIES D'IMPLANTATION ET D'IRRADIATION

Dans cette partie, nous allons détailler l'ensemble des implantations et irradiations qui ont été effectuées sur les échantillons préparés.

II. 3. 1. Paramètres des implantations du lithium

Des implantations dans des conditions similaires ont été réalisées pour les échantillons élaborés à partir de la poudre à petits grains HD20 et gros grains ERM. Les échantillons ont été implantés en lithium (${}^7\text{Li}^+$) à température ambiante, sur l'implanteur IRMA de l'IJCLab de la plateforme SCALP à Orsay par C. Bachelet. Nous avons donc choisi d'implanter nos échantillons de B_4C avec des ions ${}^7\text{Li}^+$ à une énergie de 170 keV. Cette énergie a été choisie de telle sorte que le lithium soit implanté suffisamment en profondeur pour éviter les effets de bord tout en permettant une analyse de la diffusion par TOF-SIMS. Cette énergie correspond à l'énergie maximale que peut délivrer l'implanteur IRMA de l'IJCLab à Orsay.

La **Figure II. 31** présente un profil de lithium implanté à faible fluence (1×10^{14} at/cm²) dans le carbure de bore calculé par le logiciel SRIM-2008 (Stopping and Range of Ions in Matter) [75] ainsi que le profil de dommage résultant exprimé en dpa (déplacements par atome). Les énergies seuil de déplacement des atomes de bore et carbone ont été reprises de Zuppiroli *et al.* [76] soit 20 eV pour le B et C. Il est important de noter que le profil d'implantation obtenu est quasi-gaussien.

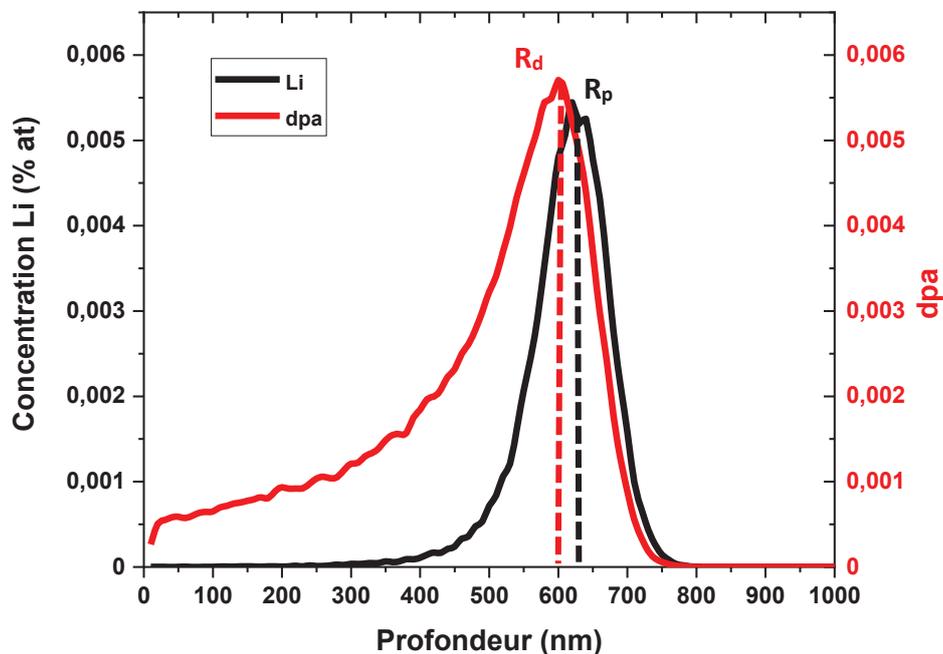


Figure II. 31 : Profil d'implantation du lithium, 170 keV dans du B_4C calculé par SRIM et courbes des dpa associés pour une fluence d'implantation de 1×10^{14} at/cm². R_p : maximum d'implantation et R_d : maximum des dpa.

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Le lithium s'implante à une profondeur d'environ 620 nm (R_p : maximum d'implantation). Le profil de dommage présente un maximum à 600 nm (R_d : maximum des dpa). Deux fluences d'implantation différentes ont été choisies à partir des simulations SRIM :

- Une faible fluence 1×10^{14} at/cm² (soit $8,6 \times 10^{18}$ at/cm³ correspondant à 0,0054 % at. au maximum du profil implanté) afin de limiter le dommage généré par l'implantation et la probabilité d'avoir des clusters de Li qui biaiseraient sa diffusion.
- Une forte fluence 1×10^{16} at/cm² (soit $8,6 \times 10^{20}$ at/cm³ correspondant à 0,54 % at. au maximum du profil implanté) afin de se rapprocher des concentrations en réacteur (jusqu'à 10^{22} /cm³, soit environ 10 % at de Li dans le matériau).

Notons que le dommage généré par une implantation à faible fluence est de l'ordre de 0,0057 dpa et 0,57 dpa pour une implantation à forte fluence.

Le **Tableau II. 9** résume l'ensemble des conditions d'implantations du lithium utilisées lors de la thèse.

Tableau II. 9 : Paramètres des implantations du lithium dans B₄C.

Implantation du Li dans B ₄ C à température ambiante	
Ion	⁷ Li ⁺
Energie (keV)	170
Fluence (at/cm ²)	$1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16}$
Concentration du Li au pic d'implantation (% at.)	0,0054 – 0,54
dpa au maximum du profil	0,0057 – 0,57
Poudre initiale de B ₄ C	HD20 (petits grains)
	ERM (gros grains)

II. 3. 2. Paramètres des irradiations avec les ions d'or

Pour se rapprocher des conditions des réacteurs à neutrons rapides, nous avons choisi d'irradier des échantillons avec des ions or suite aux implantations de lithium. Cela vise à simuler l'effet du dommage balistique induit par les neutrons rapides en réacteur. Les irradiations ont été réalisées sur la plateforme JANNUS Saclay sur l'accélérateur JAPET. Les irradiations ont été réalisées à température ambiante et sous vide secondaire (10^{-7} mbar) avec deux fluences différentes : une faible à 1×10^{14} at/cm² et une plus forte à 1×10^{15} at/cm²

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

dans le but d'étudier le rôle du dommage sur le comportement du Li. Nous avons réalisé une campagne d'implantation/irradiation séquentielles avec du Li implanté en premier temps, ensuite dans un second temps, des irradiations avec les ions Au ont été réalisées. Cela vise à étudier l'effet du dommage dû à l'or sur un matériau déjà implanté en Li.

La **Figure II. 32** montre les profils SRIM obtenus en mode « full cascade ».

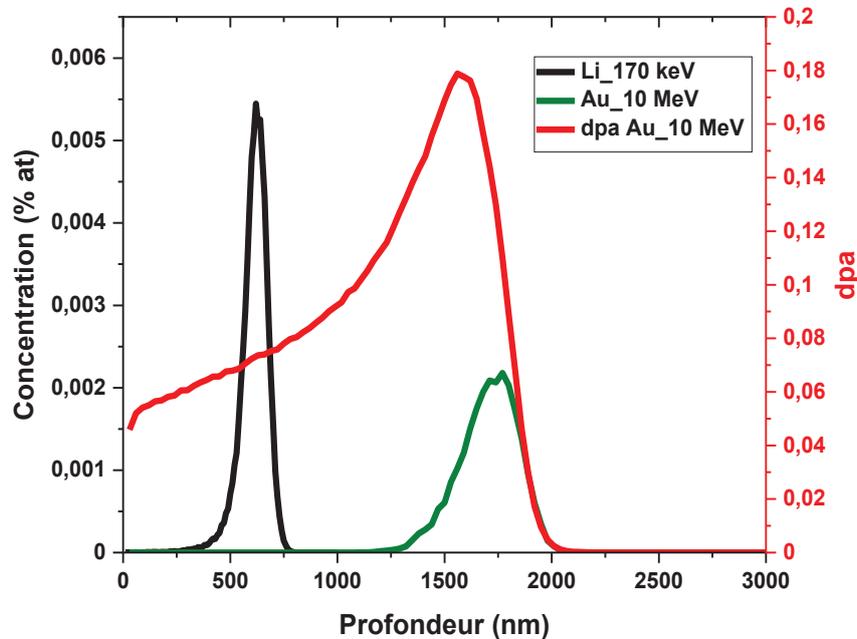


Figure II. 32 : Profils de concentration du Li : 170 keV, 1×10^{14} at/cm²; et Au : 10 MeV, 1×10^{14} at/cm² en fonction de la profondeur dans B₄C calculé avec le logiciel SRIM en mode «full cascade».

- Sur les profils SRIM, nous vérifions que l'or s'implante loin du lithium et ne peut donc pas induire lui-même d'effet sur la diffusion du lithium.
- Dans cette configuration, le dommage créé par l'irradiation avec l'or est quasiment homogène sur une épaisseur de plus de 1 μm qui recouvre le pic d'implantation du lithium : ce lithium pourra donc diffuser dans un environnement avec un dommage important et raisonnablement homogène.
- Le dommage balistique créé par les irradiations avec les ions d'or est d'environ 0,18 dpa au maximum du pic des dpa pour la faible fluence de 1×10^{14} at/cm² et de 1,8 dpa pour la forte fluence d'irradiation 1×10^{15} at/cm².

II. 4. TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Après les implantations de lithium et les irradiations d'or, les échantillons de carbure de bore subissent des traitements thermiques à différentes températures pour activer la diffusion. Des traitements thermiques d'une durée de 30 min à 16 h et à des températures de 500 à 800 °C ont été effectués dans un four tubulaire en quartz (SRMP, CEA Saclay) sous vide secondaire (10^{-7} mbar). La **Figure II. 33** présente un schéma du dispositif de recuit utilisé.

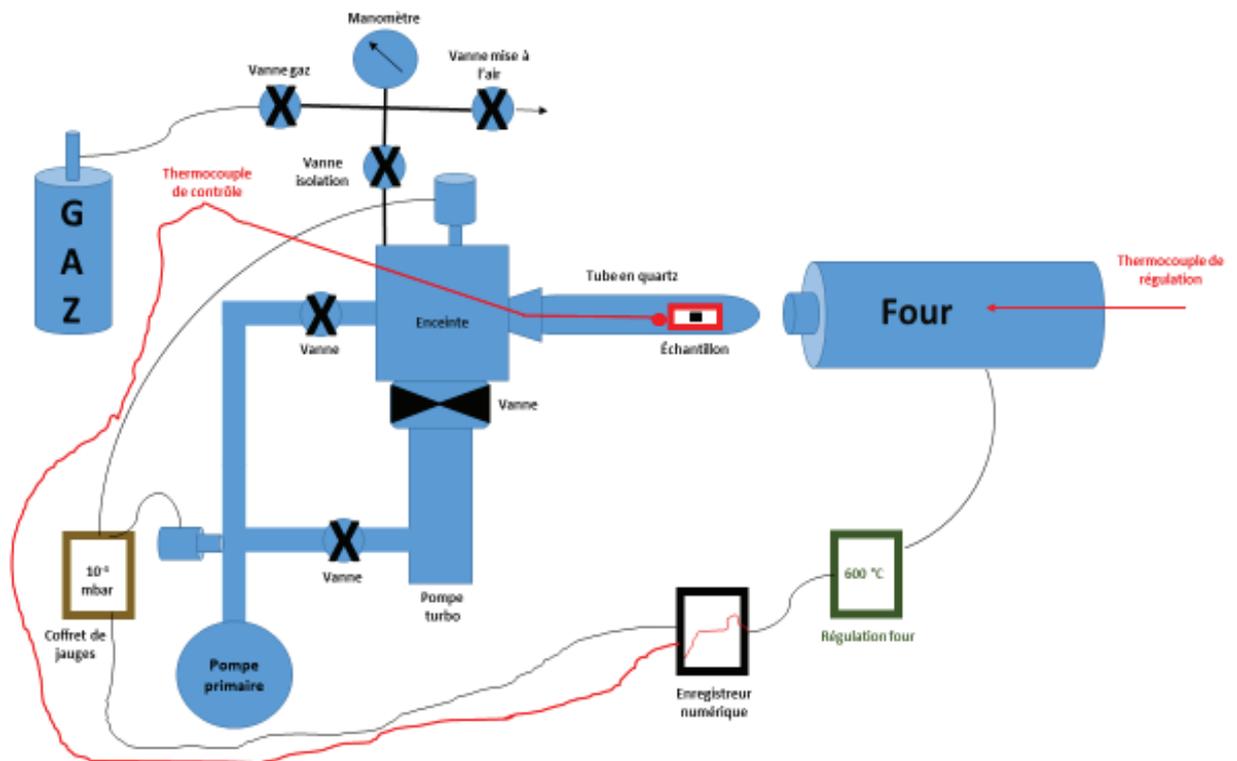


Figure II. 33 : Représentation schématique du four utilisé pour réaliser les différents recuits.

L'échantillon est positionné à l'intérieur d'un tube en quartz raccordé à une enceinte dans laquelle le vide est effectué par un groupe de pompage (pompe primaire et pompe turbo). Il permet d'atteindre un vide de 10^{-7} mbar. Le recuit est réalisé à l'aide d'un four résistif régulé au moyen d'un thermocouple. Le contrôle de la température est effectué par ce thermocouple placé à l'intérieur de tube en quartz au plus près de l'échantillon.

II. 5. SUIVI DE L'EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION PAR TOF-SIMS

Afin de déterminer les profils de lithium dans nos échantillons après les différentes implantations et traitements thermiques, nous avons réalisé des analyses TOF-SIMS. Pour cela, nous avons fait appel à l'entreprise Science et Surface à Lyon. Les analyses TOF-SIMS ont été réalisées par J. Amalric. L'appareil utilisé est un TOF-SIMS 5 de la marque IONTOF.

- **Description de la technique TOF-SIMS**

Le TOF-SIMS est une technique de caractérisation qui permet de déterminer les informations et d'identifier les éléments (composition) présents dans le matériau qui le constitue. Le principe général de la technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions appelé ions primaires et d'analyser les ions secondaires émis lors de la pulvérisation en fonction du temps d'abrasion. C'est une technique d'analyse destructive. La **Figure II. 34** montre une illustration du principe de la technique.

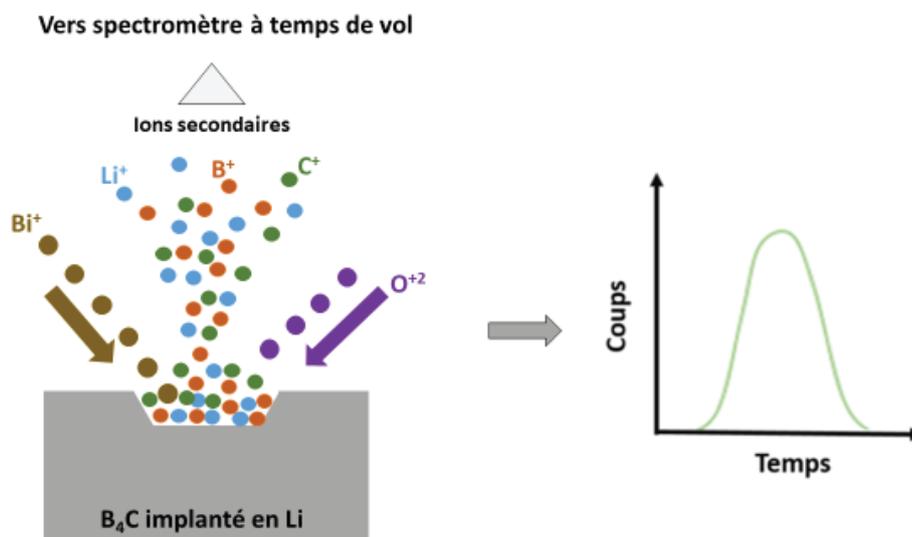


Figure II. 34 : Schéma de principe du TOF-SIMS. Les flèches marron et violet représentent les faisceaux d'ions primaires. Les points bleus, oranges et verts représentent respectivement les atomes de lithium, bore et du carbone abrasés.

Pour effectuer les analyses, deux faisceaux d'ions primaires pulsés ont été utilisés en alternance pour réaliser des mesures en SIMS dynamique. Un faisceau d'ions d'oxygène (O^{2+}) de 1 keV, avec un courant réglé à 500 nA environ balayant une surface d'environ $150 \times 150 \mu m^2$ est envoyé à la surface de l'échantillon pour pulvériser un cratère de quelques nanomètres de profondeur. Pour l'analyse, un faisceau d'ions de bismuth (Bi^+) d'une énergie de 25 keV avec un courant de 1,5 pA est envoyé au centre du cratère sur une surface de $50 \times 50 \mu m^2$ afin d'éviter tout effet de paroi du cratère. Les ions secondaires émis depuis le matériau lors de la pulvérisation par les ions Bi^+ sont collectés et ensuite accélérés dans la

colonne secondaire puis séparés à l'aide d'un spectre de masse en fonction du rapport masse/charge. On obtient donc des chronogrammes qui donnent l'évolution du nombre d'ions détectés en fonction du temps d'abrasion du faisceau du lithium (espèce implantée) qui est notre élément d'étude, ainsi que des éléments de bore et de carbone qui constituent la matrice de B_4C qui sont normalement constants (matrice B_4C de composition homogène) et qui servent de référence interne de l'échantillon. La **Figure II. 35** montre un exemple des chronogrammes de chaque espèce suivie.

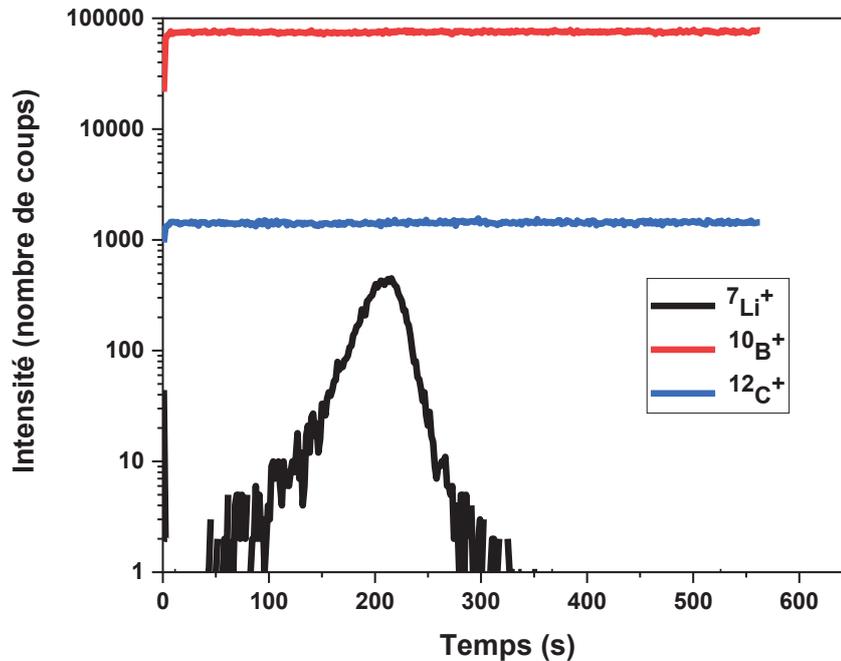


Figure II. 35 : Chronogrammes des espèces ${}^7Li^+$, ${}^{10}B^+$ et ${}^{12}C^+$ dans un échantillon de B_4C implanté en Li à 1×10^{14} at/cm².

Nous avons également suivi l'évolution de l'oxygène (impureté), qui peut entraîner des modifications des propriétés physiques et mécaniques du matériau. En surface (< 70 nm), l'oxygène présente avec une quantité importante dans les matériaux pour les deux types de poudre HD20 et ERM. Cependant, vers la profondeur du matériau, la teneur en oxygène devient faible, et on retrouve l'écart d'un facteur 100 indiqué sur les poudres. On admettra qu'il ne présente aucun effet sur la modification des propriétés du matériau.

- **Traitement des données**

Il est nécessaire de normaliser l'abscisse (temps d'abrasion) et l'ordonnée (nombre de coups), pour obtenir des profils de concentration en fonction de la profondeur. Pour cela, deux étapes sont nécessaires :

- **Conversion du temps d'abrasion en profondeur**

Ceci est effectué par des mesures d'interférométrie optique qui ont été réalisées au laboratoire LaMCoS de l'INSA Lyon par P. Sainsot. Elles permettent d'obtenir la profondeur

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

des cratères créés lors de l'abrasion par TOF-SIMS. L'appareillage utilisé est un profilomètre de la marque Sensofar Neox. La **Figure II. 36** présente une cartographie en 2D d'un cratère TOF-SIMS sur un échantillon de B_4C implanté en Li.

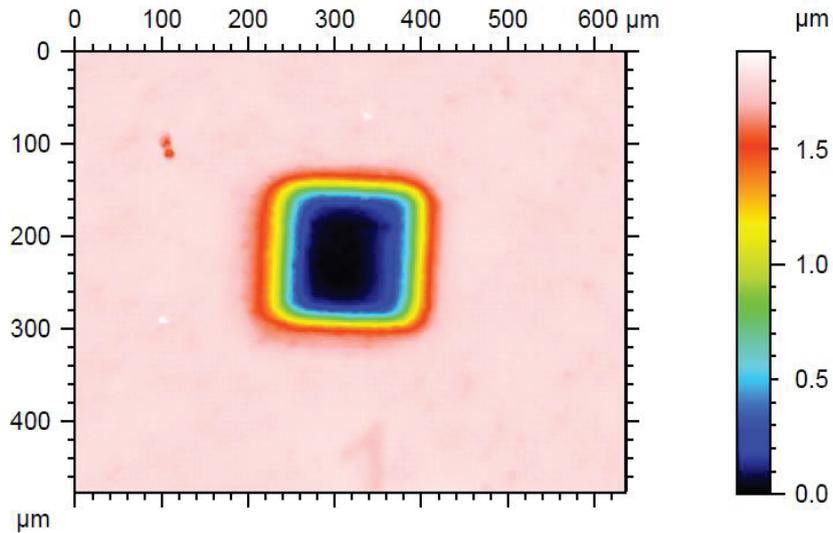


Figure II. 36 : Cartographie en 2D d'un échantillon de B_4C implanté en Li.

Le profil moyen de la profondeur du cratère a été déterminé en utilisant le logiciel MountainsMap® de Digital Surf. La **Figure II. 37** montre le profil en profondeur d'un cratère d'un échantillon de B_4C

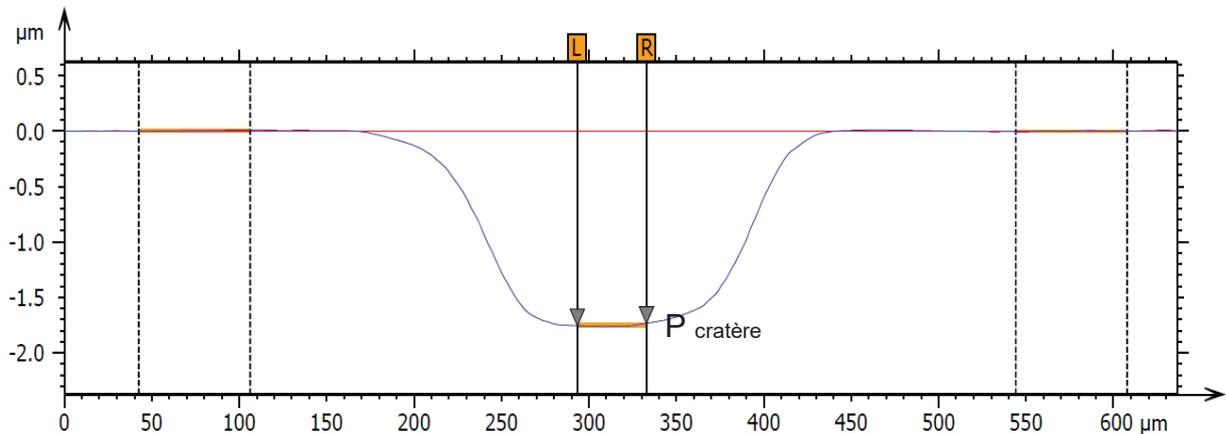


Figure II. 37 : Profil moyen d'un cratère d'un échantillon de B_4C .

Connaissant la profondeur abrasée, on peut calculer la vitesse d'abrasion moyenne selon la formule suivante :

$$V_{\text{abrasion}} = \frac{P_{\text{cratère}}}{t_{\text{abrasion}}} \quad \text{Eq II. 1}$$

Avec :

V_{abrasion} : vitesse d'abrasion moyenne en nm/s.

$P_{\text{cratère}}$: profondeur du cratère en nm

t_{abrasion} : temps total d'abrasion en s.

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Les mesures d'interférométrie optique obtenues sur l'ensemble des fonds des cratères montrent des rugosités différentes. Nous avons donc choisi les cratères les moins rugueux. Cela implique que l'incertitude sur la vitesse d'abrasion est faible. En supposant que cette vitesse d'abrasion soit constante tout au long de la mesure, la profondeur à chaque instant d'abrasion est donnée par la formule suivante :

$$\textit{Profondeur} = V_{\textit{abrasion}} \times \textit{temps d'abrasion} \quad \textit{Eq II.2}$$

En considérant que l'incertitude sur le temps d'abrasion est négligeable, l'incertitude associée pour le calcul de chaque profondeur P_i à chaque instant t_i est déterminée avec la relation :

$$u(P_i) = t_i \times \frac{R}{\textit{temps total}} + u(x) \quad \textit{Eq II.3}$$

Avec :

R : résolution en fond des cratères. La valeur choisie est de 50 nm. Elle correspond à la zone inexploitable des profils.

u(x) : résolution de la technique TOF-SIMS estimée à environ 5 nm.

Il est important de noter qu'en TOF-SIMS, on ne peut pas prendre en compte les 5 à 10 premiers nanomètres car les effets de surface rendent les profils inexploitables. Cependant, dans notre cas, le suivi du signal de l'oxygène indique sa présence en gradient important sur environ les 50 premiers nanomètres et le rapport B/C n'est pas du tout constant sur cette profondeur. Donc sur les 50 premiers nanomètres, on ne prend pas en considération l'évolution des profils.

➤ Conversion du nombre de coups détecté en concentration atomique

Le TOF-SIMS est une méthode d'analyse semi-quantitative. Cela signifie que la quantité de matière est mesurée selon une échelle arbitraire. Il est donc nécessaire d'introduire une référence pour calibrer cette échelle arbitraire. Dans notre cas, la première étape consiste à normaliser les intensités de Li par rapport à un signal invariant de la matrice dans le but de comparer les spectres expérimentaux entre eux. Nous avons choisi le signal du bore comme référence interne.

$$I_{i,norm} = \frac{I_i}{I_{ref.interne}} \quad \textit{Eq II.4}$$

Ensuite, dans un second temps, les intensités détectées en nombre de coups en fonction du temps d'abrasion sont converties en concentration en utilisant la méthode du RSF (Relative Sensitive Factor) en at/cm² développé par Wilson en 1995 [77].

$$RSF = \frac{\varphi \times \overline{I_{ref}}}{(\sum I_i - (I_{bf} \times n_c)) \times t_c \times v_{abr}} \quad \textit{Eq II.5}$$

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Avec :

ϕ : fluence d'implantation en at/cm².

I_{ref} : valeur moyenne du signal du bore, notre référence interne en nombre de coups.

I_i : intensité de l'espèce i (qui est le lithium dans notre cas) en nombre de coups.

I_{bf} : intensité du bruit de fond en nombre de coups.

n_c : nombre de cycles.

t_c : temps d'un cycle.

$(\sum I_i - (I_{bf} \times n_c))$: aire sous la courbe mesurée sur le signal de Li en fonction du temps.

V_{abr} : vitesse d'abrasion moyenne en cm/s.

Cela permet ensuite de convertir le signal Li en concentration relative de Li par rapport à l'élément de référence, ici ¹⁰B.

La concentration de lithium est ensuite donnée par la formule suivante :

$$[i] = RSF \times I_{i,norm} \quad \text{Eq II. 6}$$

Avec :

$[i]$: concentration en at/cm³.

$I_{i,norm}$: rapport entre le nombre de coup de l'espèce étudiée Li sur la référence interne de la matrice (le bore) à un instant i.

La concentration en % atomiques est donnée par la formule suivante :

$$[i]_{\%at} = \frac{[i]_{(at/cm^3)}}{\frac{\phi}{P} + N_A \frac{\rho}{M}} \times 100 \quad \text{Eq II. 7}$$

Avec :

ϕ : fluence d'implantation.

P : profondeur du cratère (nm).

N_A : nombre d'Avogadro (6,023×10²³ /mol).

ρ : masse volumique (g/cm³).

M : masse molaire (g/mol).

L'incertitude sur le RSF a été pour chaque fluence d'implantation déterminée avec la relation :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 \quad \text{Eq II. 8}$$

Où :

σ : écart-type associé.

n : nombre de cratères effectués.

\bar{x} : moyenne du RSF sur l'ensemble des mesures.

x_i : valeur du RSF pour le i-ème cratère.

La démarche appliquée pour l'étude de la diffusion du Li dans notre travail sera détaillée par la suite du chapitre.

- **Répétabilité de la technique d'analyse TOF-SIMS**

Pour chaque échantillon de B₄C implanté en Li, trois cratères différents ont été réalisés. La **Figure II. 38** présente un exemple des profils tels qu'implantés (TQ) obtenus sur un échantillon implanté en Li à une énergie de 170 keV et avec une fluence de 1×10^{14} at/cm², provenant d'une analyse TOF-SIMS qui a été réalisée le même jour. Ces profils sont comparés au profil calculé par le logiciel SRIM.

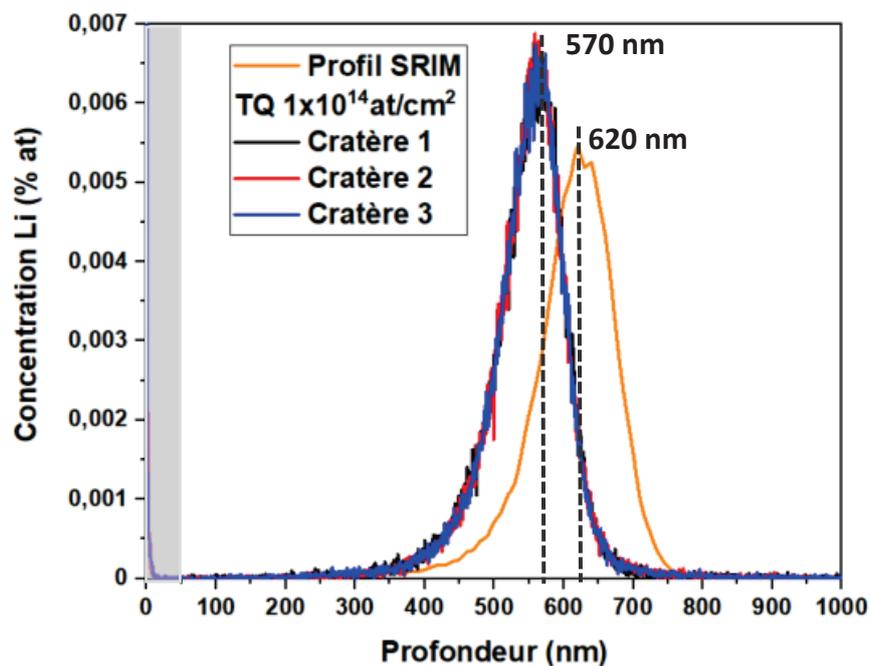


Figure II. 38 : Comparaison du profil de concentration du Li dans B₄C calculé par SRIM avec ceux obtenus par SIMS sur un échantillon TQ implanté à 1×10^{14} at/cm².

Nous observons que les profils obtenus sur un échantillon de référence qui a été analysé le même jour sont parfaitement confondus. Ils montrent une bonne répétabilité de nos analyses TOF-SIMS. Cependant, on observe que ces trois profils du TQ présentent un R_p à 570 nm par rapport au R_p du profil SRIM qui est à 620 nm. Cet écart peut être expliqué par l'évaluation erronée de la profondeur estimée par le logiciel SRIM.

- **Comparaison des profils de référence TQ**

Afin d'étudier la diffusion du Li implanté dans nos échantillons de B₄C, nous avons effectué des analyses TOF-SIMS durant différentes sessions. Il a été observé que les profils de concentration de référence TQ obtenus d'une session à une autre ne sont pas confondus (**Figure II. 39**). Ils présentent un décalage du maximum d'implantation mais avec des aires identiques. Ce problème de recalage des profils à la profondeur réelle d'implantation du Li

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

est lié principalement à l'incertitude sur la vitesse d'abrasion qui elle-même dépend de l'état de surface des échantillons (rugosité en particulier).

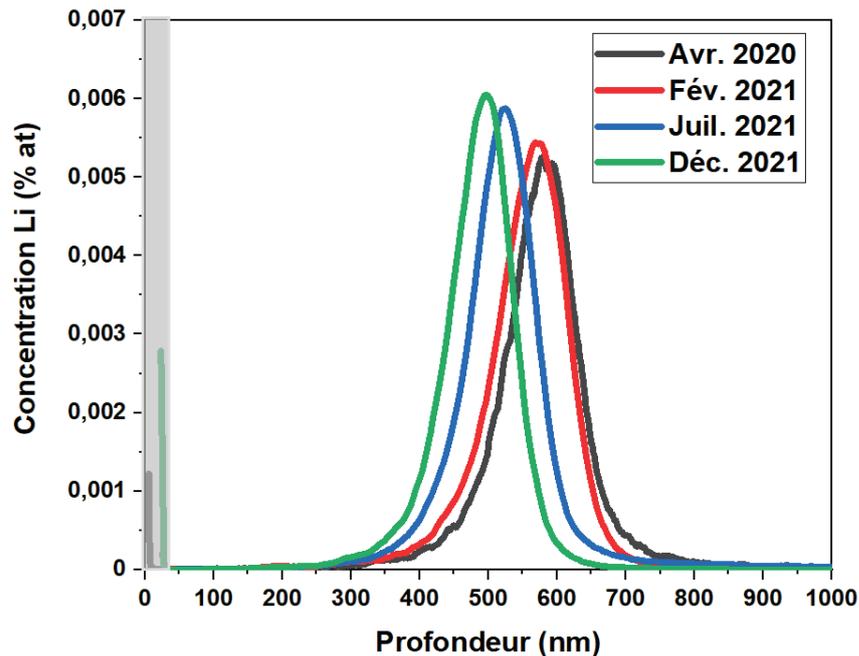


Figure II. 39 : Profils de concentration du lithium obtenus en 2020 et 2021 sur un même échantillon de B_4C implanté en Li à une énergie de 170 keV et avec une fluence de 1×10^{14} at/cm².

Pour remédier au décalage du maximum d'implantation des profils qui ont été analysés durant différentes sessions et les comparer entre eux, nous avons développé un protocole d'analyse visant à les normaliser. Le principe de ce protocole consiste à comparer dans un premier temps tous les profils tels qu'implantés servant de référence pour chaque session de mesure. Les profils initiaux ont été ajustés par des profils gaussiens. Ensuite, nous avons calculé la variance et la moyenne des profondeurs pour l'ensemble de ces gaussiennes. Cette moyenne sera alors considérée comme la profondeur réelle d'implantation du lithium dans le carbure de bore et la variance calculée représente la dispersion des profils. Elle va donc constituer la précision maximale avec laquelle les profondeurs pourront être calibrées. Nous avons déterminé une profondeur moyenne (R_m) de 550 ± 25 nm. Cette correction est cruciale pour pouvoir comparer les profils.

Chaque profil a ainsi été normalisé de la façon suivante :

- Pour l'échelle de la profondeur (abscisse) : la valeur du maximum d'implantation (R_p) est divisée par la profondeur moyenne des TQ R_m .
- Pour l'échelle de la concentration atomique (ordonnée) : la valeur de chaque concentration est multipliée par le facteur R_m/R_p .

En appliquant cette procédure, comme nous pouvons le voir sur la **Figure II. 40**, nous avons des profils recentrés avec des aires identiques grâce à la transformation homothétique par le facteur (R_m/R_p).

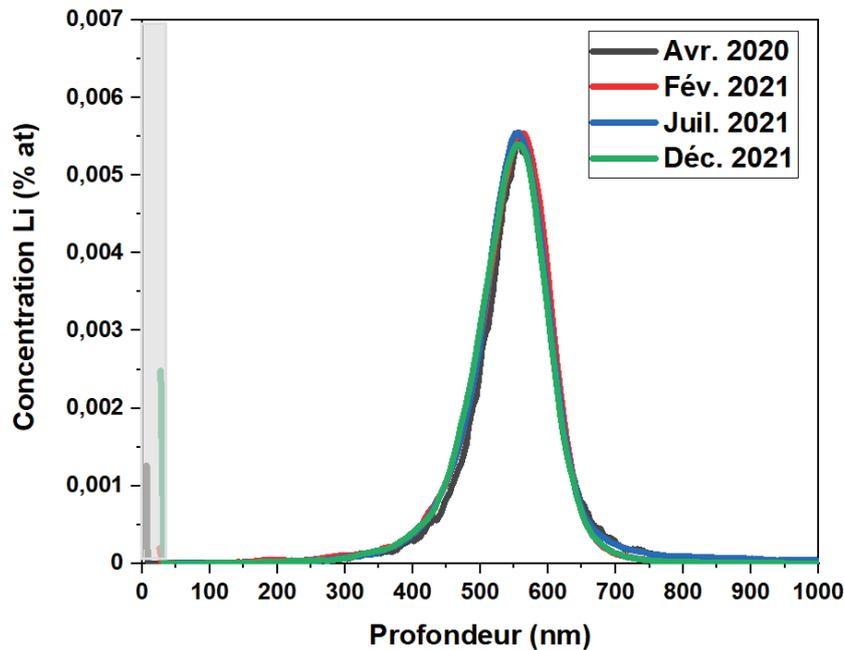


Figure II. 40 : Profils de concentration du lithium obtenus en 2020 et 2021 sur un même échantillon de B₄C implanté en Li à une énergie de 170 keV et avec une fluence de 1×10¹⁴ at/cm² après normalisation.

- **Ajustement des profils de Li TQ**

La **Figure II. 41** ci-dessous présente un exemple d'un profil de référence de concentration de Li (TQ) à faible fluence 1×10¹⁴ at/cm² qui a été ajusté avec une gaussienne. L'écart-type σ_i de la gaussienne d'ajustement est de 46 nm. Nous observons que le profil de référence TQ présente des écarts avant et après le pic d'implantation par rapport à l'ajustement gaussien, comme montré sur la **Figure II. 41**. Ces trainées peuvent être expliquées de la manière suivante :

- Avant le pic d'implantation : effet de l'implantation (effet parapluie).
- Derrière le pic d'implantation : effet du TOF-SIMS (redéposition du Li).

Même si l'ajustement n'est pas parfait, l'ajustement par une gaussienne est globalement satisfait et sera suffisant pour déterminer l'écart-type utilisé pour le calcul du coefficient de diffusion.

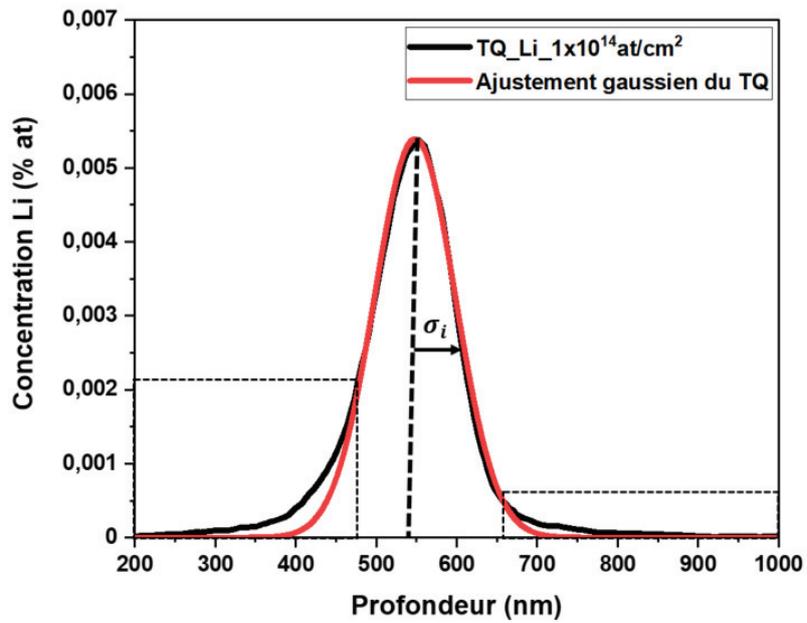


Figure II. 41 : Profil de concentration de référence TQ à 1×10^{14} at/cm² et l'ajustement par une gaussienne.

II. 6. TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES

Deux techniques d'analyse complémentaires ont été utilisées pour caractériser les modifications structurales des matériaux B₄C. La spectroscopie Raman permet de caractériser le désordre de la structure cristalline du matériau et le MET permet d'observer sa microstructure.

II. 6. 1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive qui permet en particulier d'étudier l'évolution du désordre local d'un matériau lors d'une implantation et/ou irradiation. Son principe repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire JANNUS au CEA Saclay sur le spectromètre InVia Reflex de la société Renishaw équipé d'un microscope Leica DM2500. Un laser vert de longueur d'onde 532 nm a été utilisé. Un objectif ×50 a été utilisé. Pour un coefficient d'absorption de 2200 cm⁻¹ pour la longueur d'onde 532 nm [26], la longueur d'onde utilisée conduit à analyser une épaisseur de l'ordre du micron.

- **Principe de la diffusion Raman**

Lorsqu'un faisceau laser est envoyé sur la surface d'un matériau, il va interagir avec les atomes de ce matériau. Cette interaction implique soit la réflexion, l'absorption, la transmission ou la diffusion de la lumière incidente. La technique Raman consiste à étudier uniquement la lumière diffusée. Selon l'interaction entre la lumière incidente (photons) et les électrons de la matière, nous avons deux types de diffusion :

- Diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh, quand le photon diffusé possède la même énergie que le photon incident.
- Diffusion inélastique ou diffusion Raman : nous distinguons deux cas possibles. Dans le premier cas, quand le photon diffusé a une énergie inférieure au photon incident, on parle de diffusion Raman Stokes. Dans le second cas, quand le photon diffusé a une énergie supérieure à celle du photon incident, on parle de diffusion Raman anti-Stokes.

La **Figure II. 42** ci-dessous illustre les différents types de diffusion de la lumière qui ont été décrits.

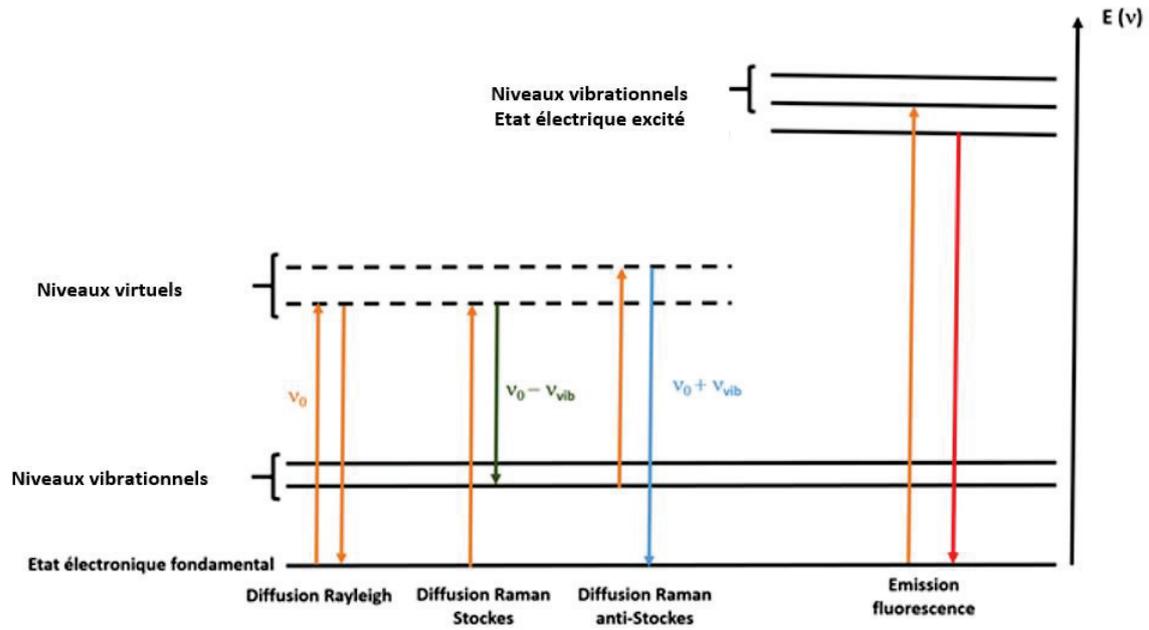


Figure II. 42 : Diagramme présentant les diffusions : Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes.

Le faisceau de lumière diffusée induit une déformation du nuage électronique des atomes du matériau et une polarisation des liaisons du matériau. Le moment dipolaire électrique \vec{P} est exprimé par la relation suivante [78] :

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \times \vec{E} \quad \text{Eq II. 9}$$

Avec :

$\vec{\alpha}$: polarisabilité qui décrit l'effet de polarisation sous l'effet du champ électrique E . Pour un mode de vibration particulier de la molécule à une fréquence de ν_{vib} , elle est définie par : $\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q_0 \cos(2\pi \nu_{vib} t)$ où α_0 correspond à la polarisabilité à l'état d'équilibre, Q représente le déplacement par rapport à la position d'équilibre et Q_0 c'est son amplitude.

E : champ électrique associé à l'onde électromagnétique incidente possède une fréquence ν_0 et une amplitude E_0 . Il est défini par : $E = E_0 \cos(2\pi \nu_0 t)$.

En remplaçant l'expression de α et E dans l'Eq II. 9, on obtient :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q_0 \cos(2\pi \nu_{vib} t) E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad \text{Eq II. 10}$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) Q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t] \}$$

$$\text{Eq II. 11}$$

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Dans ce développement de l'équation de la polarisation, le premier terme correspond à la diffusion de Rayleigh, pour laquelle l'énergie des photons diffusés est la même que les photons incidents (ils ont donc la même fréquence ν_0). Le deuxième terme de l'équation indique que la fréquence des photons diffusés $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ est inférieure à la fréquence des photons incidents ν_0 , cela implique une perte d'énergie des photons diffusés, on parle alors de la diffusion Raman Stokes : dans ce cas, la fréquence des photons diffusés est diminuée. Le dernier terme de l'équation correspond au contraire à des transitions augmentant l'énergie du photon diffusé : les photons diffusés ont une fréquence $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ supérieure à la fréquence des photons incidents ν_0 , nous avons donc un gain d'énergie des photons diffusés, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

- **Appareillage de mesure**

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectroscope InVia Reflex (Renishaw) équipé d'un microscope Leica DM2500. Il est doté de trois sources de laser : un vert (532 nm), un rouge (633 nm) et un bleu (457 nm). Dans notre cas, nous avons utilisé le laser vert (532 nm) avec une puissance de 0,1 mW pour éviter tout endommagement du matériau pendant l'analyse. Les photons diffusés sont ensuite collectés et convertis en signal à l'aide d'un détecteur CCD. Les mesures obtenues ont été réalisées dans une gamme spectrale de 100 à 1800 cm^{-1} . Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel WiRE 4.4. Il est important de noter qu'avant de réaliser chaque mesure, une calibration est effectuée à l'aide d'un échantillon monocristallin de silicium présentant une bande très intense à une fréquence de 520,6 cm^{-1} .

- **Conditions d'analyse**

La plupart des analyses mises en œuvre sont des cartographies. Elles sont réalisées à l'aide du laser vert de longueur d'onde 532 nm qui permet de sonder dans le matériau une profondeur de l'ordre de 1 μm avec un objectif $\times 50$. La puissance de laser est de 10 % de la puissance nominale en balayant avec un pas de 3 μm . A chaque pas, Le temps d'acquisition par spectre est de 10 secondes sur une gamme spectrale comprise entre 100 à 1800 cm^{-1} .

L'intérêt de faire des cartographies est d'avoir des informations sur une zone regroupant plusieurs grains. La **Figure II. 43** ci-dessous présente un exemple d'une cartographie Raman de B_4C vierge après le traitement des données avec le logiciel WiRE 4.4.

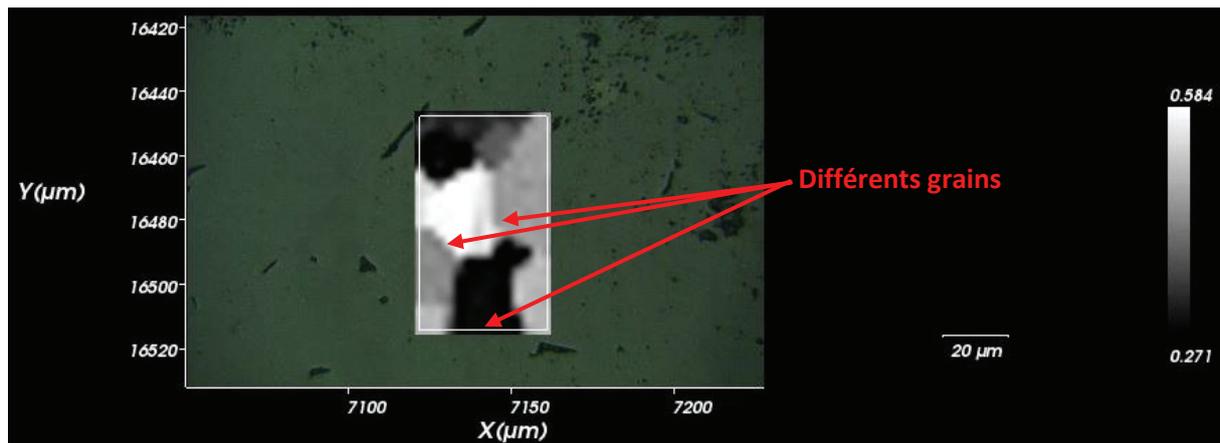


Figure II. 43 : Cartographie Raman de B_4C vierge, poudre ERM (gros grains) en fonction de l'intensité de la bande 480 cm^{-1} avec laser vert (pas : $3\text{ }\mu\text{m}$, puissance : 10 % de la puissance nominale et temps d'acquisition par spectre : 10 s).

- Spectroscopie Raman du carbure de bore

Comme on l'a vu au CHAPITRE I, les spectres Raman vont nous servir à mesurer l'endommagement du matériau après implantation et/ou irradiation Au et sa restructuration en température. Pour cela, on analyse l'évolution de l'aire des pics ou de leur largeur. Néanmoins, l'évolution n'est pas si évidente à observer notamment à cause du signal Raman qui peut différer selon l'orientation cristalline. On peut le voir sur la **Figure II. 44** qui montre deux spectres Raman expérimentaux normalisés par rapport à l'aire de la bande la plus intense (1086 cm^{-1}) mesurés sur deux grains différents. Les différences d'intensité observées peuvent être expliquées par les différentes orientations cristallines des grains [28]. Pour résoudre ce problème, nous allons identifier un grain, ensuite nous suivrons son évolution en fonction des recuits.

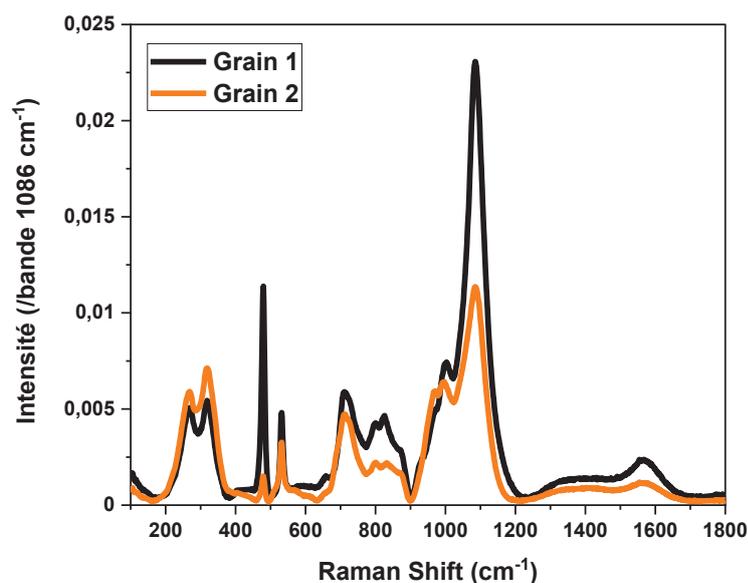


Figure II. 44 : Spectres Raman de deux grains d'un échantillon de B_4C vierge obtenus avec le laser vert (532 nm).

CHAPITRE II. Matériaux de l'étude et dispositifs expérimentaux

Nous nous sommes intéressés principalement au doublet de basse fréquence 480/531 cm^{-1} , représentant respectivement la pseudo-rotation de la chaîne et la libération de l'icosaèdre (**Section I. 2. 4. e**), ainsi qu'au massif de haute fréquence compris entre 900 et 1200 cm^{-1} regroupant cinq bandes, dont une à 1000 cm^{-1} liée aux étirements des liaisons des icosaèdres, et une à 1086 cm^{-1} correspondant à un mode de vibration mixte icosaèdre/chaîne.

II. 6. 2. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour caractériser la microstructure fine des échantillons, essentiellement les défauts engendrés après implantation/irradiation (boucles, lignes de dislocation, précipités et cavités), et leurs évolutions en fonction des traitements thermiques.

Les observations ont été réalisées avec Sylvie DORJOT (SRMA, CEA Saclay) sur un microscope électronique en transmission ARM (JEOL Neo), doté d'un canon à effet de champ (Japan Electron Optical Lens). Ce microscope opère à une accélération maximale des électrons de 200 keV avec une résolution de 1,1 Å. Il dispose d'une caméra CDD 4k×4k pixels.

La préparation des lames a été faite par FIB (Focused Ion Beam) au CEA de Saclay (SRMA) par Benoit ARNAL et à l'IEMN-CNRS à Lille par David TROADEC (**Figure II. 45**). Des lames de 1 à plusieurs μm de profondeur ont été réalisées afin d'observer les différentes zones d'intérêt.

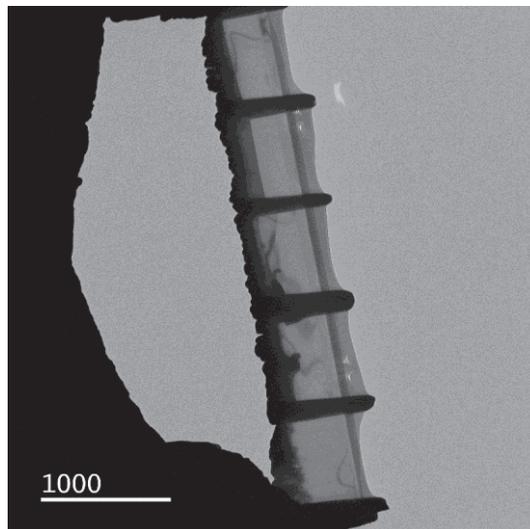


Figure II. 45 : Image MET d'une lame obtenue au FIB d'un échantillon de B_4C implanté en Li à $1 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$.

Maintenant, nous allons pouvoir passer à la description des résultats et leur discussion.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Ce chapitre présente l'étude du comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore. L'objectif est de déterminer des coefficients de diffusion apparents dans la gamme de températures 500 – 800 °C, proche de celle de fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium RNR-Na.

Nous nous intéressons dans une première partie à l'impact de la fluence d'implantation initiale du Li sur l'évolution des profils TOF-SIMS obtenus en fonction de la température. Cette étude a été réalisée sur des échantillons de B₄C à gros grains (taille de grains entre 10 et 50 μm). Nous présenterons les résultats qui nous permettent de déduire les paramètres de diffusion du lithium dans le carbure de bore.

Dans une deuxième partie, nous étudierons le rôle de la taille de grains sur la mobilité du lithium. Des échantillons de carbure de bore à petits grains de la poudre HD20 (taille de grains entre 0,3 et 0,8 μm) ont été étudiés et comparés à ceux du B₄C à gros grains de la poudre ERM.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Sommaire du chapitre

III. 1. DIFFUSION THERMIQUE DU Li DANS B₄C A GROS GRAINS.....	87
III. 1. 1. Etude de l'évolution des profils de concentration de Li par TOF-SIMS.....	87
III. 1. 2. Comparaison de l'évolution des profils 1×10^{14} at/cm ² et 1×10^{16} at/cm ²	96
III. 1. 3. Modélisation de la diffusion thermique et extraction des coefficients de diffusion apparents.....	98
III. 1. 4. Discussion des résultats et comparaison avec la littérature	106
III. 2. ROLE DE LA TAILLE DES GRAINS SUR LA MOBILITE DU LITHIUM	111
III. 2. 1. Evolution des profils de concentration du Li	111
III. 2. 2. Interprétation des profils de concentration du Li	113
III. 3. CONCLUSION	122

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

III. 1. DIFFUSION THERMIQUE DU Li DANS B₄C A GROS GRAINS

Cette partie a pour but de décrire la diffusion thermique du lithium implanté dans le B₄C. Pour cela, nous analysons l'influence de la concentration de Li et de la température de recuit dans la gamme de température de 500 à 800 °C. Seuls des échantillons de B₄C à gros grains (poudre ERM) sont étudiés.

Pour explorer l'effet de la concentration du Li sur sa diffusion thermique, nous avons implanté des échantillons à 1×10^{14} at/cm² pour minimiser et limiter le dommage généré par l'implantation et éviter la formation des clusters de Li. Nous avons également implanté des échantillons à 1×10^{16} at/cm² pour nous rapprocher des concentrations en réacteur.

III. 1. 1. Etude de l'évolution des profils de concentration de Li par TOF-SIMS

Pour étudier l'effet de la température sur la migration du Li, nous avons réalisé des recuits à 500, 600, 700 et 800 °C sur des durées de 0,5 à 16 h. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous. Pour rappel, les profils après recuit ont été aussi normalisés de la même manière que les profils tels qu'implantés. En effet, une référence a été analysée pour chaque session de mesures TOF-SIMS. Ainsi, pour chaque session d'analyse, l'échantillon référence est utilisé et on réalise la normalisation précédemment décrite dans le chapitre II. A l'aide de cette procédure de normalisation des profils de concentration du lithium, nous pouvons maintenant superposer les profils et observer leurs évolutions en fonction des conditions de recuit.

- **Recuit à 500 °C**

Pour les deux fluences d'implantation 1×10^{14} et 1×10^{16} at/cm², les profils de concentration du Li dans B₄C après recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h sont comparés aux profils tels qu'implantés sur la **Figure III. 46** Après un premier recuit à 500 °C pendant 4 h, quelle que soit la fluence en Li, nous observons que les profils évoluent par rapport au profil initial (TQ) non recuit, ce qui montre que la diffusion est activée. Mais nous remarquons que l'évolution est différente selon la fluence. Pour le profil correspondant à l'échantillon implanté à faible fluence, le traitement thermique à 500 °C pendant 4 h induit une asymétrie du profil par rapport au maximum d'implantation. On distingue un faible élargissement uniquement sur la partie droite (vers les fortes profondeurs) du profil de Li. Pour la forte fluence d'implantation, on constate qu'en plus de l'élargissement asymétrique, une partie du Li semble rester bloquée autour du maximum d'implantation. Vers la surface des échantillons (la partie du profil situé à gauche du Rp), les profils ne montrent aucune évolution par rapport aux profils TQ.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Après 16 h de recuit, l'évolution des profils est plus notable. Sur le profil à faible fluence, on observe un épaulement bien marqué par rapport au recuit de 4 h (voir la **Figure III. 46**), montrant un élargissement plus important vers la profondeur. Pour le profil à forte fluence, un élargissement significatif vers la profondeur similaire à celui de la faible fluence est observé. La quantité de Li non mobile au niveau du pic d'implantation semble diminuer par rapport à ce qui a été observé lors du premier recuit à 500 °C pendant 4 h. Vers la surface des échantillons (la région à gauche du Rp), le profil à faible fluence montre un élargissement faible par rapport à ce qui a été observé vers la profondeur. Pour le profil à forte fluence, dans cette région, le profil recuit est quasi identique au profil TQ. Il ne montre pas d'évolution significative.

Les aires des profils recuits et TQ ont été calculées. Elles permettent d'évaluer qu'aucun relâchement significatif de Li ne se produit hors des échantillons pour ces conditions de recuits.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

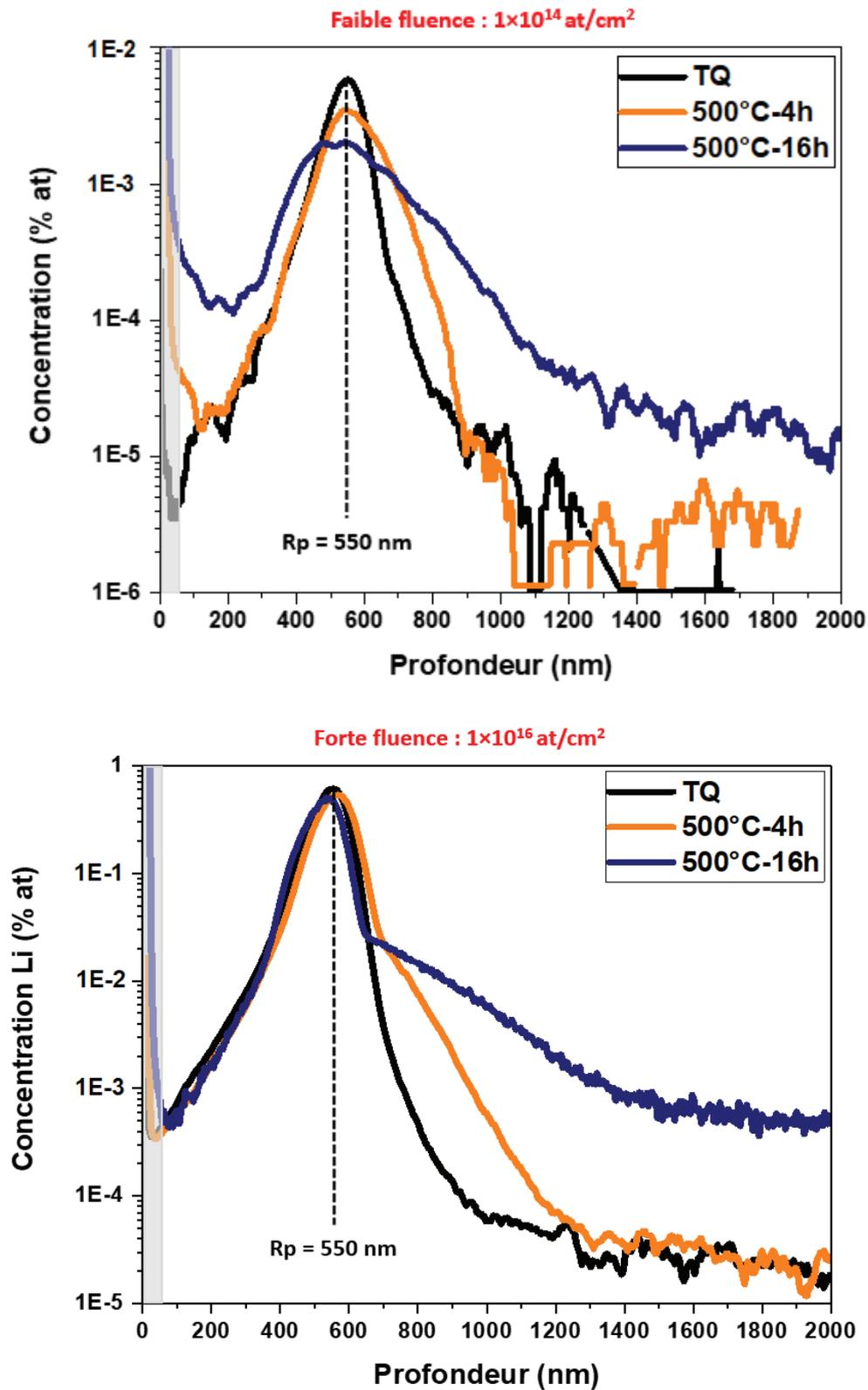


Figure III. 46 : Profils de concentration du Li implanté dans B_4C à 1×10^{14} at/cm² et 1×10^{16} at/cm² après recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

- Recuit à 600 °C

D'autres échantillons ont été recuits à 600 °C pendant 1 h et 3 h. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure III. 47**. L'observation des profils pour les deux fluences d'implantation met en évidence une évolution majeure qui se manifeste avec un élargissement important des profils recuits par rapport aux profils TQ, notamment vers la profondeur traduisant une diffusion du Li. Cependant, pour la forte fluence, vers le pic d'implantation, nous observons qu'il existe une contribution de Li qui n'évolue pas pour les deux recuits. Pour évaluer cette fraction de Li non mobile, nous avons d'abord déterminé l'aire de la partie du profil correspondant au Li mobile en profondeur. Pour cela, nous avons fait un ajustement à l'aide d'une demi-gaussienne pour calculer l'aire de cette composante mobile. Par la suite, en retirant cette composante ayant diffusé en profondeur, nous avons évalué la fraction de Li piégée (67 % pour le premier recuit 600 °C pendant 1 h et 39 % pour le deuxième recuit à 600 °C pendant 3 h).

De plus, nous remarquons également l'apparition d'un creux sur les profils qui n'est pas à la même profondeur à 1×10^{14} at/cm² (490 nm) et 1×10^{16} at/cm² (600 nm) indiquant une diminution de la concentration de Li. Cette diminution devient plus importante avec l'augmentation de la durée de recuit.

Enfin, à partir du calcul des aires des profils, pour la faible fluence, le relâchement du Li est évalué à environ 10 % (dans la limite significative par rapport aux incertitudes réalisées sur le facteur de sensibilité relatif RSF) après un traitement thermique à 600 °C pendant 3 h. Pour le premier recuit à 600 °C pendant 1 h, il n'y a pas de relâchement significatif du Li. Pour la forte fluence, aucun relâchement du Li n'a été observé pour ces conditions de recuit.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

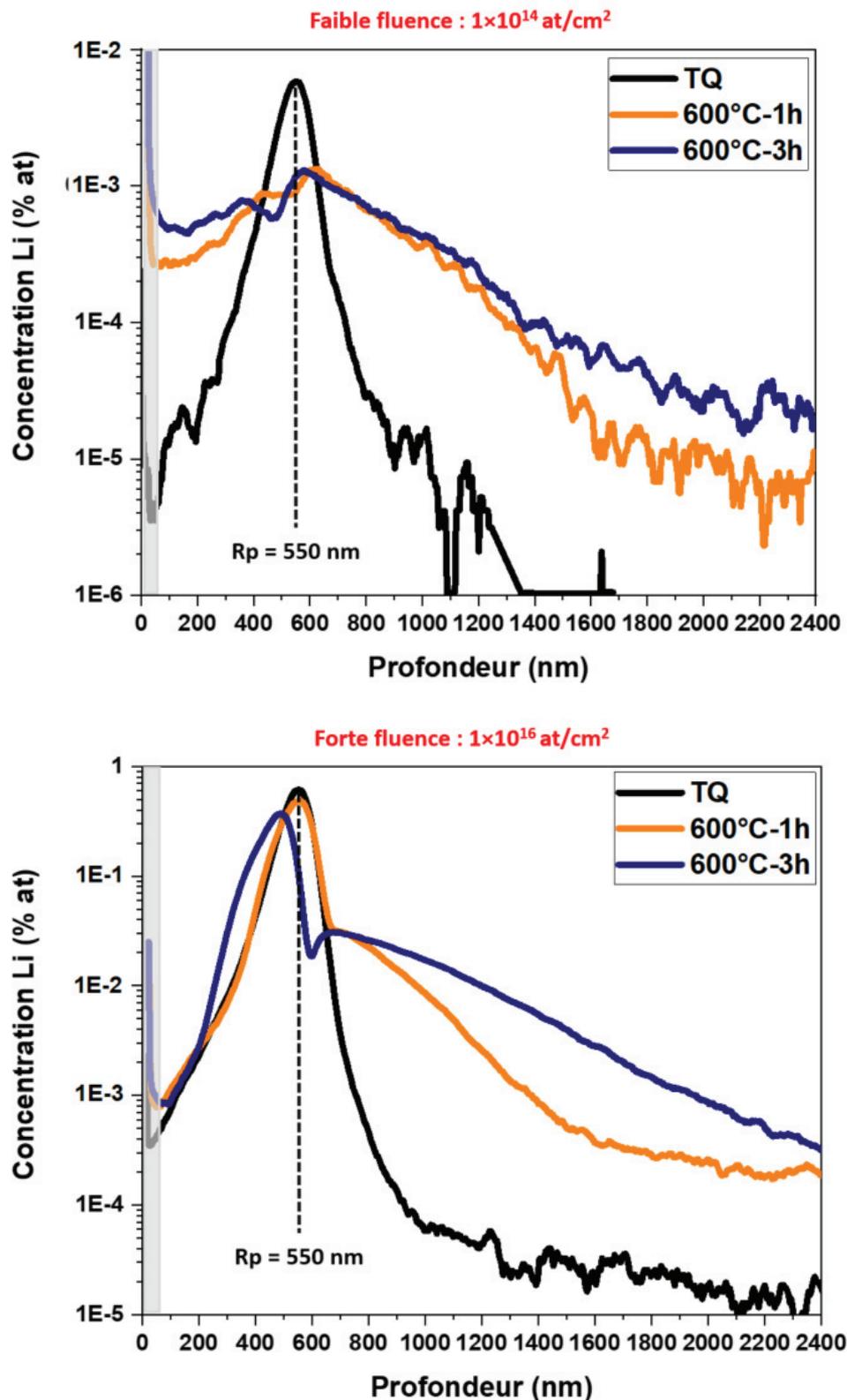


Figure III. 47 : Profils de concentration du Li implanté dans B_4C à 1×10^{14} at/cm² et 1×10^{16} at/cm² après recuit à 600 °C pendant 1 h et 3 h.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

- Recuit à 700 °C

Les profils de concentration obtenus sur des échantillons ayant subi un traitement thermique à 700 °C pendant 30 min sont présentés sur la **Figure III. 48**. On observe pour les deux fluences d'implantation un élargissement important en direction de la profondeur (vers la droite) avec une forte diminution de la concentration de Li et l'apparition d'un creux qui n'est pas à la même profondeur (voir la **Figure III. 48** flèches orange). Pour la forte fluence, une partie du profil de Li (une contribution de Li d'environ 40 %), autour de 580 nm, a la même forme que le profil implanté, ce qui semble indiquer un piégeage du Li (fraction non mobile) dans la zone implantée. La diminution de l'aire du profil recuit sous l'effet de la température indique un relâchement du Li de l'ordre de 20 % pour la faible fluence, et environ 10 % pour la forte fluence.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

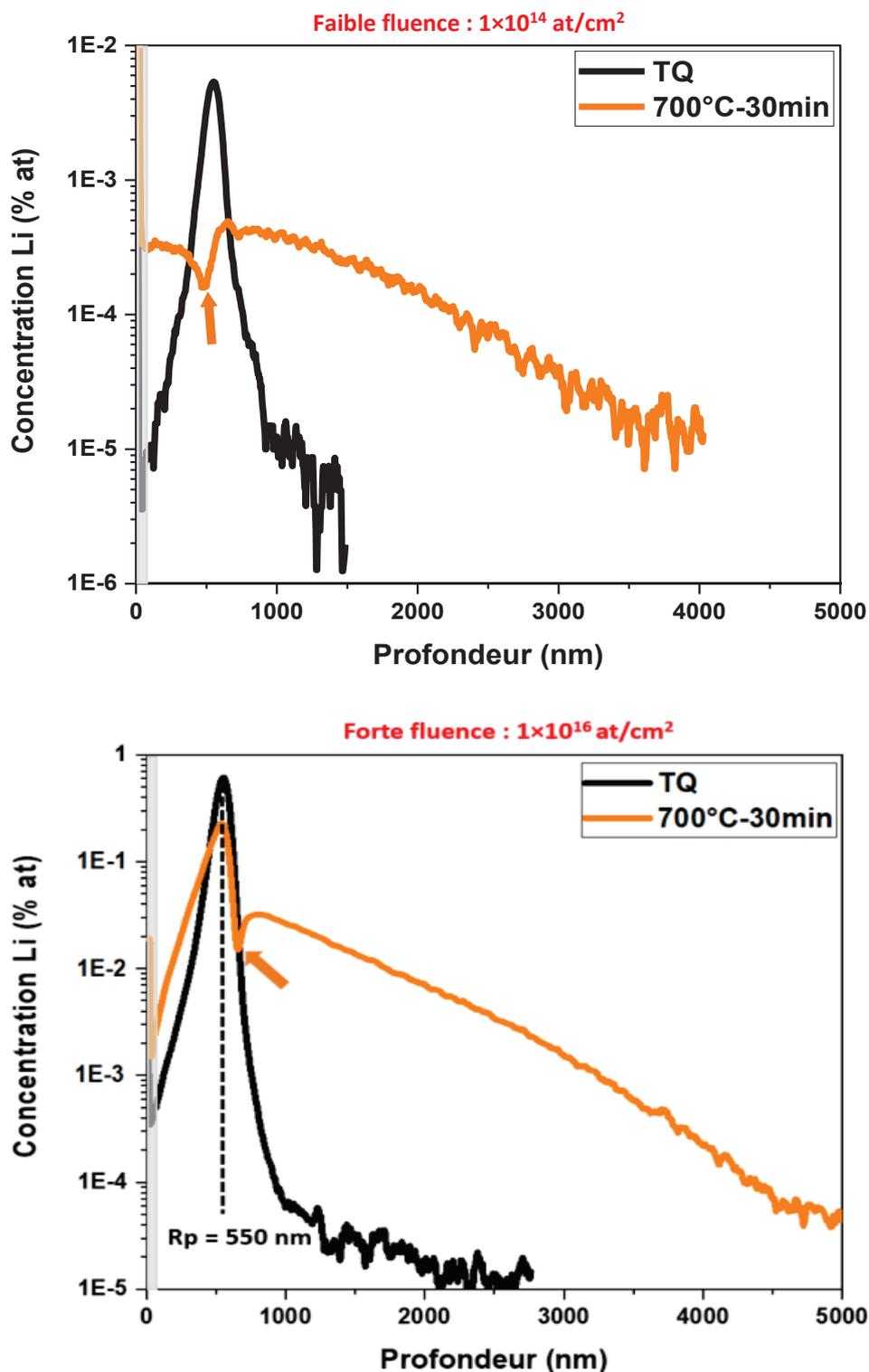


Figure III. 48 : Profils de concentration du Li implanté dans B_4C à 1×10^{14} at/cm² et 1×10^{16} at/cm² après recuit à 700 °C pendant 30 min. Les creux indiqués par les flèches sont clairement à des profondeurs différentes.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

- Recuit à 800 °C

Pour la faible fluence, le profil après recuit à 800 °C pendant 1h40 (**Figure III. 49**) est analysable jusqu'à plus de 10 µm en profondeur. Il présente la même forme caractéristique des profils à 600 et 700 °C avec d'une part un élargissement très important vers la profondeur du matériau traduisant une diffusion rapide et d'autre part un creux bien marqué situé vers 550 nm.

Pour la forte fluence, le Li a fortement diffusé dans le matériau, et on constate une quasi-disparition de la fraction piégée de Li observée pour les recuits à 600 et à 700 °C. Cela signifie qu'à cette température (800 °C), quasiment aucune contribution de Li ne reste bloquée dans la zone implantée.

Nous déterminons que ce recuit induit un relâchement du Li très important qui est de l'ordre de 50 % pour la faible fluence et de 30 % pour la forte fluence. On note que la différence de de Li relâché entre 1×10^{14} et 1×10^{16} at/cm² indique qu'il existe probablement des mécanismes qui empêchent la diffusion de Li implanté à 1×10^{16} at/cm² vers la surface.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

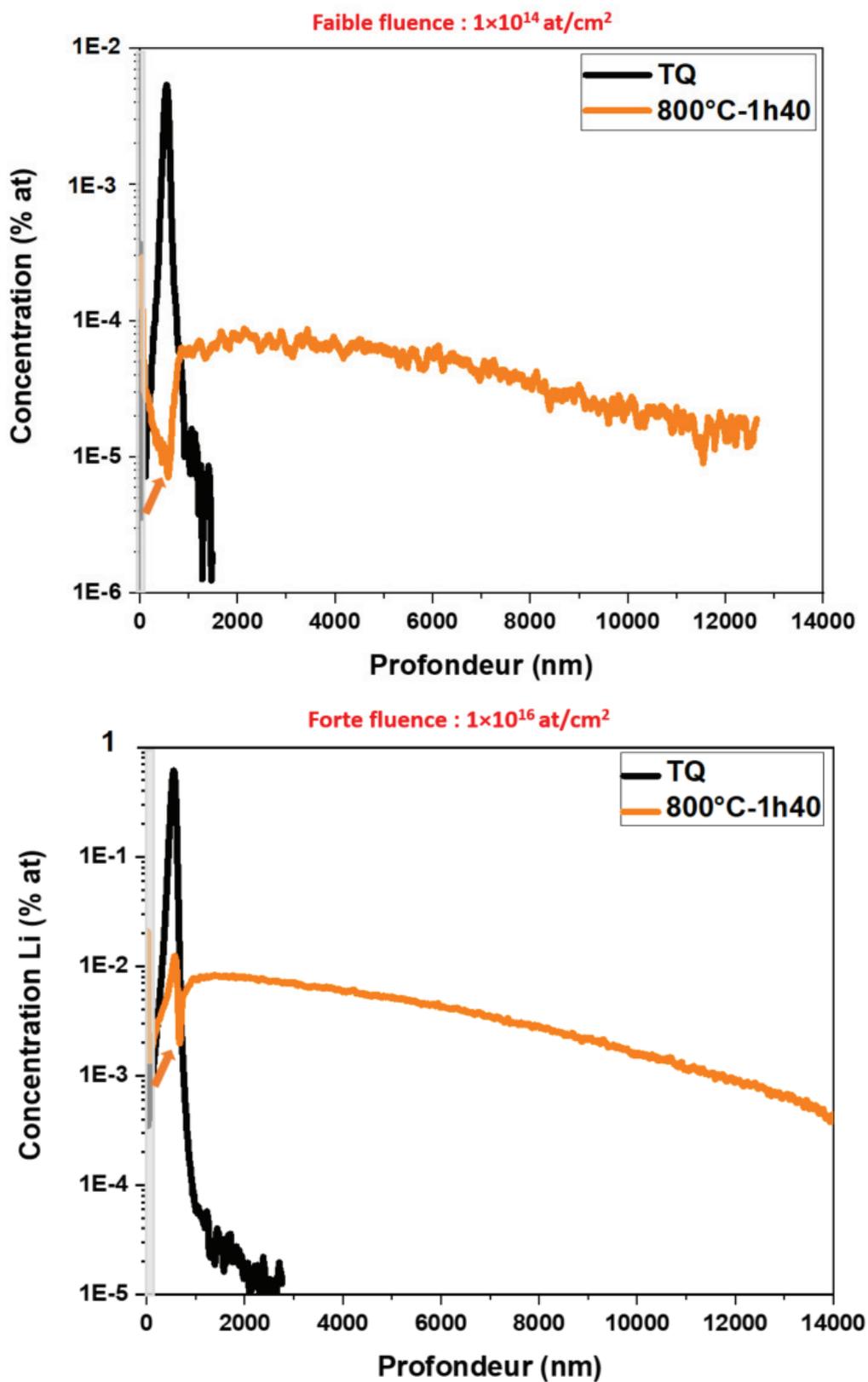


Figure III. 49 : Profils de concentration du Li implanté dans B₄C à 1×10¹⁴ at/cm² et 1×10¹⁶ at/cm² après recuit à 800 °C pendant 1h40.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

III. 1. 2. Comparaison de l'évolution des profils 1×10^{14} at/cm² et 1×10^{16} at/cm²

Nous avons étudié l'effet de la température sur l'évolution des profils de concentration du Li implanté à 1×10^{14} at/cm² et à 1×10^{16} at/cm². Nous avons réalisé des recuits de 0,5 à 16h dans une gamme de température de 500 à 800 °C. Les profils obtenus après recuit montrent une évolution hétérogène du Li en fonction de la profondeur. Nous distinguons deux régions différentes comme le montre la **Figure III. 50** qui superpose les profils à toutes les températures :

- Une première région : depuis la surface jusqu'aux faibles profondeurs appelée **région I** sur **Figure III. 50**. Dans cette région, les profils présentent une forme complexe.
- Une seconde région plus en profondeur, au-delà du pic d'implantation appelée **région II** sur la **Figure III. 50**. Cette région montre un élargissement des profils qui peut être important après recuit, signifiant que le Li a migré en profondeur.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la **région II** et nous avons étudié l'évolution des profils en fonction de la température. Cette approche nous a permis d'estimer les coefficients de diffusion apparents du Li dans B₄C. Avant de présenter les résultats obtenus, faisons quelques rappels sur la modélisation de la diffusion mise en œuvre pour les obtenir.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

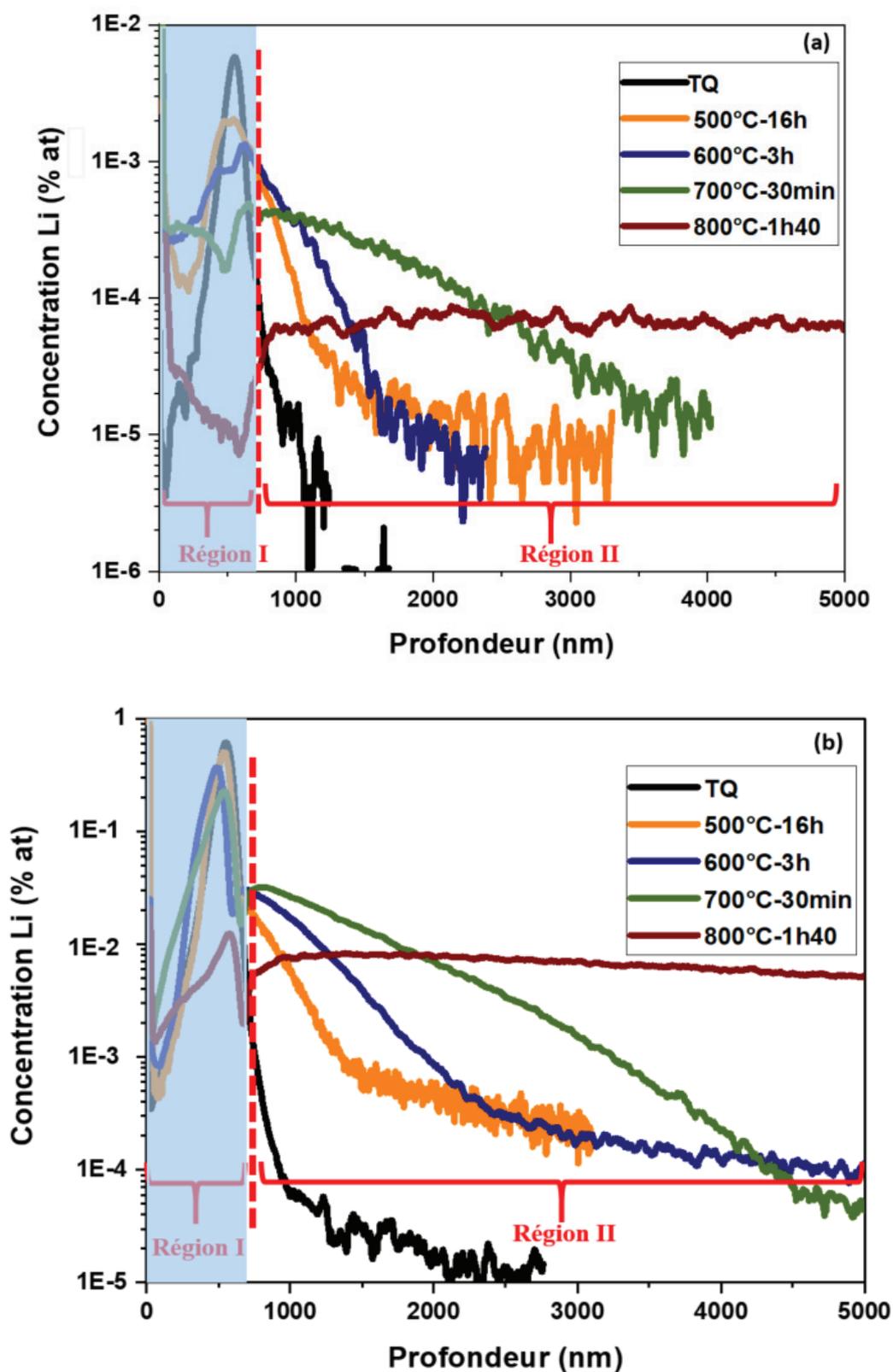


Figure III. 50 : Evolution des profils de concentration du Li dans B₄C. (a) : à faible fluence 1×10^{14} at/cm². (b) : à forte fluence 1×10^{16} at/cm². Les recuits sont effectués entre 500 et 800 °C de 1h40 à 16 h. En bleuté la région I qui sera discutée au chapitre suivant.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

III. 1. 3. Modélisation de la diffusion thermique et extraction des coefficients de diffusion apparents

- Théorie de la diffusion

La diffusion est un phénomène physique irréversible de transport de la matière dans un milieu donné. Le mouvement de la matière est généralement provoqué sous l'effet de l'agitation thermique. Dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle, et en régime permanent, le phénomène de la diffusion est décrit macroscopiquement par la 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D \times \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{Eq III.1}$$

Avec :

J : flux de particules.

D : coefficient de diffusion des particules.

C (x, t) : concentration de particules à la profondeur x et au temps t.

Le signe moins (–) indique que la matière diffuse des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration.

Quand le régime est non permanent, la variation de la concentration de particules au cours du temps est donnée par :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{Eq III.2}$$

En combinant la 1^{ère} loi de Fick (**équation III.1**) avec (**l'équation III.2**), et si D est constant dans le matériau, on obtient alors la 2^{ème} loi de Fick (équation de la diffusion) :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Eq III.3}$$

Cependant, ce modèle (2^{ème} loi de Fick) est incomplet pour décrire le mouvement de la matière dans un solide, car en plus de la diffusion, deux autres phénomènes peuvent s'ajouter. Il s'agit d'une part du déplacement de la matière à une vitesse $\langle V \rangle$ sous l'effet d'une force d'entraînement de transport notée **F**. D'autre part, un changement de nature de la matière à une vitesse supposée constante k qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce considérée.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Au final, l'équation générale de transport d'un système unidimensionnel est décrite par la relation suivante :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \underbrace{D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}}_{(a)} - \underbrace{\langle V \rangle \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}}_{(b)} - \underbrace{k \cdot C(x,t)}_{(c)} \quad \text{Eq III.4}$$

Avec :

C (x, t) : concentration de particules à la profondeur x et à un temps t.

D : coefficient de diffusion des particules (m²/s).

<V> : vitesse moyenne de transport.

k : constante de la cinétique de sortie de l'équation de diffusion.

Le premier terme de cette équation (a) correspond à la diffusion de la matière qui se traduit par un élargissement de profil initial, l'aire étant conservée. Le deuxième terme de l'équation (b) caractérise le phénomène du transport de la matière. Il est illustré par un déplacement de tout le profil dans le sens de la vitesse de transport avec la conservation de son aire. Le dernier terme (c) de l'équation caractérise une transformation de la matière en une autre. Celle-ci est déterminée à partir de l'aire du profil. La **Figure III. 51** schématise les différents phénomènes décrits.

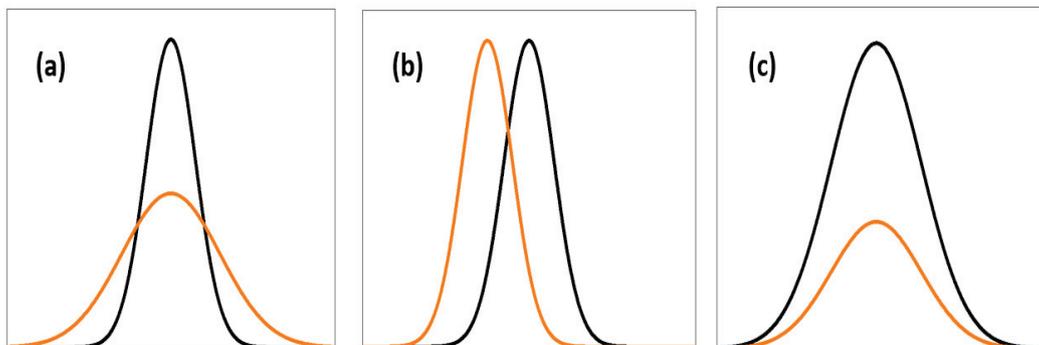


Figure III. 51 : Schémas des phénomènes de : (a) diffusion, (b) transport et (c) disparition. En noir avant, et en orange après le phénomène physique.

- **Application à notre étude**

Les résultats de notre étude montrent un élargissement des profils plus important vers la profondeur (région II) qui signifie que le processus de migration majoritaire de Li est la diffusion. Nous supposons :

- Une diffusion unidimensionnelle en fonction de la profondeur.
- Un coefficient de diffusion constant indépendant du temps.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

En appliquant ces conditions, l'équation de la diffusion devient :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Eq III. 5}$$

Ainsi on a une équation aux dérivées partielles à deux variables linéaires et à coefficient de diffusion constant. On a constaté que le profil initial TQ est quasi-gaussien (Section II. 5, chapitre II). Dans ce cas, la solution analytique de cette équation est également une gaussienne (**Eq III. 6**).

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{\left[-\frac{(x-x_c)^2}{4Dt}\right]} \quad \text{Eq III. 6}$$

Avec :

C(x, t) : concentration à la profondeur x et à un temps t.

C₀ : concentration initiale.

D : coefficient de diffusion (m²/s).

x_c : centre de la gaussienne, supposée au pic d'implantation.

On rappelle que la solution mathématique d'une gaussienne centrée à X_c et caractérisée par son écart-type σ, s'écrit comme :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\left[-\frac{(x-x_c)^2}{2\sigma^2}\right]} \quad \text{Eq III. 7}$$

Avec :

C(x) : concentration à la profondeur x.

C₀ : concentration initiale.

σ : écart-type de la gaussienne.

x_c : centre de la gaussienne (550 nm).

L'écart-type de la solution gaussienne est donc donné par :

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad \text{Eq III. 8}$$

L'ajustement des profils initiaux (TQ) à un instant t₀ et les profils finaux (après recuits) à un instant t avec des gaussiennes permet donc d'extraire un coefficient de diffusion D par la formule suivante :

$$D(T) = \frac{\sigma_t^2 - \sigma_0^2}{2t} \quad \text{Eq III. 9}$$

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Où :

σ_0 : écart-type du profil gaussien initial.

σ_t : écart-type du profil gaussien après recuit à la température T et pendant une durée t.

- **Méthode d'ajustement des profils de Li**

Après recuit, à l'aide de demi-profil gaussiens centrés sur le maximum du pic d'implantation, nous avons ajusté la seule partie droite des profils. Les **Figures III. 52** et **III. 53** présentent un exemple d'ajustement d'un profil expérimental obtenu après chaque recuit pour les deux fluences d'implantation étudiées. On remarque la qualité des ajustements pour les hautes températures, ce qui assoit l'hypothèse d'une diffusion classique du lithium dans la partie profonde des échantillons.

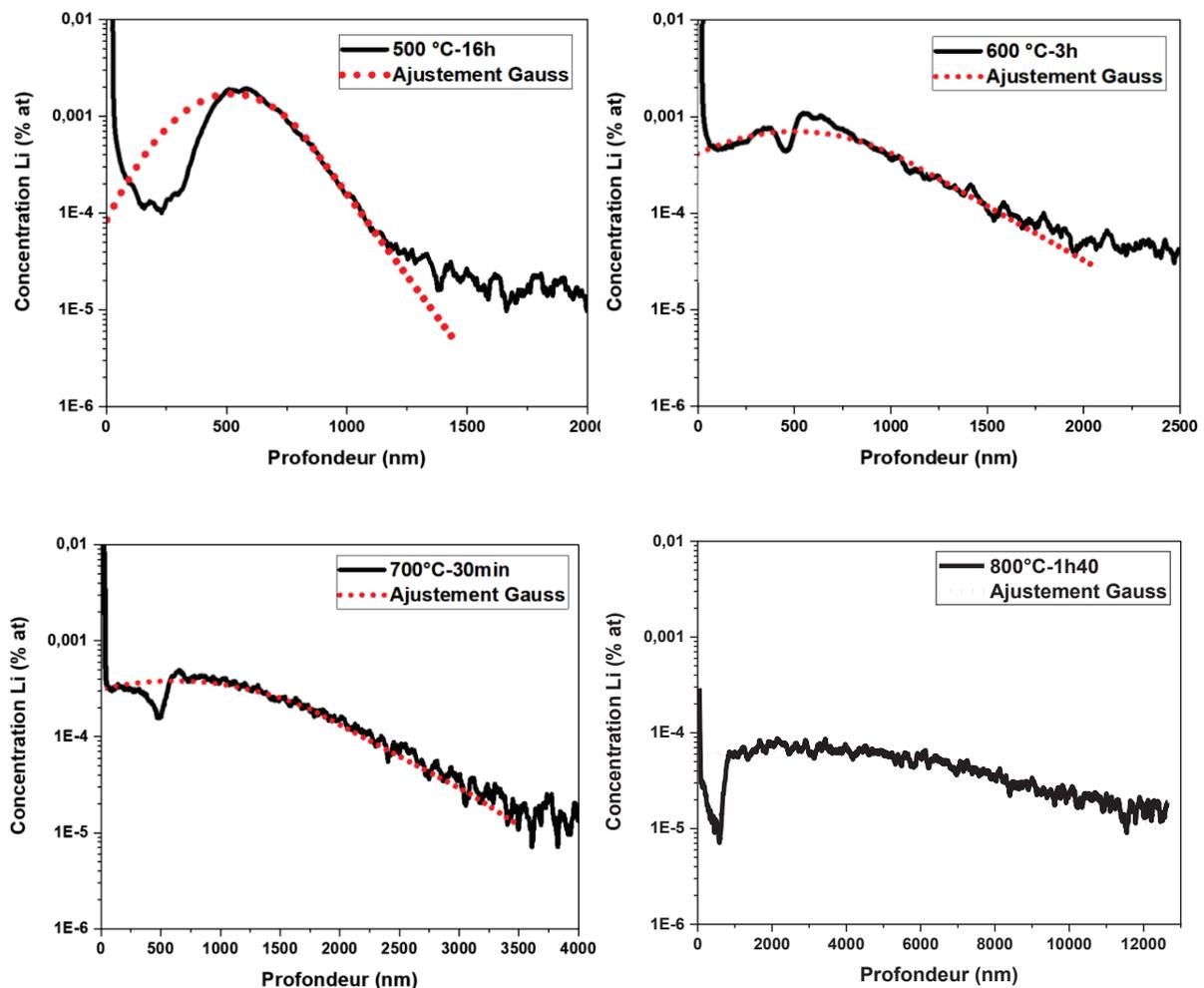


Figure III. 52 : Exemples d'ajustement des courbes expérimentales des échantillons implantés en Li à faible fluence 1×10^{14} at/cm² recuits de 500 à 800 °C.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

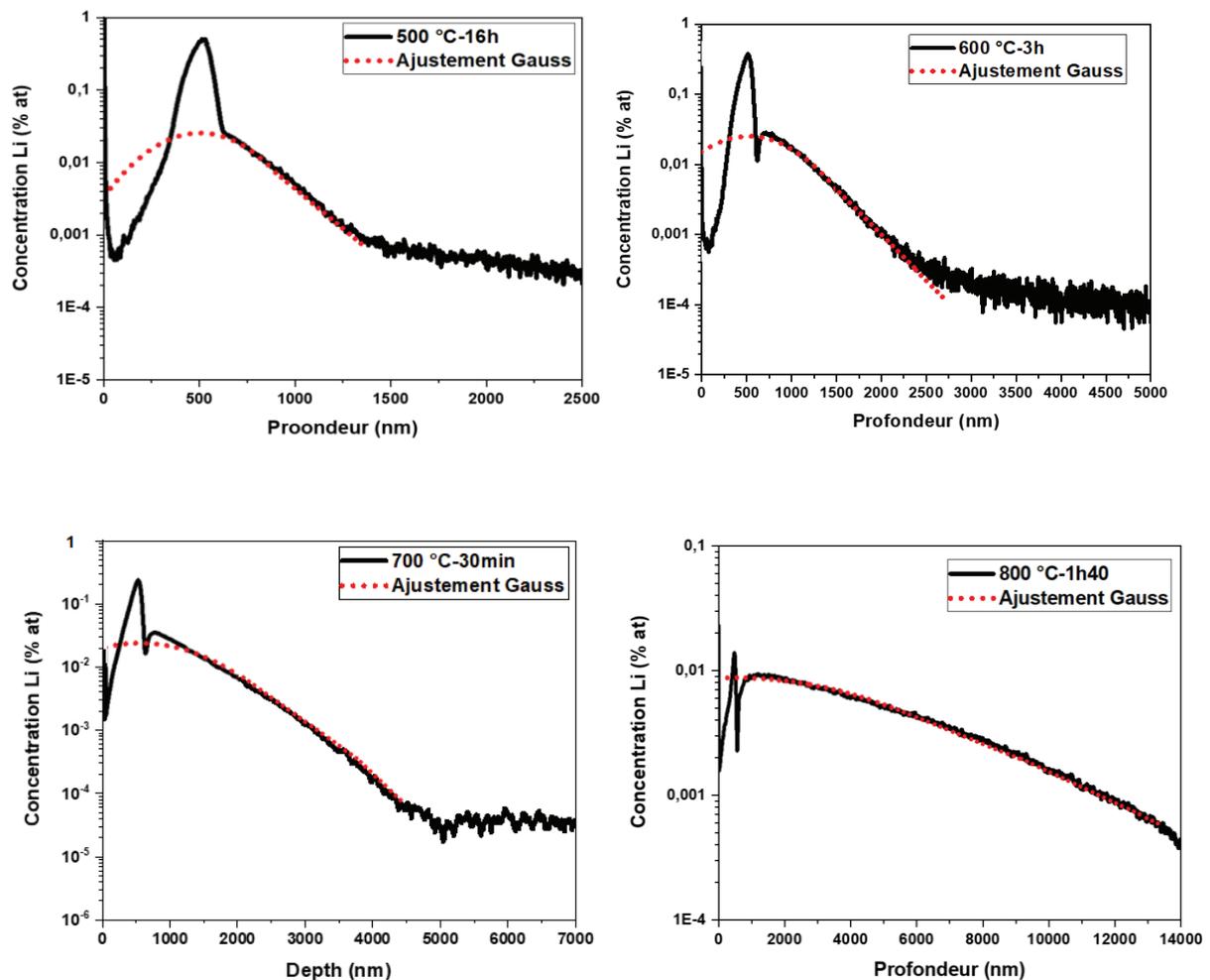


Figure III. 53 : Exemples d'ajustement des courbes expérimentales des échantillons implantés en Li à forte fluence 1×10^{16} at/cm² recuits de 500 à 800 °C.

Les écart-types de chaque demi-gaussienne sont rassemblés dans le **Tableau III. 10**.

Pour déterminer l'incertitude sur les écarts-types des d'ajustements réalisés, nous avons fait deux autres ajustements : un premier ajustement dit « bas » qui permet de déterminer l'écart-type minimal, et un autre ajustement dit « haut », il permet de déterminer l'écart-type maximal. On obtient donc un écart-type moyen +/- l'écart entre les deux écarts-types minimal et maximal, nous avons calculé l'incertitude sur les valeurs des écarts-types déterminés.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Tableau III. 10 : Caractéristiques des demi-gaussiennes ajustant les profils de Li recuits de 500 à 800 °C.

Température (°C)	Durée (h)	Ecart-type des demi-gaussiennes σ (nm)					
		10 ¹⁴ at/cm ²			10 ¹⁶ at/cm ²		
		σ_{\min}	σ_{moy}	σ_{\max}	σ_{\min}	σ_{moy}	σ_{\max}
500	4	99	103	107	97	108,5	120
500	16	210	225	240	210	225	240
600	1	310	327	345	250	310	370
600	3	490	530	570	495	522	550
700	0,5	970	1030	1090	910	1015	1120
800	1,6	4260	4930	5600	4800	5100	5400

- **Extraction des coefficients de diffusion du Li**

Nous rappelons que les coefficients de diffusion apparent D sont estimés à partir des élargissements des profils après recuits par rapport aux profils TQ, en utilisant l'équation III.9. Seule la partie du profil au-delà du pic d'implantation est considérée.

L'incertitude sur les coefficients de diffusion est calculée par :

$$u^2(D) = \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma_f}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_f) + \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma_i}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_i) + \left(\frac{\partial D}{\partial \Delta t}\right)^2 \cdot u^2(\Delta t) \quad \text{Eq III. 10}$$

On peut négliger l'incertitude sur le temps de recuit :

$$u^2(D) = \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma_f}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_f) + \left(\frac{\partial D}{\partial \sigma_i}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_i) \quad \text{Eq III. 11}$$

$$u^2(D) = \left(\frac{\sigma_f}{\Delta t}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_f) + \left(\frac{\sigma_i}{\Delta t}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_i) \quad \text{Eq III. 12}$$

Comme on l'a déjà montré au chapitre 2, pour l'échantillon TQ (avant recuit), l'incertitude sur l'ajustement du profil (écart-type) est très faible, donc on s'intéresse principalement à l'incertitude sur l'écart-type finale de l'échantillon recuit qui est associée majoritairement à l'ajustement d'une gaussienne sur les points expérimentaux.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

$$u^2(D) \sim \left(\frac{\sigma_f}{\Delta t}\right)^2 \cdot u^2(\sigma_f) \quad \text{Eq III. 13}$$

En prenant un écart-type initial d'un échantillon TQ, $\sigma_0 = 46$ nm, nous avons calculé les valeurs des coefficients de diffusion apparents pour chaque température étudiée. Le **Tableau III. 11** résume les résultats obtenus.

Tableau III. 11 : Valeurs des coefficients de diffusion du lithium implanté à 1×10^{14} at/cm² et à 1×10^{16} at/cm² dans des échantillons B₄C recuits de 500 à 800 °C et de 0,5 à 16 h.

Température (°C)	Durée (h)	Ecart-type σ (nm)		Coefficient de diffusion apparent (m ² /s)	
		1×10^{14} Li/cm ²	1×10^{16} Li/cm ²	1×10^{14} Li/cm ²	1×10^{16} Li/cm ²
500	4	103	108,5	$(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-19}$	$(3,1 \pm 0,9) \times 10^{-19}$
500	16	225	225	$(4,0 \pm 0,6) \times 10^{-19}$	$(5,6 \pm 0,6) \times 10^{-19}$
600	1	327,5	310	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-17}$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-17}$
600	3	530	522,5	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-17}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-17}$
700	0,5	1030	1015	$(2,7 \pm 0,4) \times 10^{-16}$	$(2,6 \pm 0,6) \times 10^{-16}$
800	1,6	4930	5100	$(2,0 \pm 0,6) \times 10^{-15}$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-15}$

Le diagramme d'Arrhenius correspondant est donné sur la **Figure III. 54**.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

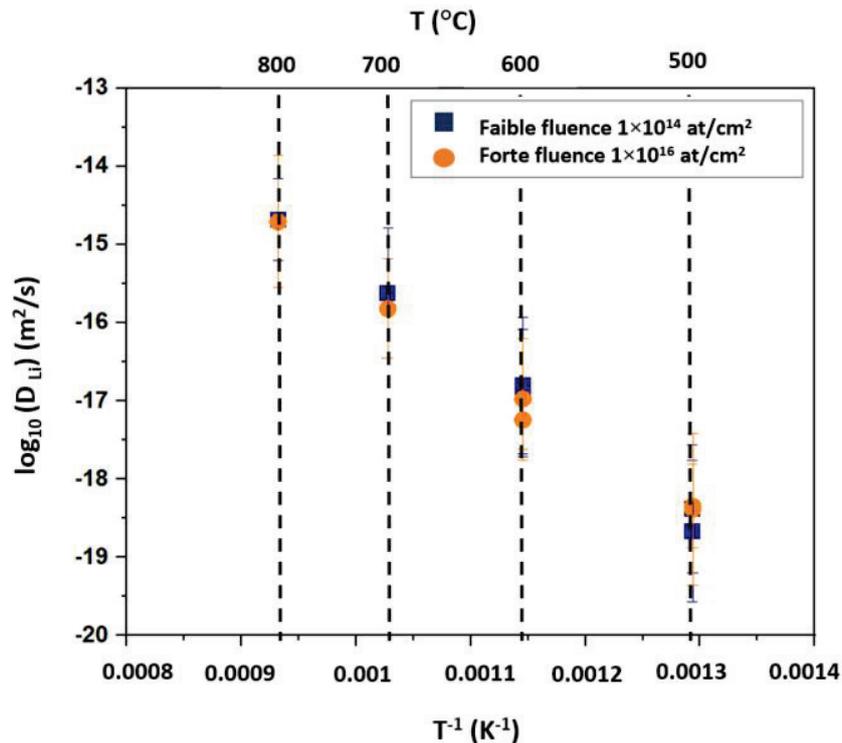


Figure III. 54 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion thermique du lithium dans le B₄C.

Sur la **Figure III. 54**, les coefficients de diffusion que nous avons déterminés s'alignent de la même manière pour les deux fluences, ce qui signifie qu'un seul mécanisme de diffusion est actif dans cette plage de température. Une régression linéaire de ces résultats (coefficients de diffusion) permet de déduire le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du Li dans B₄C selon l'équation suivante :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad \text{Eq III. 14}$$

Avec :

- D** : coefficient de diffusion (en m²/s).
- D₀** : facteur pré-exponentiel (en m²/s).
- E_a** : énergie d'activation (en eV).
- T** : température (en K).
- K** : constante de Boltzmann (8,62×10⁻⁵ eV/K).

Nous en déduisons les paramètres de la diffusion D₀ et E_a (**Tableau III. 12**). Nous avons ainsi estimé une énergie d'activation de 2,1 ± 0,8 eV pour l'implantation de Li à 1×10¹⁴ at/cm². Elle est très proche pour une implantation de Li à 1×10¹⁶ at/cm² (2,0 ± 0,7 eV). L'incertitude associée à l'énergie d'activation est calculée à partir des droites extrêmes (ayant pour pentes 'a' qui correspond à E_{a min} et 'b' qui correspond à E_{a max}) associées à l'erreur des coefficients de diffusion apparents calculée entre 500 et 800 °C. Elle est donnée par la relation suivante :

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

$$u(E_a) = \frac{|a - b|}{2} \quad \text{Eq III. 15}$$

Tableau III. 12 : Paramètres de la diffusion thermique du Li dans B₄C.

Fluence d'implantation (at/cm ²)	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁶
D ₀ (m ² /s)	4,1×10 ⁻⁵	1,2×10 ⁻⁵
E _a (eV)	2,1 ± 0,8	2,0 ± 0,7

III. 1. 4. Discussion des résultats et comparaison avec la littérature

Dans les échantillons implantés à 1×10¹⁴ at/cm², les profils du Li après recuits présentent une évolution similaire à celle des profils des échantillons implantés à 1×10¹⁶ at/cm² et recuits dans les mêmes conditions comme le montre la **Figure III. 55**. Deux régions différentes ont été distinguées selon la profondeur. Une première région depuis la surface jusqu'au pic d'implantation (région I) et une seconde région au-delà du pic d'implantation vers la profondeur du matériau (région II).

Dans la région II, les profils s'élargissent par rapport aux profils initiaux (avant recuit). Ces résultats indiquent qu'un processus de diffusion a donc eu lieu vers la profondeur de l'échantillon qui est, à priori, exempt de défauts créés par l'implantation. Un ajustement des profils avec des demi-gaussiennes a été utilisé pour calculer les coefficients de diffusion apparents associés à chaque température. Par ailleurs, des énergies d'activation similaires pour les deux fluences indiquent que le mécanisme de diffusion du Li dans la région II ne dépend pas des concentrations initiales (0,006 et 0,6 % at. aux maximums des profils d'implantation respectivement à 1×10¹⁴ et 1×10¹⁶ Li/cm²). Ceci est éloigné de ce qu'il se passe en réacteur. En effet, la densité de capture est très élevée jusqu'à 2,5×10²² /cm³ dans les aiguilles expérimentales dans Phénix et 1×10²² /cm³ en 4 ans dans le cahier des charges du RNR-Na de 4^{ème} génération, donc une concentration importante de Li de l'ordre de 10 % at. est présente dans le matériau.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

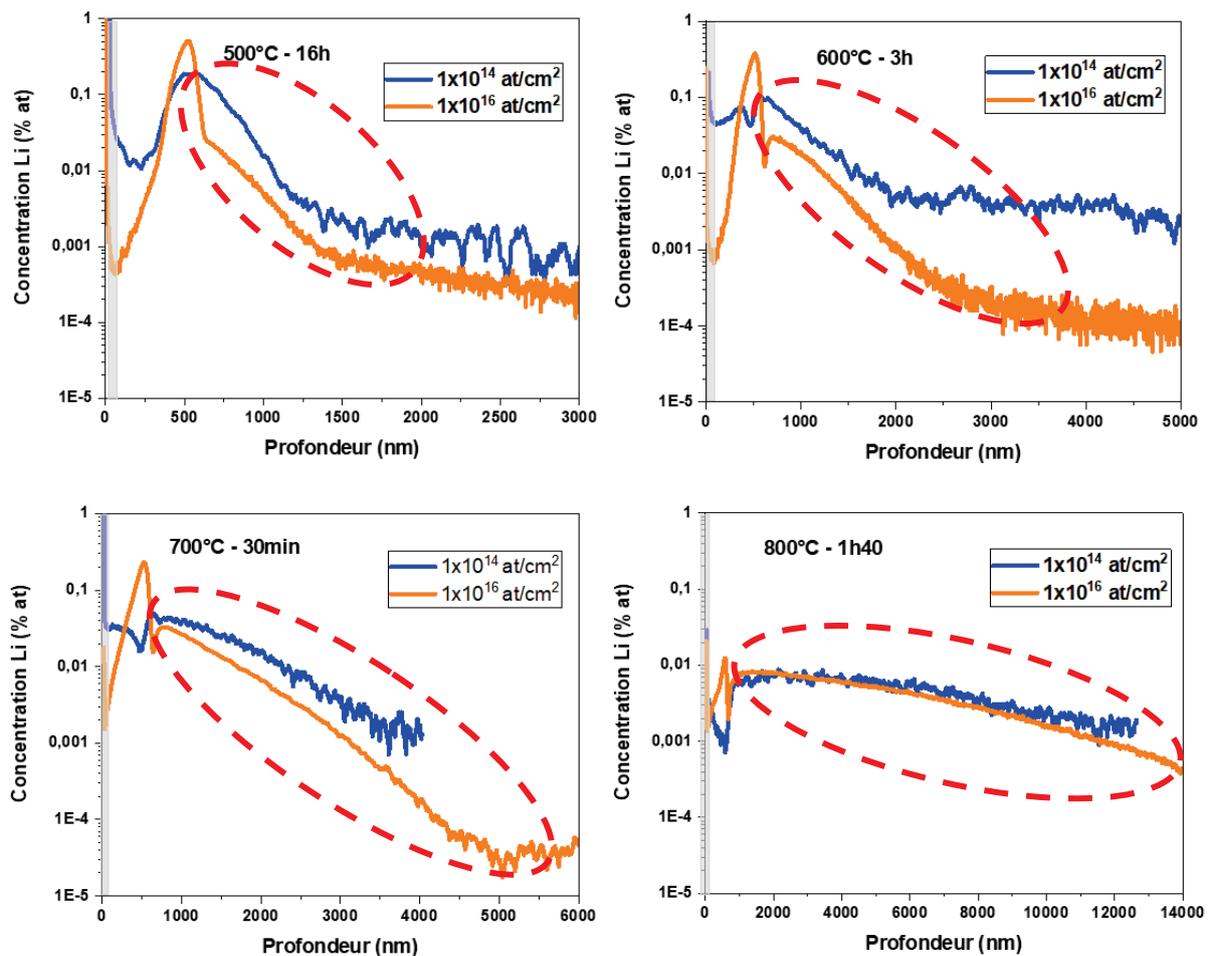


Figure III. 55 : Profils de concentration du Li implanté à 1×10^{14} et 1×10^{16} at/cm² après recuits de 500 à 800 °C entre 0,5 et 16 h. Les profils à 1×10^{14} at/cm² ont été multipliés par 100 pour plus de lisibilité. Les zones des profils vers la profondeur du matériau sont entourées en rouge.

Nos résultats sont comparés à ceux de la littérature de [58] [59] et [60] dans le diagramme d'Arrhenius de la Figure III. 56. Les coefficients de diffusion obtenus dans notre étude sont inférieurs à ceux déterminés dans la littérature et nous constatons une dispersion très importante. Ces disparités peuvent être au moins en partie expliquées par les conditions expérimentales très différentes de chaque étude.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

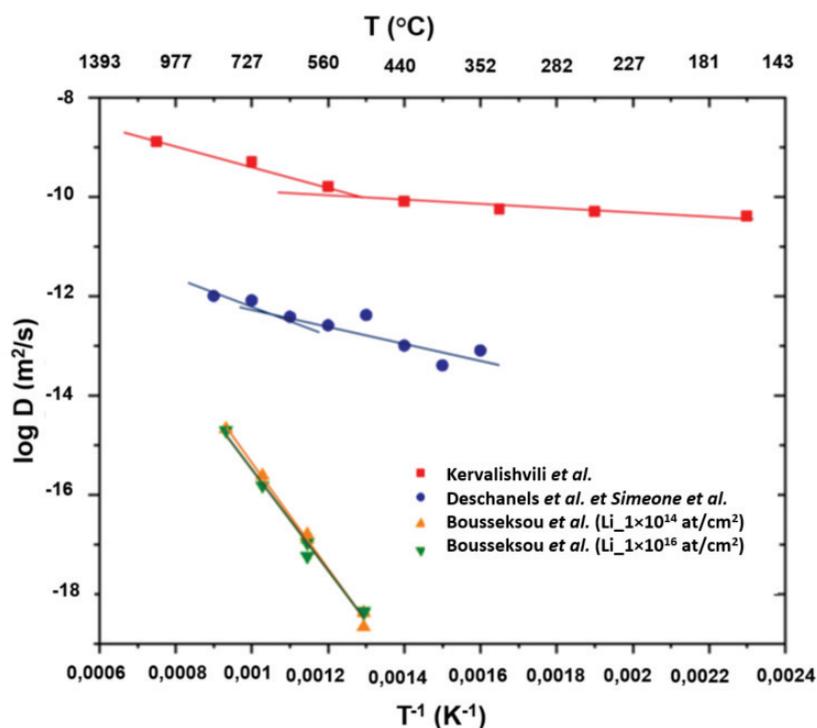


Figure III. 56 : Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du lithium dans le B_4C pour les trois études de la littérature [58] [59] et [60], comparés à notre étude.

Dans le **Tableau III. 13** ci-dessous, sont reportées les valeurs des énergies d'activation pour chaque étude disponible [58] [59] et [60].

Tableau III. 13 : Energies d'activation issues de la littérature et comparées à nos résultats.

Référence	E_a (eV)
Kervalishvili <i>et al.</i> [60]	0,13 et 0,37
Deschanel <i>et al.</i> [59] Simeone <i>et al.</i> [58]	0,19 et 0,88
Bousseksou <i>et al.</i>	2,0

Kervalishvili *et al.* [60] ont étudié la diffusion du lithium dans des matériaux de B_4C à gros grains (taille non indiquée). Le lithium (concentration non indiquée) a été introduit dans le matériau par imprégnation, puis un traitement thermique à 150 °C pendant 24 h a été effectué. Les auteurs indiquent la présence de défauts structuraux et d'impuretés dans les échantillons étudiés, ce qui favorise la pénétration du lithium et/ou des ségrégations le long des frontières de ces défauts. Les échantillons ont également une densité assez faible qui indique la présence de porosités, partiellement ouvertes, qui pourraient également favoriser la diffusion du Li. Ces deux points peuvent expliquer les valeurs élevées des coefficients de

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

diffusion. Simeone *et al.* [58] et Deschanel *et al.* [59] ont mesuré un coefficient de diffusion du lithium dans des échantillons de carbure de bore à petits grains ($< 10 \mu\text{m}$) de haute densité, qui ont été irradiés en température (500 – 700 °C) dans le réacteur à neutrons rapides Phénix. Ainsi, le lithium est amené à diffuser dans un matériau endommagé, fissuré avec probablement la présence d'impuretés comme les bulles d'He notamment et même du graphite, et que d'après [79] le Li diffuse très rapidement dans le graphite. Ce qui peut expliquer les valeurs assez élevées des coefficients de diffusion. Cependant, l'extrapolation de ces estimations à la durée de vie réelle des barres de contrôle B_4C conduit à des longueurs de diffusion incompatibles avec les taux de rétention observés par Brocklehurst *et al.* [62] ou Oakden *et al.* [64].

Dans notre étude, la diffusion est observée dans un matériau quasi monocristallin non endommagé (taux de dpa est très faible ($< 1 \text{ dpa}$) par rapport à celui du réacteur à neutrons rapide ($\sim 100 \text{ dpa}$)). La comparaison de notre expérience avec celles de la littérature souligne l'importance de la présence de défauts sur la diffusion du Li. Cependant, un changement du nombre de défauts, pour un même mécanisme de diffusion, ne devrait impacter que le terme D_0 car on s'attend à ce que la fréquence de saut atomique augmente avec l'augmentation des défauts. Ceci semble alors indiquer que les défauts mis en jeu dans les différentes études ne sont pas de même nature ou que l'espèce de diffusion n'est pas le Li atomique.

Sur la **Figure III. 56**, on observe des pentes différentes qui indiquent un changement dans les mécanismes de diffusion de Li pour chaque étude. Kervalishvili *et al.* [60] ont identifié trois régimes de diffusion : au-dessus de 550 °C (diffusion volumique), en dessous de 350 °C (diffusion limite), et un régime mixte entre 350 °C et 550 °C. Deschanel *et al.* [59] identifient deux régimes séparés à ~ 675 °C (on peut noter que compte tenu de la forte dispersion des résultats de Deschanel, l'ajustement par une seule droite conduit à la même confiance statistique ; l'hypothèse de deux régimes semble peu probable). Nos résultats indiquent un même mécanisme de diffusion entre 500 et 800 °C. Nous supposons que ces différences pourraient être dues non seulement à la nature des matériaux plus ou moins endommagés, mais aussi à différents mécanismes de diffusion qui pourraient prévaloir puis s'activer aux différents seuils de température. Il est clair que dans les matériaux utilisés par Kervashvili et Deschanel, les voies de diffusion sont comparables (énergies similaires), même si les environnements proches du Li sont différents (D_0 différents), et différents de ceux dans nos expériences.

Les calculs ab-initio de You *et al.* [24] sur les chemins de diffusion du Li dans le B_4C conduisent à deux énergies de diffusion très différentes, respectivement d'environ 1 eV le long des plans rhomboédriques (111) et d'environ 2,2 à 2,4 eV le long des autres directions. Expérimentalement, nous avons déterminé une énergie d'environ 2 eV sur un matériau à gros grains (proche de l'isotropie). Pour une température donnée, l'élargissement des profils

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

étaient très proches. Des énergies de diffusion apparentes aussi faibles que 1 eV sont donc très peu probables. Un même résultat a également été observé par Motte *et al.* dans le cas de la diffusion de l'hélium dans B₄C [81]. Cela signifie que les chemins de diffusion rapides identifiés par You ne sont pas actifs dans le matériau réel : cela pourrait être attribué à la structure de défaut intrinsèque du carbure de bore [9]. Dans notre étude, une énergie d'activation similaire (~2 eV) pour les deux fluences d'implantation pourrait indiquer que la concentration en Li reste toujours inférieure au seuil de concentration nécessaire aux interactions Li-Li.

Dans ce chapitre, nous avons restreint l'analyse à la région II des profils vers la profondeur. En revanche, pour la partie à gauche des profils depuis la surface (région I), les formes sont différentes et les évolutions plus complexes. Une interprétation des évolutions de la région I des profils sera proposée au chapitre suivant.

III. 2. ROLE DE LA TAILLE DES GRAINS SUR LA MOBILITE DU LITHIUM

III. 2. 1. Evolution des profils de concentration du Li

Pour étudier le rôle de la microstructure (taille de grains) sur la mobilité du lithium, des échantillons de B₄C à petits grains (poudre HD20, taille des grains : 0,3 – 0,8 μm) ont été implantés en Li à température ambiante et à une énergie de 170 keV à une faible fluence (1×10^{14} at/cm²) et une forte fluence (1×10^{16} at/cm²), puis analysés en TOF-SIMS. Il est important de noter que dans ce type de matériau, contrairement aux matériaux à gros grains (poudre ERM), l'analyse TOF-SIMS sur un cratère de 50×50 μm² permet de sonder simultanément plusieurs centaines de grains.

A l'aide de la démarche définie dans le chapitre 2 (section II. 5), nous avons recalé tous les profils TQ servant de référence à la profondeur moyenne des TQ (~550 nm) qui est considérée comme la profondeur réelle d'implantation de Li. Afin d'étudier l'effet de la température, nous avons effectué un traitement thermique à 700 °C sur une durée de 30 min : ces conditions de recuit ont montré dans le cas du matériau ERM des évolutions importantes des profils permettant des analyses approfondies. La **Figure III. 57** présente les profils du Li obtenus comparés à ceux obtenus dans du B₄C à gros grains (poudre ERM). Comme pour le B₄C à gros grains, nous nous sommes intéressés à la partie droite des profils. Sur la **Figure III. 57** les profils des échantillons à petits grains HD20 montrent une forme différente de celle des profils des échantillons à gros grains ERM pour les deux fluences d'implantation et recuits dans les mêmes conditions. Pour la faible fluence, après recuit à 700 °C pendant 30 min, on observe que pour les deux matériaux (petits et gros grains) les profils s'élargissent vers la profondeur. Ceci traduit une diffusion thermique. Mais cet élargissement diffère selon les matériaux. Donc la migration de Li pourrait avoir lieu via des mécanismes différents. A partir du pic d'implantation et jusque vers une profondeur d'environ 2400 nm, on remarque que le Li diffuse plus rapidement dans le matériau à gros grains que dans celui à petits grains, puis au-delà de 2400 nm, le profil dans le matériau à petits grains présente une composante plus large que celui à gros grains, indiquant que la diffusion est accélérée. Dans la zone implantée, on remarque pour le matériau à gros grains une forte diminution de la concentration de Li autour de 500 nm. Pour le matériau à petits grains, une diminution très légère à une profondeur de 600 nm sur le profil est visible. Pour la forte fluence, on observe une fraction mobile en profondeur pour les deux granulométries. Nous remarquons également que les largeurs à mi-hauteur en profondeur sont différentes selon la granulométrie : celles correspondant aux échantillons à gros grains sont plus grandes que celles correspondant aux échantillons à petits grains. Par contre, une certaine fraction de Li reste bloquée dans la zone d'implantation ou à proximité. Autour de 650 nm, on observe une forte diminution de la concentration en Li (apparition de creux) pour les échantillons à gros grains, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons à petits

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

grains. Cette différence de comportement serait donc à priori imputable à la différence de microstructure, et plus précisément à la différence de densité de joints de grains.

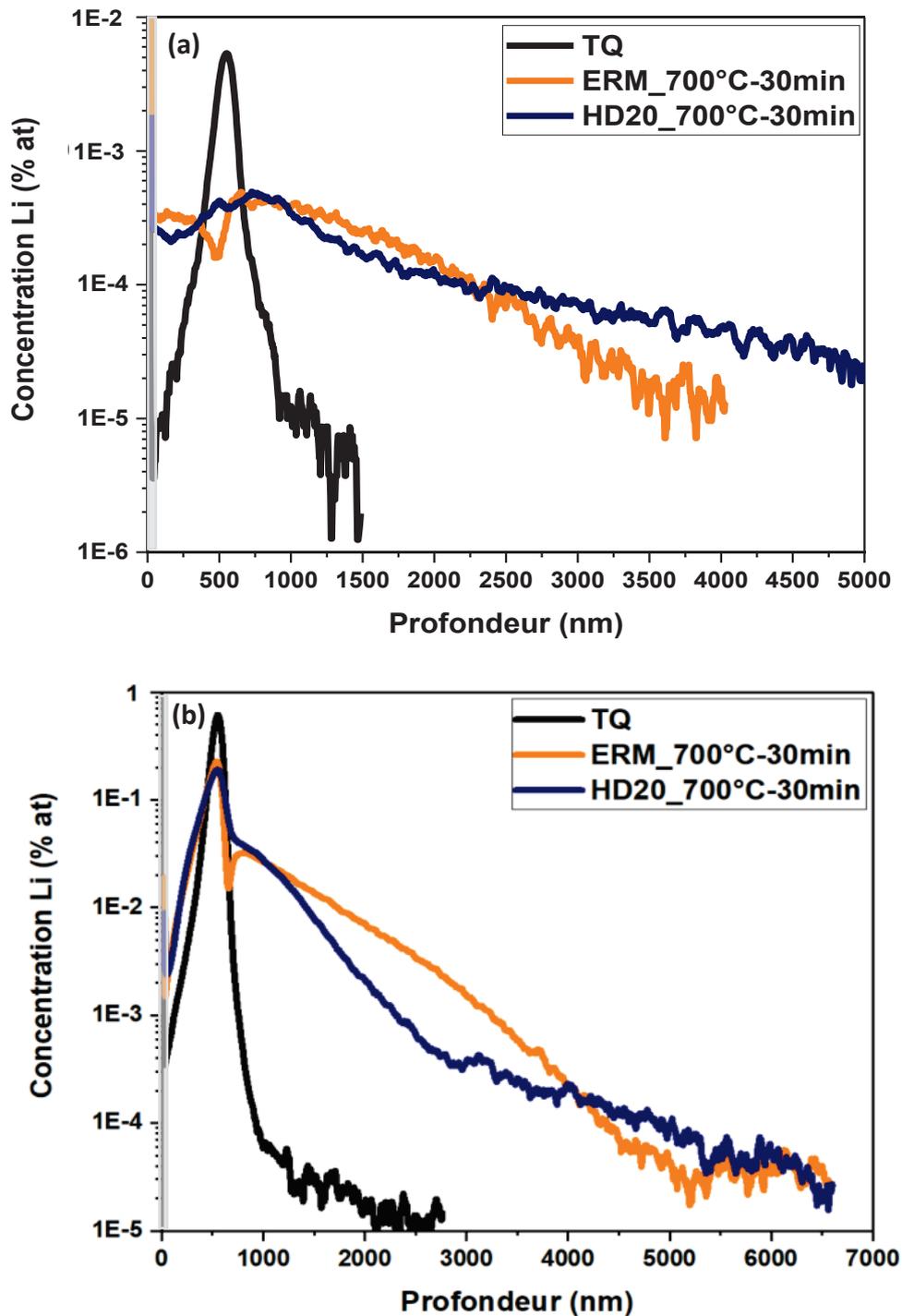


Figure III. 57 : Profils de concentration du Li implanté dans B₄C à petits grains (poudre HD20), puis recuit à 700 °C pendant 30 min : (a) implantation à 1×10^{14} et (b) 1×10^{16} at/cm².

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

III. 2. 2. Interprétation des profils de concentration du Li

- **Faible fluence et formalisme**

Si l'on s'intéresse aux échantillons implantés en Li à 1×10^{14} at/cm², pour l'échantillon à petits grains HD20, afin d'expliquer l'évolution du profil (**Figure III. 57. a**), nous avons décomposé le profil selon la profondeur en deux composantes différentes. Dans la première composante, à partir de 650 nm jusqu'à une profondeur d'environ 1500 nm, le profil après recuit est plus large que le profil TQ, donc le Li migre dans l'échantillon. Pour la poudre HD20, Motte *et al.* [48] fournit une distribution de tailles de grains. Donc nous avons retracé la distribution de tailles de grains en décalant la profondeur du pic d'implantation de l'hélium, à 1200 nm pour l'étude de Motte *et al.*, à celle du lithium, notre étude, à 550 nm. Nous observons que cette composante ne se confond pas avec la distribution de tailles de grains de la poudre HD20 (**Figure III. 58**), elle est aussi plus large. Donc, cette contribution ne peut pas être attribuée à la fraction du Li bloquée au niveau des joints de grains.

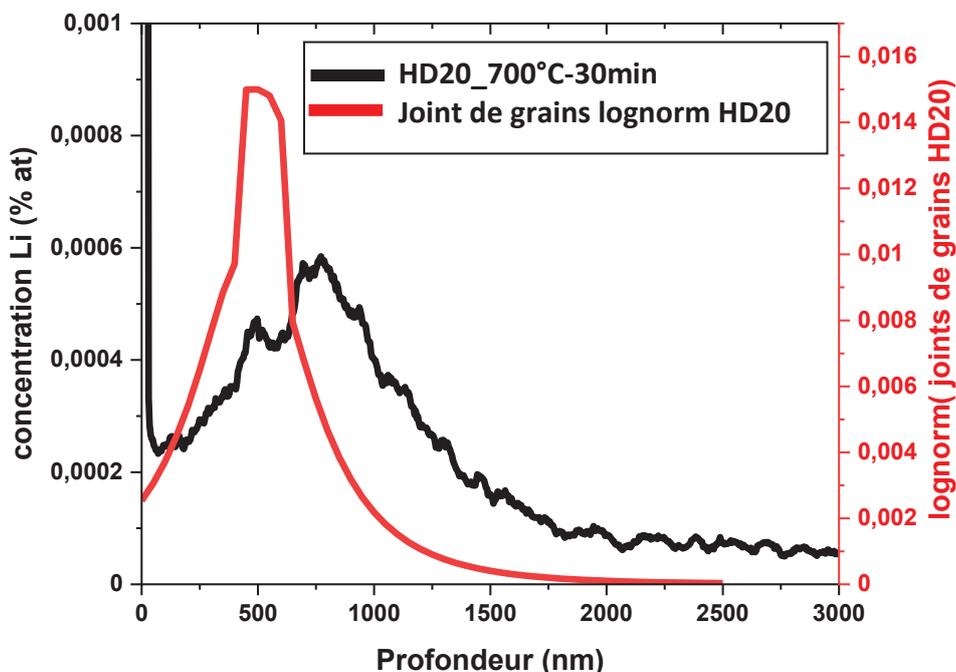


Figure III. 58 : Courbe en noir : profil du lithium obtenu sur un échantillon à petits grains (poudre HD20) après recuit à 700 °C pendant 30 min. Courbe en rouge : distribution des joints de grains autour de la zone implantée déduite de la distribution log-normale de taille de grains de la poudre HD20.

Pour expliquer cette première composante, nous allons donc supposer que le Li diffuse après recuit dans l'échantillon à petits grains (HD20) de manière plus lente que dans un échantillon à gros grains (poudre ERM). Pour cette raison, l'élargissement du profil à petits grains HD20 serait plus faible que celui de la poudre à gros grains ERM. Ce ralentissement du Li pourrait être dû à des fortes concentrations de pièges qui freinent sa diffusion. Nous pouvons l'expliquer soit par la présence d'impuretés (notamment l'oxygène) qui est

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

différente dans les deux poudres, elle est plus importante dans le HD20 que dans le ERM ; soit par des défauts structuraux différents car les poudres HD20 et ERM n'ont pas la même stœchiométrie. Nous voyons également une seconde composante plus large du profil au-delà de 1500 nm vers la profondeur du matériau. Elle correspond à du lithium diffusant rapidement en profondeur. Pour expliquer ce phénomène nous supposons une diffusion accélérée aux joints de grains. Ce phénomène de diffusion accélérée aux joints de grains est fréquemment observé [81] [82]. Nous avons retenu l'étude faite par B.A. Chetroui [83]. Il a étudié la diffusion du chrome dans les aciers (nickel et alliages à base de nickel). Il s'appuie sur une formulation développée par A. D Le Claire [84] qui a classé les mécanismes de diffusion pour un matériau polycristallin dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle en trois régimes différents. Une illustration de ces régimes de diffusion est présentée sur la **Figure III. 59** qui, pour simplifier, montre des joints de grains perpendiculaires à la surface du matériau.

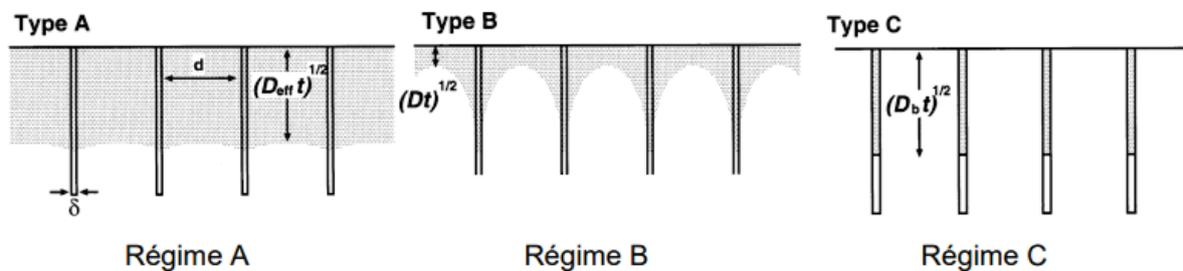


Figure III. 59 : Régimes de diffusion dans le cas d'un matériau polycristallin [84].

- Régime A

Dans ce cas, les profils de diffusion en volume (grain) se superposent avec les profils de diffusion aux joints de grains, et les coefficients de diffusion calculés en volume sont très proches de ceux calculés au niveau des joints de grains. Pour vérifier la validité de ce régime de diffusion, il faut que la longueur caractéristique de diffusion soit bien supérieure au diamètre du grain, ce qu'exprime la relation suivante :

$$\sqrt{D_v t} \gg d \quad \text{Eq III. 16}$$

Avec :

D_v : coefficient de diffusion en volume.

t : durée du recuit.

d : moyenne de la distribution log-normale de tailles des joints de grains.

D'après nos résultats sur les échantillons à gros grains ERM, nous pouvons vérifier la validation de ce régime de diffusion (les coefficients de diffusion sont en cm^2/s). Nous avons :

$$D_v = 2,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} ; t = 1800 \text{ s} ; d = 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm} ;$$

$$\sqrt{D_v t} = 7 \times 10^{-4} \text{ cm} > 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

On observe bien que ce régime s'applique parfaitement pour les gros grains ERM, donc il ne correspond pas à notre cas.

- Régime B

Pour ce régime de diffusion, la migration de l'espèce se fait simultanément en volume mais aussi aux joints de grains. Cependant, la diffusion est plus rapide aux joints de grains. Pour valider ce régime de diffusion, il faut que la longueur caractéristique de diffusion soit intermédiaire entre l'épaisseur apparente des joints de grains et la taille de grains :

$$s \delta \ll \sqrt{D_v t} \ll d \quad \text{Eq III. 17}$$

Avec :

s : facteur de ségrégation.

δ : épaisseur apparente du joint de grain.

d : moyenne de la distribution log-normale de tailles des joints de grains.

Pour valider ce régime de diffusion (régime B), nous avons calculé le coefficient de diffusion en volume D_v pour la fraction étroite du profil définie entre 650 et 1500 nm. Pour cela, nous avons utilisé un ajustement à l'aide de demi-profil gaussien comme cela a été réalisé dans le cas des échantillons à gros grains. La **Figure III. 60** montre l'ajustement réalisé donnant un élargissement de 440 nm soit $D_v = 5,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

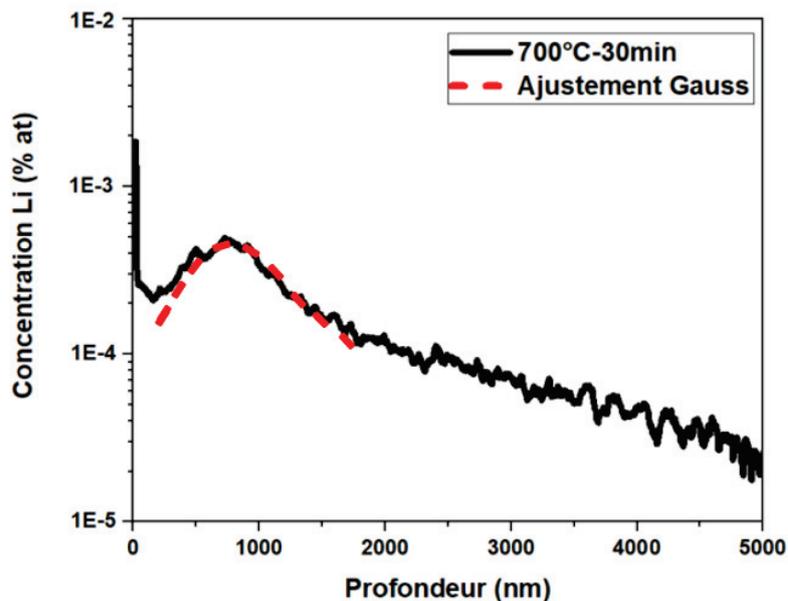


Figure III. 60 : Ajustement de la composante étroite du profil de concentration du Li, poudre HD20, implanté à faible fluence $1 \times 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$, puis recuit à 700 °C pendant 30 min.

On a donc :

$$s = 1 ; \delta = 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm} ; D_v = 5,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} ; t = 1800 \text{ s} ; d = 10^{-7} \text{ cm}$$

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

$$10^{-7} \text{ cm} \ll \sqrt{D_v t} = 3,09 \times 10^{-5} \text{ cm} < 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

La condition de validité pour le régime B semble être vérifiée, notre cas correspond donc à ce régime.

Pour ce régime de diffusion, le profil de concentration en fonction de la profondeur comporte deux parties comme présenté sur la **Figure III. 61**. Une première partie correspond à la diffusion en volume et une seconde partie à une diffusion le long des joints de grains.

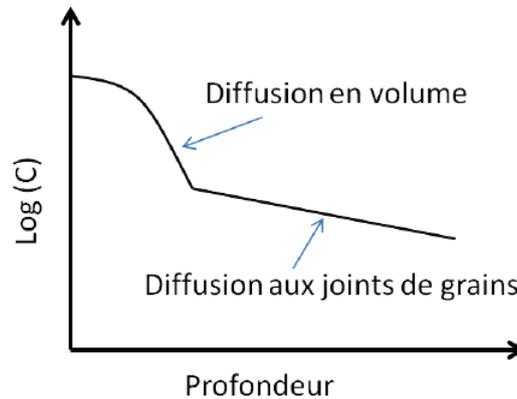


Figure III. 61 : Profil de diffusion pour le régime B [45].

- Régime C

La diffusion dans les joints de grains est beaucoup plus rapide devant la diffusion en volume, donc on néglige la diffusion dans les grains. La condition de validité de ce régime doit respecter la condition suivante :

$$\sqrt{D_v t} \ll s \delta \quad \text{Eq III. 18}$$

Pour déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains, Le Claire [84] a donné une approximation de calcul (Eq. III. 19) dans le cadre de la diffusion en régime B.

$$s \delta D_{jg} = 1,308 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \left(- \frac{\partial \ln(C)}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad \text{Eq III. 19}$$

Avec :

D_{jg} : coefficient de diffusion aux joints de grains (cm²/s).

C : profil de concentration (at/cm³).

$\frac{\partial \ln(C)}{\partial x^{6/5}}$: pente du profil de concentration au-delà du profil étroit en traçant ln (C) en fonction de $x^{6/5}$.

Nous avons tracé l'évolution du profil de concentration ln (C) en fonction de $x^{6/5}$ (**Figure III. 62**). Nous calculons la régression linéaire vers la profondeur au-delà de 1500 nm et obtenons

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

une pente $\frac{\partial \ln(C)}{\partial x^{6/5}} = -25376$. A l'aide de l'Eq. III. 19, le coefficient de diffusion dans les joints de grains est déduit :

$$D_{jg} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

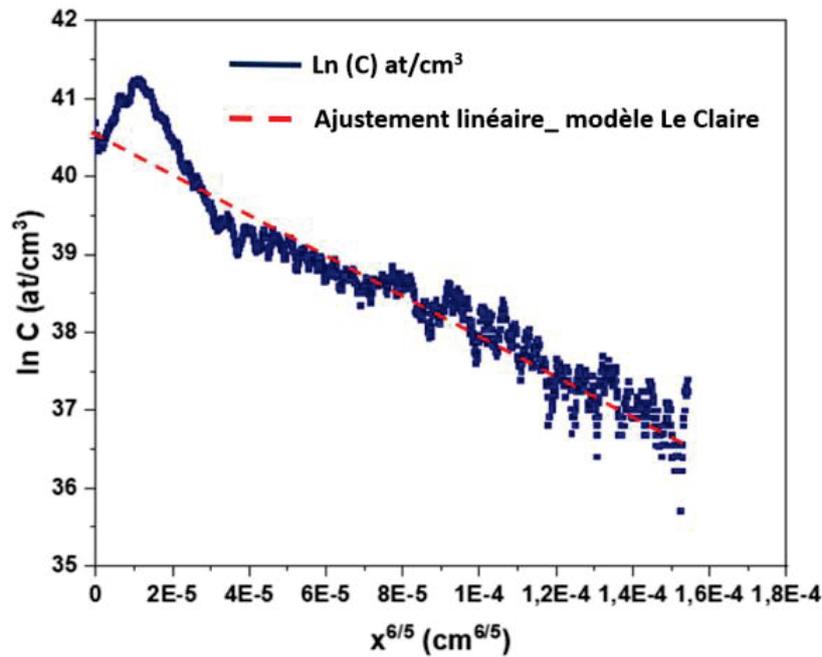


Figure III. 62 : En bleu : profil de concentration $\ln(C)$ en fonction de profondeur $x^{6/5}$. En rouge discontinue : régression linéaire sur la partie au-delà de 1500 nm.

Vers la profondeur du matériau, nous avons calculé un coefficient de diffusion aux joints de grains beaucoup plus important que dans les grains avec un écart de quatre ordres de grandeur. La présence des joints de grains accélère donc la migration du Li. Nous avons comparé cette valeur ($\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) calculée à 700°C à celle de la littérature (Simeone *et al.* [58] et Deschanel *et al.* [59] ($\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)). On constate des valeurs très proches. Comme discuté précédemment (section III. 1. 4), les échantillons étudiés sont du B_4C à petits grains irradiés en réacteur, donc en plus de la présence des joints de grains, le matériau est très endommagé avec une présence importante de fissures. Le Li a pu diffuser par ces fissures qui peuvent être considérées comme des chemins de diffusion rapide.

- **Forte fluence**

Pour les échantillons implantés à $1 \times 10^{16} \text{ at}/\text{cm}^2$, nous avons observé après recuit à 700°C pendant 30 min qu'il existe toujours une fraction de Li non mobile dans la zone implantée qui est quasiment identique pour les deux matériaux. Ces résultats mettent en évidence que le blocage de Li est, dans ce cas, dû au dommage généré par l'implantation. Ceci a été également observé dans la littérature [32], [62], [64] où il est montré une rétention très élevée du Li dans du B_4C irradié en réacteur. Cependant, vers la profondeur du matériau

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

(voir le profil HD20 recuit à 700 °C pendant 30 min sur la **Figure III. 57. (b)**), le profil à petits grains n'est pas élargi de la même manière que pour celui du gros grains (ERM). Pour expliquer les phénomènes associés, nous avons appliqué la même approche de Le Claire développé dans le cas précédent pour une implantation à faible fluence. La **Figure III. 63** montre l'évolution du profil de la concentration $\ln(C)$ en fonction de $x^{6/5}$.

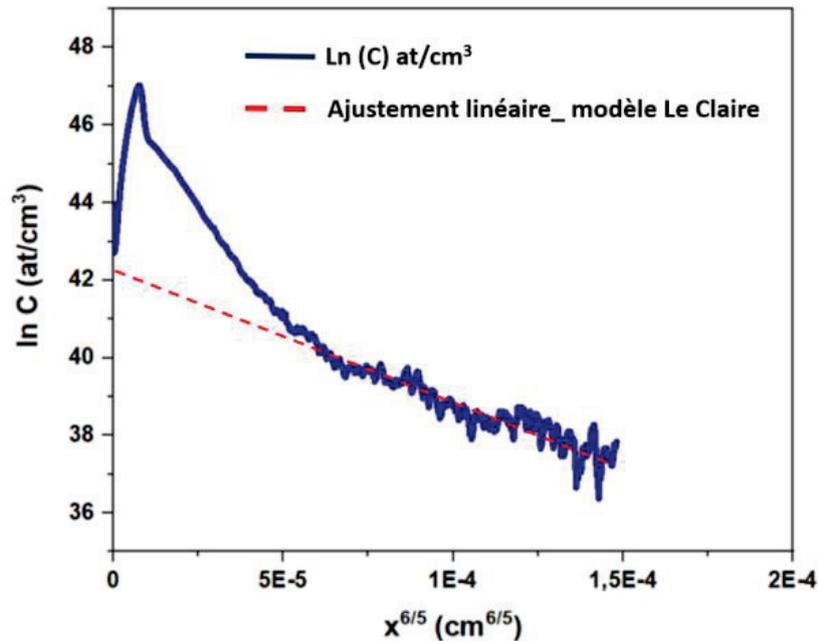


Figure III. 63 : En bleu : profil de concentration $\ln(C)$ en fonction de profondeur $x^{6/5}$. En rouge discontinue : ajustement linéaire par le modèle Le Claire.

La régression linéaire de la partie du profil vers la profondeur nous donne une pente $\frac{\partial \ln(C)}{\partial x^{6/5}} = -33770$. Pour déterminer le coefficient de diffusion dans les grains, un ajustement gaussien de la partie du profil entre 650 et 1500 nm a été réalisé donnant un coefficient de diffusion en volume D_v de $8,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A partir de l'Eq. III. 19, nous avons donc déterminé le coefficient de diffusion dans les joints de grains :

$$D_{\text{ig}} = 7,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

En comparant l'ensemble des coefficients de diffusion apparents obtenus dans la partie en profondeur des profils (**Tableau III. 14**), on note un effet important des joints de grains sur la diffusion du Li. Pour des conditions de recuits identiques, et pour les deux fluences d'implantation étudiées, les coefficients de diffusion aux niveaux des joints de grains sont très proches et beaucoup plus grands que ceux déterminés en volume. Le Li diffuse très rapidement dans les joints de grains mais avec une limite de concentration assez faible.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

Tableau III. 14 : Coefficients de diffusion apparents du Li dans B₄C à petits grains (poudre HD20) calculés par le modèle de Le Claire dans le volume et les joints de grains.

Température (°C)	Durée (h)	Coefficients de diffusion (en cm ² /s)			
		Faible fluence 1×10 ¹⁴ at/cm ²		Forte Fluence 1×10 ¹⁶ at/cm ²	
		Volume	Joints de grains	Volume	Joints de grains
700	0,5	5,3×10 ⁻¹³	1,4×10 ⁻⁸	8,3×10 ⁻¹³	7,9×10 ⁻⁸

- Etude de systèmes voisins

Persson *et al.* [79] ont étudié la diffusion du Li dans le graphite employé comme électrode négative dans les cellules des batteries lithium-ion. Ils ont utilisé une méthode électrochimique combinée à des calculs ab-initio pour quantifier les mécanismes de diffusion des ions Li. Les résultats obtenus révèlent une haute diffusivité des ions du lithium ($D \sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Nous pouvons noter que la poudre à petits grains HD20 est de stœchiométrie différente de celle de ERM, du carbone libre sous forme de graphite se présente dans ce type de poudre. Cependant, les analyses Raman, sur les échantillons de B₄C vierges HD20 et ERM, ne montrent pas une différence notable pour les bandes, entre 1200 et 1800 cm⁻¹, correspondant aux liaisons C-C (**Figure III. 64**). Ceci tente à indiquer que le carbone, sous forme structurée (graphite/graphène...), n'est pas présent en plus grande quantité dans la poudre à petits grains (HD20).

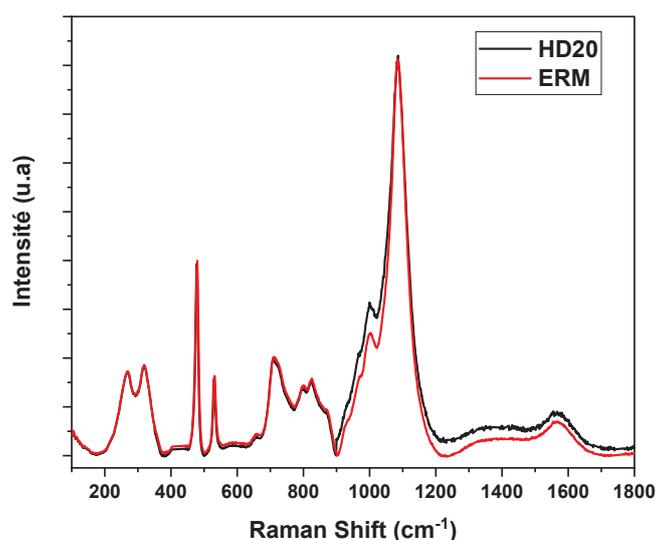


Figure III. 64 : Comparaison des spectres Raman obtenus sur des échantillons de B₄C vierges à petits grains (poudre HD20) et à gros grains (poudre ERM).

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

La diffusion accélérée ne peut pas être seulement expliquée par la présence du C libre dans l'échantillon.

Pour approfondir cette discussion, intéressons-nous à la diffusion d'un autre élément dans le B_4C , l'hélium. Motte *et al.* [80] ont étudié le comportement de l'hélium implanté à faible fluence dans du B_4C avec différentes granulométries (gros grains, ERM, $\sim 30 \mu m$ et petits grains, HD20, $\sim 0,5 \mu m$). Les échantillons ont été recuits à $800 \text{ }^\circ C$ pendant 1 h puis analysés en NRA. Les profils d'He obtenus sont comparés en **Figure III. 65**.

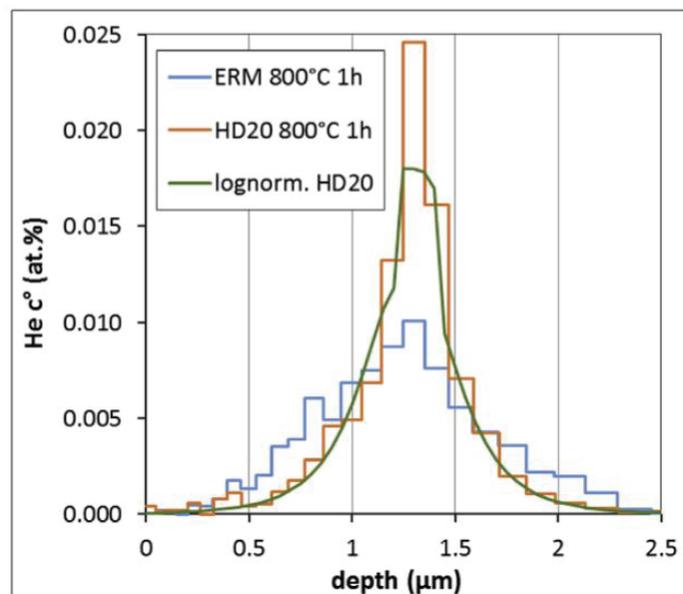


Figure III. 65 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B_4C implanté en He à 1200 keV et à température ambiante. Courbe bleue : profil après recuit $800 \text{ }^\circ C$ 1 h dans du B_4C poudre ERM (gros grains). Courbe orange : profil après recuit $800 \text{ }^\circ C$ 1 h dans du B_4C poudre HD20 (petits grains). Courbe verte : distribution de joints de grains autour de la zone implantée [80].

Sur la **Figure III. 65**, les largeurs à mi-hauteur sont différentes selon la granulométrie : $0,84 \mu m$ pour le B_4C poudre HD20 et $1,14 \mu m$ pour la poudre ERM. Ceci confirme que la diffusion se produit sur de plus grandes distances dans le B_4C à gros grains, à cause du piégeage de l'He aux joints de grains. Pour l'échantillon à petits grains, le profil NRA de l'échantillon implanté en He à 1200 keV et à $2 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ puis recuit à $800 \text{ }^\circ C$ pendant 1 h est superposé à une micrographie MET de B_4C poudre HD20 implanté en He à température ambiante à 500 keV à plus forte fluence $8 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ (**Figure III. 66**). Même si les fluences sont différentes, les deux expériences sont comparables car la présence des bulles dans la zone implantée change uniquement en fonction de la fluence d'implantation. La largeur de la fraction piégée est proche de la bande des bulles. Pour la fraction mobile, le profil concorde relativement avec la distribution des joints de grains autour de la zone implantée. Donc cette fraction correspond à la distribution de l'hélium piégé dans les joints entourant la bande implantée. La diffusion de l'hélium est bloquée à travers les joints de grains.

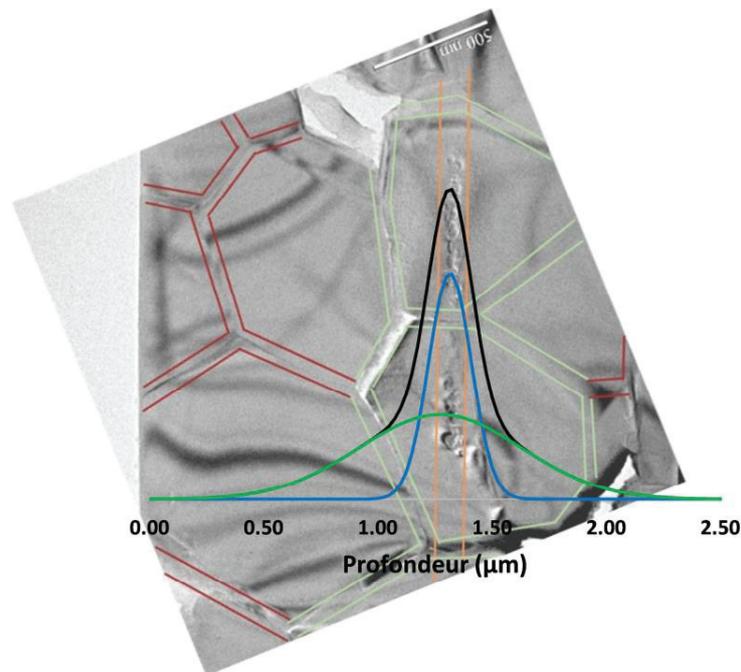


Figure III. 66 : Micrographie MET de B₄C poudre HD20 implanté en He à 500 keV à température ambiante puis recuit à 700 °C pendant 1 h superposée à un profil d'hélium obtenu par NRA de B₄C poudre HD20 implanté en He à 1200 keV. En noir : profil recuit à 800 °C pendant 1 h. En bleu, fraction piégée du recuit à 800 °C pendant 1 h. En vert : fraction mobile du recuit à 800 °C pendant 1 h [47].

En comparant la diffusion du Li dans le B₄C à petits grains par rapport à celle de He, on observe qu'elle est très différente. Quand l'hélium arrive aux joints de grains, il semble être bloqué et ne diffuse pas. Dans le cas du lithium, la présence des joints de grains accélère sa diffusion.

CHAPITRE III. Comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore

III. 3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude à caractère fondamental sur le comportement thermique du lithium implanté dans le carbure de bore. Les différents paramètres étudiés sont la concentration du lithium implanté, la température de recuit et la taille des grains sur la diffusion de lithium

Nous avons décomposé les profils du lithium obtenus par TOF-SIMS après recuit en deux régions distinctes selon la profondeur : une région (I) englobant grossièrement la zone implantée et la zone endommagée et une région (II) vers la profondeur du matériau. L'analyse des profils a été conduite principalement sur la région (II) vers la profondeur, et les résultats obtenus ont mis en évidence un élargissement des profils impliquant une diffusion du lithium. Ces observations nous ont permis de déduire des coefficients de diffusion apparents par ajustement d'une demi-gaussienne centrée au maximum du pic d'implantation. Nous avons ainsi pu tracer un diagramme d'Arrhenius dans une gamme de température de 500 à 800 °C. Une énergie d'activation d'environ 2 eV a été déduite pour les deux fluences de lithium implanté, ce qui signifie que la diffusion du lithium dans cette zone n'est pas significativement impactée par la concentration initiale de Li. Ces observations ont été faites dans un matériau à gros grains, qu'aux échelles analysées on peut considérer quasi-monocristallin.

Nous avons mis en évidence le rôle de la microstructure (taille de grains) sur la mobilité de lithium. Du B_4C élaboré à partir de la poudre HD20 (petits grains) a été étudié et comparé à l'étude réalisée sur la poudre ERM (gros grains). Nous en avons déduit que la présence des joints de grains joue un rôle majeur sur la diffusion du Li vers la profondeur. Pour les deux fluences d'implantation étudiées, ils accélèrent de plus de quatre ordres de grandeur la diffusion du Li en profondeur par rapport aux échantillons à gros grains (poudre ERM).

Dans le chapitre suivant, nous allons analyser la partie à gauche des profils : la région I où la forme est différente de celle de la région II. Nous allons nous intéresser à l'effet du dommage d'irradiation sur le comportement diffusif du Li en effectuant des doubles implantations avec les ions d'or (Au). Cela vise à simuler l'effet du dommage balistique induit par les neutrons rapides en réacteur et à comprendre le rôle du dommage sur la diffusion du Li.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude expérimentale de l'effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium. Nous aborderons dans un premier temps l'étude de la migration du Li dans le B_4C dans la région I des profils où le dommage d'implantation est important. Nous étudierons également à l'aide de la spectroscopie Raman le désordre du matériau de B_4C induit par ces implantations.

Dans un second temps, nous étudierons la diffusion du lithium dans un matériau de carbure de bore endommagé sous irradiation. Des irradiations avec des ions lourds (Au) ont été effectuées à température ambiante sur la plateforme JANNUS au CEA Saclay. Nous présenterons l'évolution des profils de Li obtenus par TOF-SIMS et les caractérisations par spectroscopie Raman. Enfin, nous discuterons le rôle du dommage créé par l'irradiation sur le comportement du lithium.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

Sommaire du chapitre

IV. 1. COMPORTEMENT DU Li DANS LA REGION I : COUPLAGE DU Li AVEC LES DEFAUTS D'IMPLANTATION	128
IV. 1. 1. Evolution des profils de concentration du Li	131
IV. 1. 2. Etude de l'évolution microstructurale des échantillons implantés en Li par spectroscopie Raman	131
IV. 1. 3. Caractérisation par MET d'échantillons implantés en Li à 1×10^{16} at/cm ²	137
IV. 1. 4. Interprétation des résultats	138
IV. 2. INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT BALISTIQUE CREE PAR L'OR SUR LE COMPORTEMENT DU LITHIUM.....	142
IV. 2. 1. Evolution des profils de concentration du Li après irradiation aux ions Au ⁵⁺ en fonction de la température	143
IV. 2. 2. Evolution microstructurale des échantillons de B ₄ C irradiés.....	145
IV. 2. 3. Discussion des résultats.....	148
IV. 3. CONCLUSION	151

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

IV. 1. COMPORTEMENT DU Li DANS LA REGION I : COUPLAGE DU Li AVEC LES DEFAUTS D'IMPLANTATION

Dans le chapitre 3, nous avons distingué deux régions différentes selon la profondeur : une première région vers la surface, appelée région I, et une seconde région vers la profondeur, appelée région II. Une étude approfondie de la diffusion du Li dans la région II a été présentée. Dans cette partie, nous nous intéressons à la région I vers la surface.

IV. 1. 1. Evolution des profils de concentration du Li

La **Figure IV. 67** rappelle les profils de Li implanté aux deux fluences. Par la suite, nous nous intéresserons uniquement à la région I. Pour les échantillons implantés à 1×10^{14} at/cm², après traitement thermique à 500 °C, on observe que le profil évolue peu par rapport au profil TQ. Un léger creux commence à apparaître en avant du pic d'implantation à environ 500 nm de profondeur. Il correspond approximativement au pic de dommage. Ensuite, à partir de 600 °C, on observe des modifications notables des profils de concentration du Li, en particulier, l'apparition d'un creux très marqué au niveau du maximum du pic de dommage, notamment à 700 °C. Le profil après recuit à 800 °C est très différent, il présente une forte évolution montrant une baisse importante de la concentration du Li. Cette partie avant des profils ne peut donc pas être ajustée avec une fonction gaussienne comme celle utilisée pour la région II.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

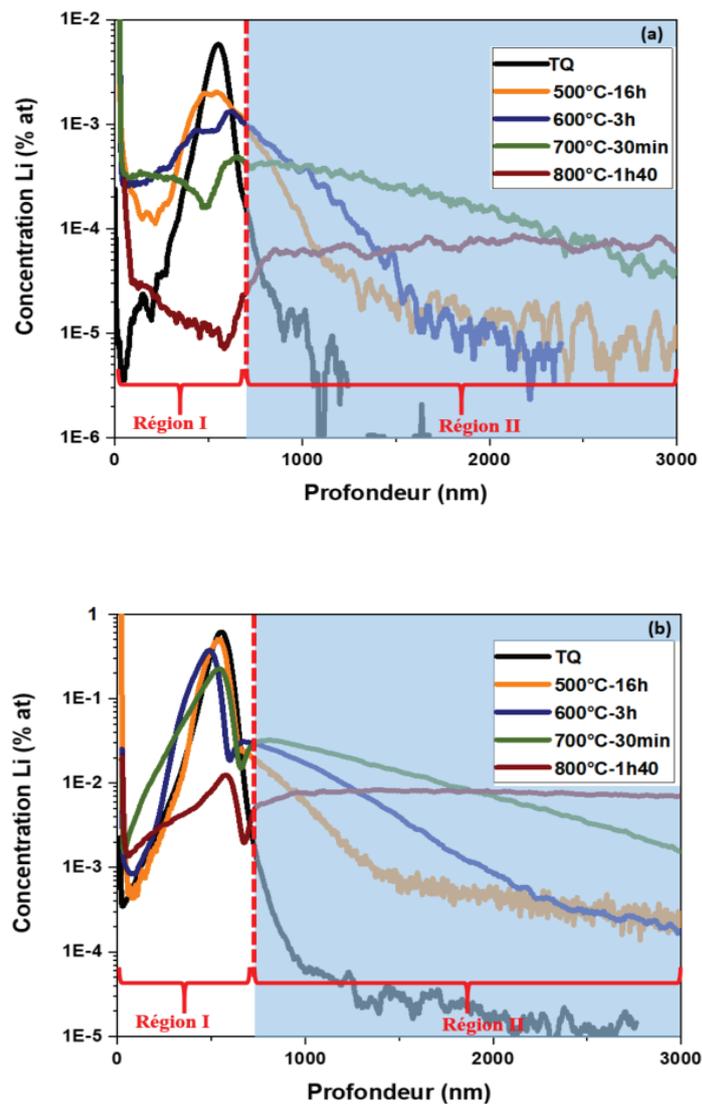


Figure IV. 67 : Profils de concentration du Li dans B₄C. (a) : après implantation à faible fluence 1×10^{14} at/cm² et (b) : après implantation à forte fluence 1×10^{16} at/cm², puis recuits entre 500 à 800 °C de 30 min à 16 h. En bleuté la région II analysée au chapitre précédent

Afin d'expliquer cette évolution des profils, nous avons fait l'hypothèse que les défauts intrinsèques préexistants dans B₄C (impuretés et défauts structuraux) ou d'implantation jouent un rôle. Cependant à cette faible fluence, l'implantation crée très peu de défauts. Ce n'est plus le cas à 1×10^{16} at/cm². A cette fluence, une contribution importante du Li semble être restée dans la zone implantée qui correspond à du lithium non mobile. Nous avons évalué cette fraction non mobile appelée "fraction piégée" pour les différents traitements thermiques en retirant du profil du Li la fraction mobile qui diffuse vers la profondeur (région II dans la **Figure III. 50**). Les résultats sont résumés dans le **Tableau IV. 15**.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

Tableau IV. 15 : Fraction de Li piégée dans la zone d'implantation pour une fluence implantée de 1×10^{16} at/cm² après différents traitements thermiques.

Traitement thermique	Fraction piégée
500 °C – 4h	85 %
500 °C – 16h	80 %
600 °C – 1h	67 %
600 °C – 3h	39 %
700 °C – 30min	29 %

D'après le **Tableau IV. 15**, on observe que la fraction piégée diminue avec l'augmentation de la température, de 85 % pour le recuit à 500 °C pendant 4 h à 29 % pour le recuit à 700 °C pendant 30 min. Elle n'est plus quantifiable (< 1%) après le recuit à 800 °C pendant 1h40mn.

Comme cela a été observé pour une implantation à 1×10^{14} at/cm², un creux apparait sur les profils, mais par contre il se positionne au-delà du pic d'implantation. La **Figure IV. 68** présente un exemple du profil après recuit à 700 °C pendant 30 min (en noir) et une fraction qui diffuse (ajustée en rouge discontinu) vers la profondeur. Pour les faibles profondeurs vers la surface, nous supposons que le lithium a été relâché hors du matériau.

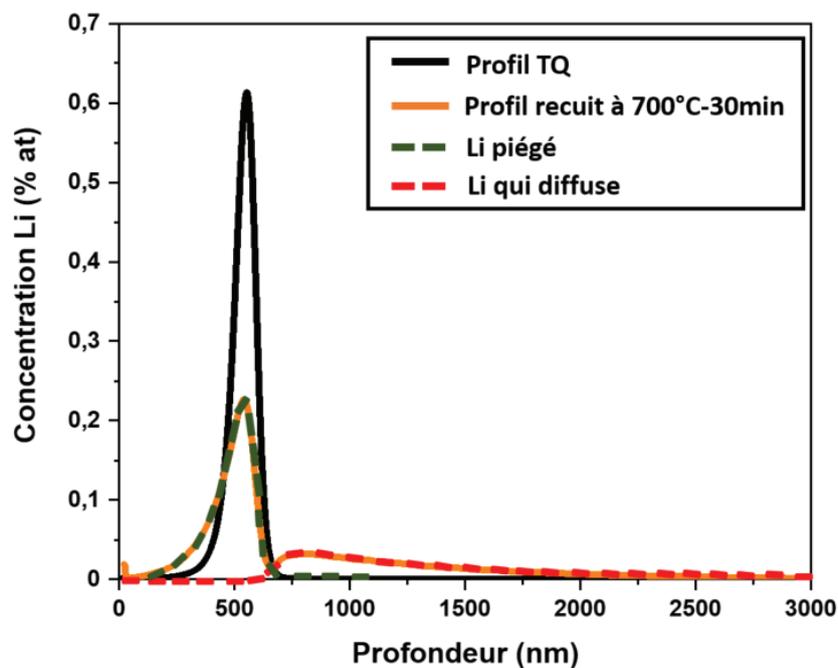


Figure IV. 68 : Décomposition en deux contributions du profil après recuit à 700°C, 30 min (en noir) : en vert, la fraction piégée et en rouge discontinu, la fraction qui diffuse.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

IV. 1. 2. Etude de l'évolution microstructurale des échantillons implantés en Li par spectroscopie Raman

Afin de caractériser l'endommagement créé par l'implantation, les échantillons implantés en Li à 1×10^{14} et 1×10^{16} at/cm² ont été analysés par spectroscopie Raman et les résultats ont été comparés à ceux obtenus dans un échantillon vierge. Dans cette étude, les analyses Raman (cartographies) n'ont pas été réalisées dans la même région avant et après l'implantation du Li, car nous n'avons pas pu identifier les régions. Par contre, nous avons pu suivre exactement l'évolution de la même zone de l'échantillon en fonction des traitements thermiques réalisés (le même grain a pu être examiné en fonction des recuits).

Dans le B₄C, d'après la littérature (section II. 6. 1), d'un grain à un autre, l'intensité des bandes est différente. Selon [28], cette différence est expliquée par les différentes orientations cristallines des grains. Sur la **Figure IV. 69** ci-dessous, nous avons présenté une cartographie réalisée sur un échantillon vierge où on distingue les différents grains dans la zone analysée.

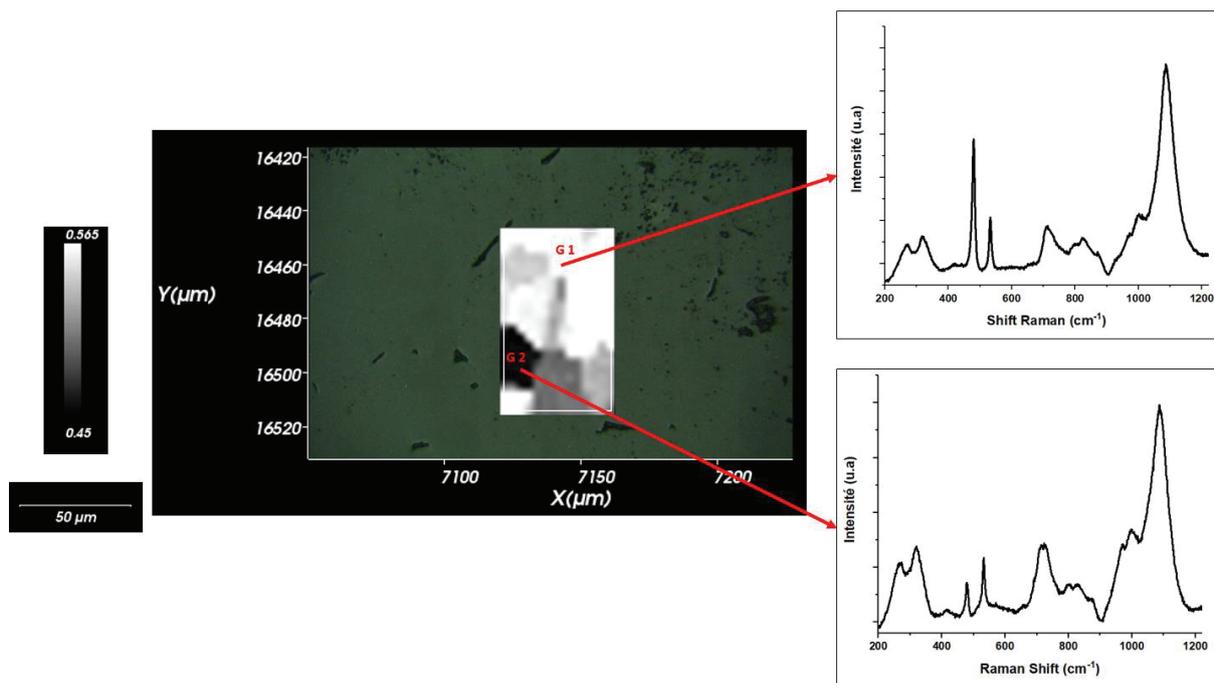


Figure IV. 69 : Cartographie Raman d'un échantillon de B₄C vierge provenant d'une poudre ERM gros grains, déterminée en fonction du rapport d'intensité des raies à 480 cm⁻¹ et 1086 cm⁻¹ et spectres Raman du même échantillon pour différents grains.

Nous avons pu identifier les deux spectres les plus extrêmes parmi les spectres représentatifs du B₄C et qui ont été déjà définis au chapitre 2 (section II. 6. 2). Cette cartographie présente le rapport d'intensité entre les raies à 480 et 1086 cm⁻¹ déterminé à l'aide du logiciel WiRE. Nous avons choisi la bande à 480 cm⁻¹ car elle est bien définie sur le

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

spectre, et son ajustement est très facile à réaliser. De même pour la bande à 1086 cm^{-1} , qui est la bande la plus intense avant l'implantation et la plus facile à ajuster. Même sous endommagement du matériau, elle reste visible sur le spectre. Pour pouvoir comparer avec l'évolution des rapports d'intensité d'autres bandes, leurs intensités seront normalisées par rapport à l'intensité de cette bande 1086 cm^{-1} qui est notre référence.

Pour les échantillons implantés à $1 \times 10^{14}\text{ Li/cm}^2$ ($0,0065\text{ dpa}$ au maximum du profil de dommage calculé par SRIM et corrigé suivant les résultats TOF-SIMS), les spectres Raman ont peu évolué que ce soit au niveau de l'intensité, de la largeur à mi-hauteur ou de la position des bandes. Celles-ci sont toutes bien définies. Ce résultat nous indique que le dommage généré par implantation à cette fluence ne peut pas être caractérisé en Raman. Nous avons pu identifier les spectres représentatifs du B_4C et les associer à chacun des grains qui y correspondent comme le montre ci-dessous la **Figure IV. 70**.

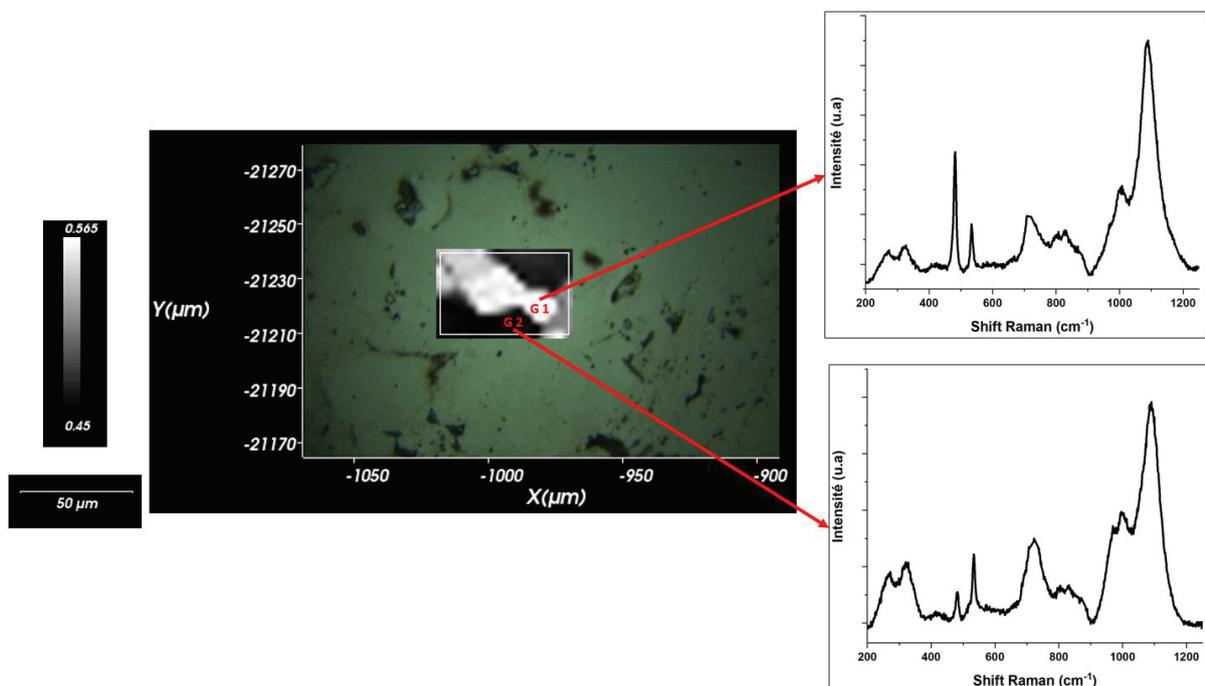


Figure IV. 70 : Cartographie Raman de B_4C , poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à $1 \times 10^{14}\text{ at/cm}^2$, déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086 et spectres Raman du même échantillon pour différents grains.

Pour les échantillons implantés à $1 \times 10^{16}\text{ Li/cm}^2$ ($0,65\text{ dpa}$ au maximum du profil de dommage calculé par SRIM corrigé suivant les résultats TOF-SIMS), les spectres obtenus sur la cartographie (**Figure IV. 71**) sont modifiés par rapport aux spectres obtenus sur le B_4C vierge. Les bandes ne sont plus clairement visibles, et tous les spectres obtenus sur les différents grains indiquent la disparition de certaines bandes (le cas du doublet $480/531\text{ cm}^{-1}$), ainsi que la diminution d'intensité et surtout l'élargissement d'autres bandes. C'est le cas des deux bandes les plus intenses à 1000 et 1086 cm^{-1} du massif de haute fréquence situé

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

entre 900 et 1200 cm^{-1} . Ces observations indiquent qu'un désordre important a été provoqué par cette implantation à 1×10^{16} at/cm^2 .

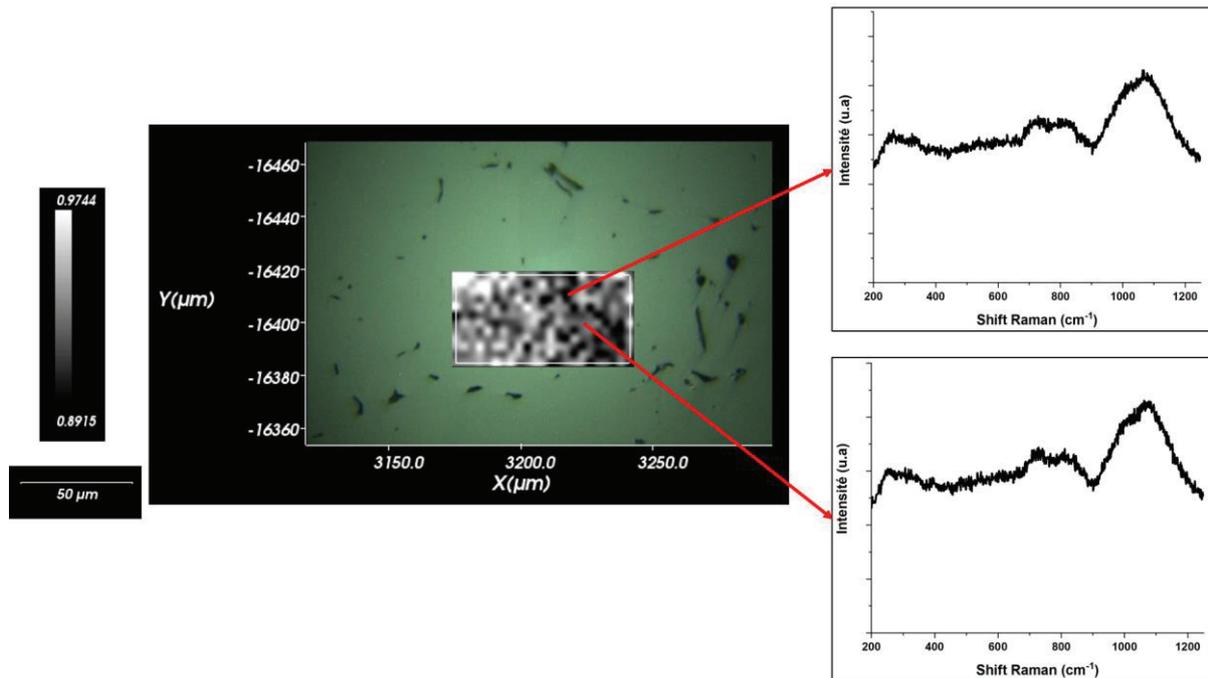


Figure IV. 71 : Cartographie Raman de B_4C , poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à une forte fluence de 1×10^{16} at/cm^2 , déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086 et spectres Raman du même échantillon sur différents grains.

Pour cette fluence d'implantation, quel que ce soit le grain choisi, les spectres indiquent toujours ce même état d'endommagement. Nous avons donc pris un spectre moyen qui sera par la suite le spectre représentatif d'un matériau de B_4C implanté à 1×10^{16} Li/cm^2 .

Dans la suite, nous avons choisi de suivre l'évolution du grain dénommé "grain 1 G1" défini dans le chapitre 2 (section II. 6. 2) présentant initialement le même type de spectre.

Pour les échantillons implantés en Li à 1×10^{16} at/cm^2 , nous avons réalisé des traitements thermiques à différentes températures de 500 à 700 $^\circ\text{C}$ pendant des durées allant de 0,5 à 16 h. Nous avons suivi l'évolution des spectres Raman qui sont comparés aux spectres d'un B_4C vierge et d'un B_4C tel qu'implanté. Il est important de rappeler que la mesure des spectres en fonction des traitements thermiques a été réalisée exactement dans la même zone de l'échantillon.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

- Recuit à 500 °C

Comme le montre la **Figure IV. 72** nous avons comparé des spectres Raman obtenus sur le même grain après deux recuits : 500 °C pendant 4 h et 500 °C pendant 16 h. On observe que dès le premier recuit à 500 °C pendant 4 h, les différentes bandes commencent à être mieux définies ce qui indique un début de restructuration du matériau à cette température. Ensuite, pour un second recuit à la même température (500 °C) mais pour une durée plus longue (16 h) nous n'observons plus qu'une légère évolution en termes d'intensité et de largeur à mi-hauteur des différentes bandes.

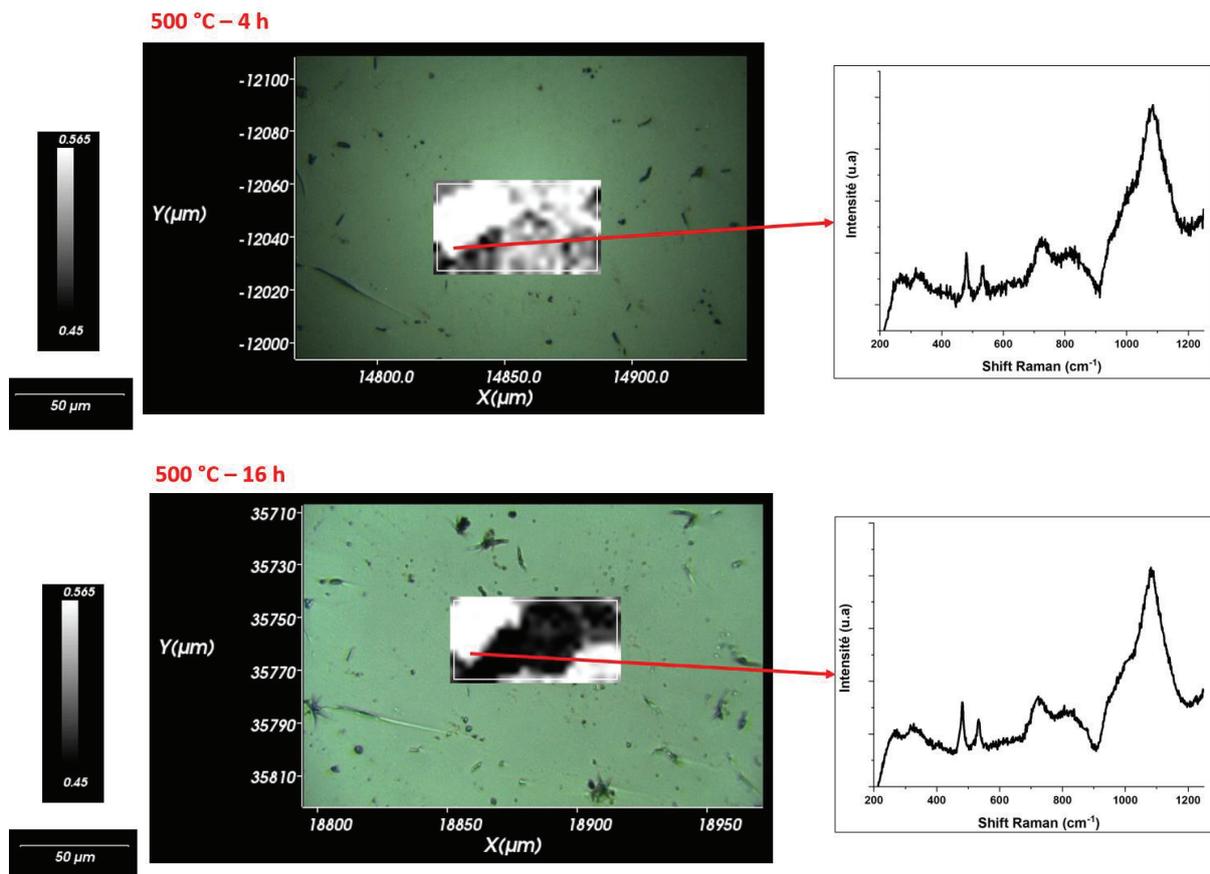


Figure IV. 72 : Cartographies Raman de B_4C , poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à une fluence de 1×10^{16} at/cm², puis recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h. Cette cartographie a été déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086.

- Recuit à 600 °C

Les spectres Raman de B_4C implanté en Li à 1×10^{16} at/cm² puis recuit à 600°C pendant 1 h et 3 h sont montrés en **Figure IV. 73**. Nous remarquons qu'après les différents recuits, les bandes Raman se redessinent, preuve d'une restructuration partielle du matériau. L'analyse des bandes nous montre que celles-ci s'affinent davantage à cette température que lors des recuits précédents à 500 °C.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

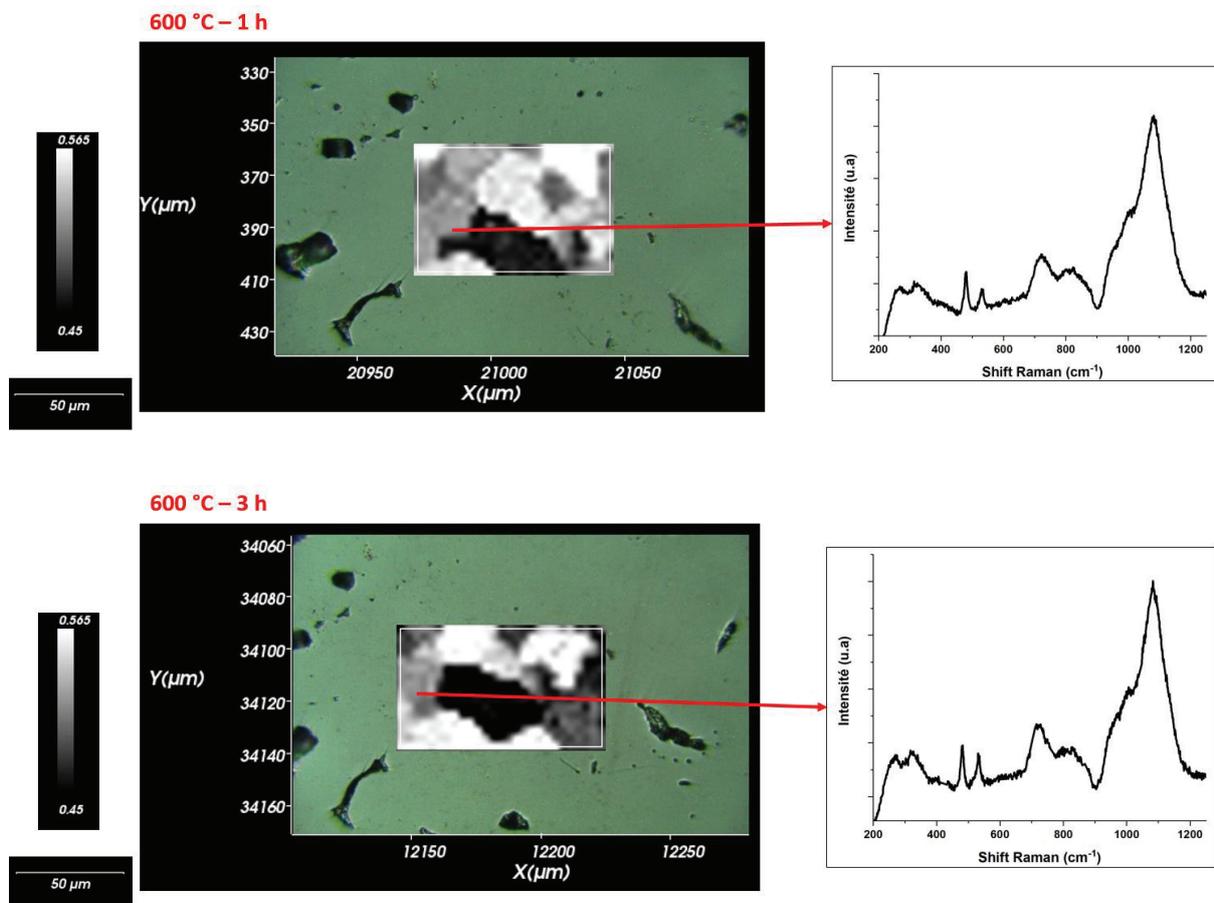


Figure IV. 73 : Cartographies Raman de B_4C , poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à une fluence de 1×10^{16} at/cm², puis recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h. Cette cartographie a été déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086.

- **Recuit à 700 °C**

Après un recuit à 700 °C pendant 30 min, la cartographie Raman correspondante présentée en **Figure IV. 74** montre que les bandes Raman ont évolué comme cela a été repéré précédemment pour les recuits à 500 et 600 °C.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

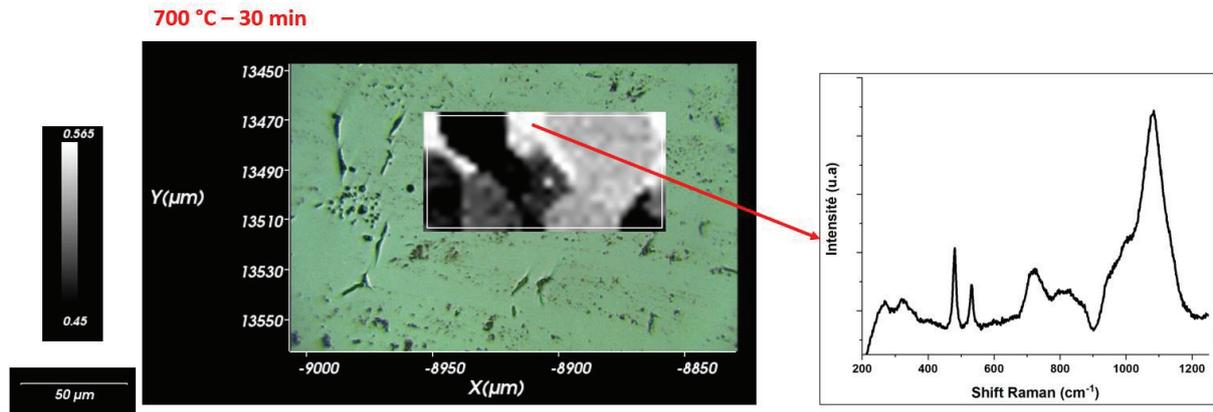


Figure IV. 74 : Cartographie Raman de B_4C , poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à forte fluence de 1×10^{16} at/cm², puis recuit à 700 °C pendant 30 min. Cette cartographie a été déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086.

Afin de comparer l'effet de la températures sur les spectres Raman, la **Figure IV. 75** rassemble des spectres représentatifs pour chaque température. Dès le recuit à 500 °C, la structure est notablement restaurée. Pour les autres recuits à 600 et 700 °C, les bandes évoluent mais plus faiblement, elles apparaissent mieux définies.

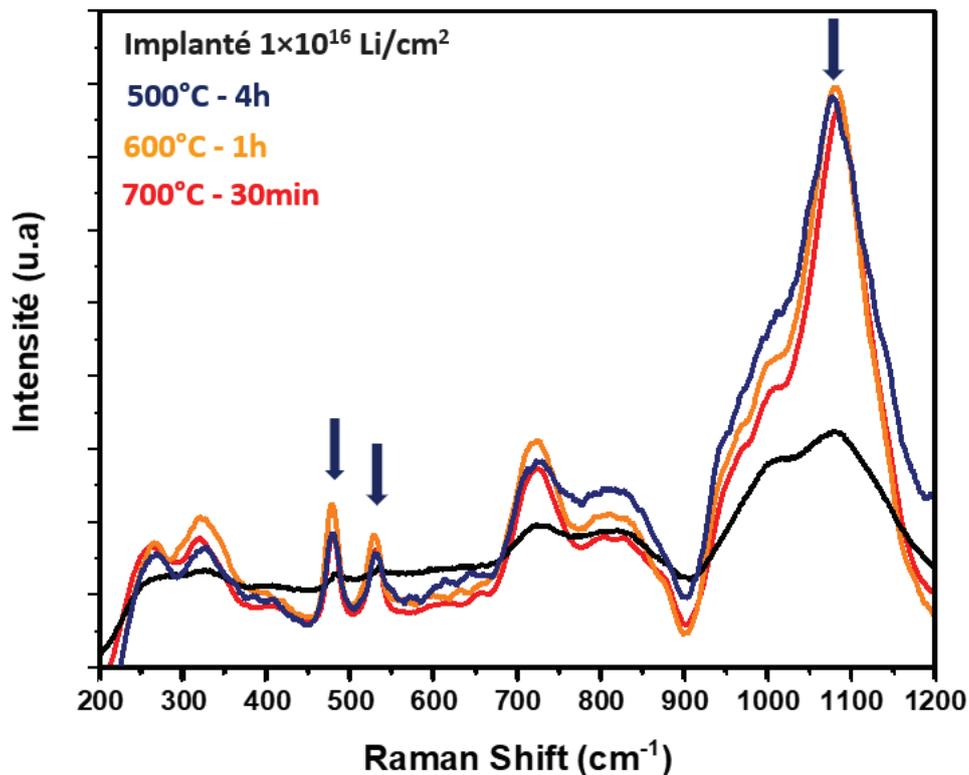


Figure IV. 75 : Evolution des spectres Raman en un point représentatif en fonction de la température de recuit. Les flèches bleues correspondant respectivement aux bandes 480, 531 et 1086 cm⁻¹.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

IV. 1. 3. Caractérisation par MET d'échantillons implantés en Li à 1×10^{16} at/cm²

Pour mieux observer l'endommagement du matériau, nous avons prélevé deux lames minces au FIB : une sur un échantillon de B₄C tel qu'implanté en Li à 170 keV à une fluence de 1×10^{16} at/cm², et une autre sur le même échantillon mais après un traitement thermique à 600 °C pendant 3 h. Ces lames ont ensuite été observées au microscope électronique en transmission (section II.6.2 du chapitre 2). Les images obtenues sont présentées en **Figure IV. 76**.

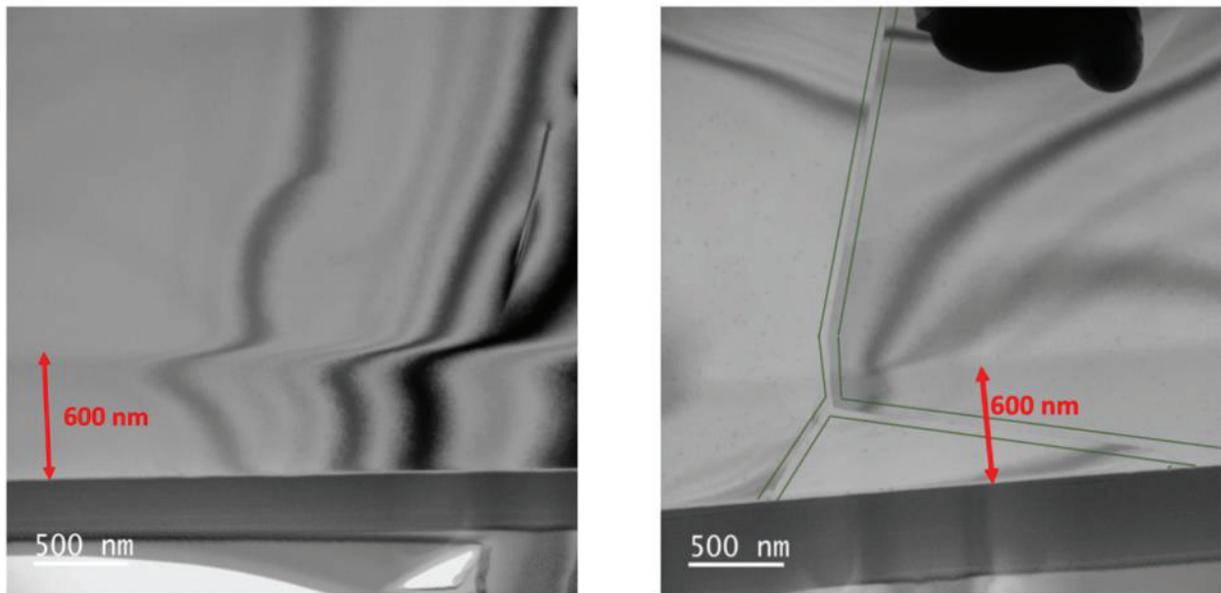


Figure IV. 76 : Micrographies MET de B₄C implanté en Li à 170 keV, température ambiante et à une fluence de 1×10^{16} at/cm². A gauche : échantillon tel qu'implanté, à droite : échantillon après recuit à 600 °C pendant 3 h. La zone de 600 nm repérée en rouge correspond à l'épaisseur implantée et endommagée.

Sur la **Figure IV. 76** à gauche, nous observons que l'implantation du lithium à 1×10^{16} at/cm² génère une distorsion des plans cristallins jusqu'à une profondeur d'environ 600 nm de la surface de la lame : les contours d'extinction apparaissent fortement distordus. Cette distorsion est liée au changement de l'orientation cristalline dans la zone de dommage. De plus, nous observons une zone légèrement grisée (entre la surface et une profondeur d'environ 600 nm). Cette différence de contraste correspond à une différence d'intensité de diffusion électronique due à la présence d'un désordre.

Après un traitement thermique à 600 °C pendant 3 h (**Figure IV. 76** à droite), la zone grisée observée sur l'échantillon tel qu'implanté est toujours visible. Cela implique que le désordre généré dans la structure du matériau n'est pas totalement guéri par ce recuit, ce que laissaient déjà voir les résultats Raman.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

IV. 1. 4. Interprétation des résultats

Dans cette partie, nous allons discuter les hypothèses permettant d'interpréter l'évolution des profils de concentration du Li dans la région I vers la surface.

- **Analyse de la fraction piégée à forte fluence 1×10^{16} at/cm²**

Nous avons observé après les différents recuits qu'une contribution de Li reste dans la zone d'implantation. Nous en avons déduit qu'il pourrait exister plusieurs mécanismes de piégeage possibles :

- Formation des agrégats de lithium (Li-Li), qui peut effectivement être favorisée par le dommage présent dans cette zone.
- Piégeage de lithium par les défauts d'implantation.

Nous avons observé que la fraction piégée diminue continuellement avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à n'être plus visible pour le recuit à 800 °C pendant 1h40. L'évaluation de cette fraction piégée du Li nous a permis de déduire la fraction ayant diffusé (vers l'arrière ou relâchée vers l'avant). Nous avons tracé dans un diagramme d'Arrhenius (**Figure IV. 77**) de l'évolution de cette fraction en la normalisant en \sqrt{t} . Pour cela, nous avons choisi de normaliser les différents recuits par rapport à des recuits de 1 h. Cette fraction est définie par la relation suivante :

$$(\%)fraction\ relâchée_{normalisée} = (\%)fraction\ relâchée \times \frac{1}{\sqrt{t}} \quad Eq\ IV.\ 1$$

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

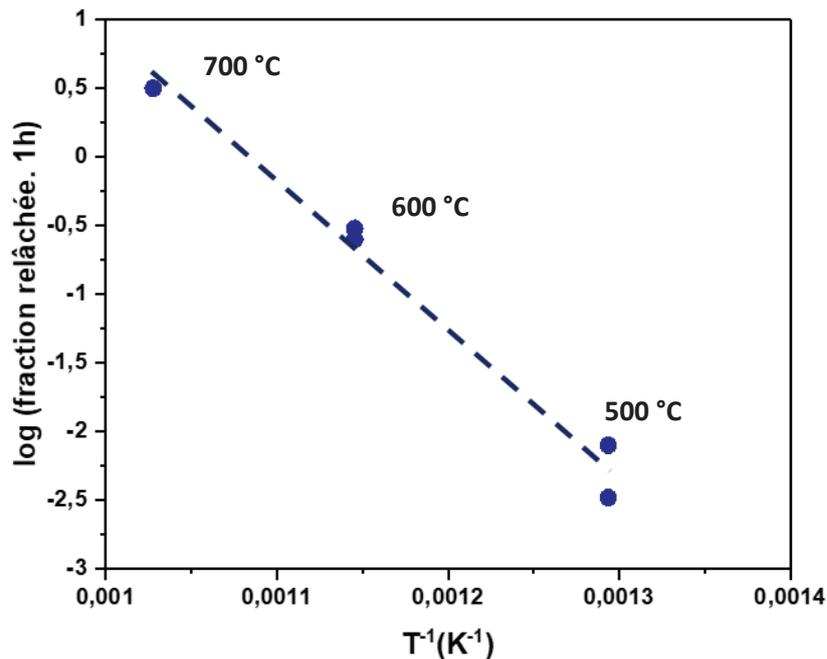


Figure IV. 77 : Evolution de la fraction relâchée normalisée pour une durée de recuit de 1 h en fonction de la température.

Sur la **Figure IV. 77**, les valeurs apparaissent alignées. On peut ainsi en déduire qu'un seul mécanisme de dépiégeage est actif. D'une régression linéaire, une énergie d'activation de **0,93 eV** est déterminée. Elle peut correspondre soit à une énergie de liaison des Li avec les défauts (complexes Li-défauts) générés par l'implantation (énergie de dissociation des pièges du Li), soit à l'énergie de dissociation des clusters de Li (formation des complexes Li-Li), la concentration de Li étant élevée (environ 0,5 Li/nm³ au pic d'implantation).

- **Comparaison avec un système similaire**

Une approche similaire à notre travail a été réalisée par Linnarsson *et al.* [69] sur des échantillons de carbure de silicium (SiC) implantés en Li à température ambiante à une énergie de 30 keV et une fluence de 1×10^{15} at/cm². Les profils du Li présentés dans le chapitre I (**Figure I. 26**) sont assez proches des nôtres : une fraction mobile de Li diffuse vers la profondeur selon une forme gaussienne et une autre non mobile reste piégée dans la zone implantée. Il est montré que la quantité de lithium mobile en fonction de la durée du recuit reste quasi constante : les atomes se sont seulement réarrangés et déplacés plus profondément dans le matériau lorsque le temps augmente. Il n'y a pas de transport significatif de lithium vers la surface. Les auteurs mettent en évidence que la diffusion vers l'arrière, dans le matériau non endommagé, est associée à des mécanismes de formation et de dissociation de complexes lithium-défauts (mécanisme de piégeage/dépiégeage du lithium par les défauts). Dans ce cas, les défauts sont assimilés aux éléments dopants du matériau, bore en particulier. Pour cette température de recuit (600 °C), un coefficient de diffusion effectif de $1,6 \times 10^{-13}$ cm²/s a été estimé. A partir du diagramme d'Arrhenius, une

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

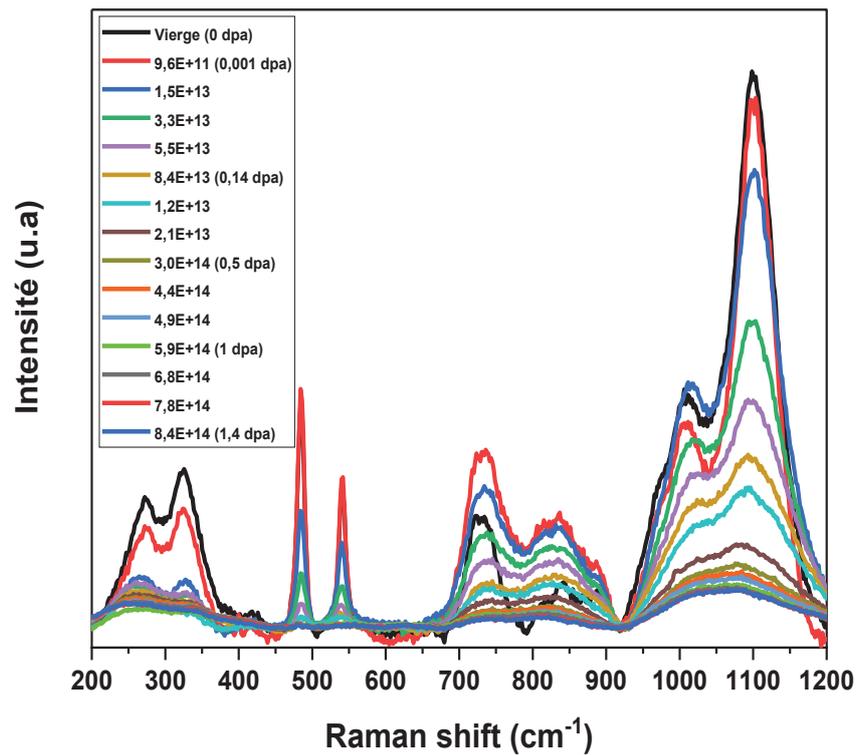
énergie d'activation de 2,1 eV, correspondant à l'énergie de diffusion apparente (résultant du couplage diffusion et piégeage-dépiégeage), est déduite. Ainsi, nous pouvons considérer que cette étude est similaire à notre étude sur le B₄C. Les mécanismes de diffusion du lithium pourraient être très proches dans les deux matériaux, ce qui signifie que des mécanismes de piégeage/dépiégeage sur des défauts structuraux devraient être pris en compte dans notre cas.

- **Evolution des spectres Raman**

La profondeur sondée en Raman est de l'ordre de 1 μm : elle englobe toute la zone d'implantation du Li et une partie du matériau vierge sous-jacent. Une faible contribution, au-delà du pic d'implantation, sur les spectres Raman ne peut donc pas être écartée. Ceci pourrait expliquer une faible subsistance après implantation du doublet 480/531 cm⁻¹. Pour une implantation à forte fluence, les spectres mettent en évidence un fort désordre créé par l'implantation. Cela confirme l'hypothèse du piégeage possible du Li par les défauts qui peuvent se former suite à l'implantation. Après recuit, une restructuration partielle du matériau selon les conditions de recuits est observée. Cependant à faible fluence, les spectres sont très proches des spectres vierges. Cela signifie que le dommage généré par l'implantation à 1×10¹⁴ at/cm² (0,0065 dpa) est très faible.

Gosset *et al.* [15][85] ont étudié le comportement du B₄C sous irradiation aux ions Au de 4 MeV à température ambiante. Ils ont observé (**Figure IV. 78**) que les bandes de basse fréquence (480/531 cm⁻¹) ne sont plus analysées dès une fluence de 3×10¹⁴ at/cm² (soit un endommagement de 0,5 dpa), alors que les bandes du massif de hautes fréquences entre 900 et 1200 cm⁻¹ diminuent en intensité et s'élargissent pendant l'irradiation. Cependant, elles sont toujours visibles jusqu'à 1 dpa. Ce résultat semble donc en adéquation avec nos observations.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium



CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

IV. 2. INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT BALISTIQUE CREE PAR L'OR SUR LE COMPORTEMENT DU LITHIUM

Nous avons pour objectif ici d'étudier l'effet du dommage balistique sur le comportement du lithium implanté dans le carbure de bore. Pour rappel, ce dommage balistique constitue une part importante du dommage subi par le matériau en réacteur. Pour cela, un endommagement a été introduit de manière contrôlée par irradiation avec des ions Au. Les conditions d'irradiation ont été introduites dans le chapitre 2 (section II. 3 .1). Pour rappel, des échantillons de B_4C à gros grains implantés à faible fluence ont été irradiés avec des ions Au de 10 MeV (Au^{5+}) à deux fluences : 1×10^{14} at/cm² et 1×10^{15} at/cm². Notons que dans la zone d'implantation du Li, le dommage généré par une irradiation en or à la plus faible fluence est de l'ordre de 0,06 dpa et 0,6 dpa pour une irradiation à forte fluence. Ces valeurs de dpa ont été évaluées à l'aide des simulations SRIM (les profondeurs SRIM ont été corrigées pour tenir compte des résultats TOF-SIMS). Soulignons que l'endommagement généré par ces irradiations est majoritairement de type balistique, il est quasiment homogène et constant dans la zone d'implantation du Li (600 premiers nanomètres), ce jusque vers 1500 nm.

Les profils de concentration du Li obtenus par TOF-SIMS après ces irradiations ont été recalés par rapport à la profondeur moyenne des TQ (~550 nm) et sont présentés sur la Figure IV. 79.

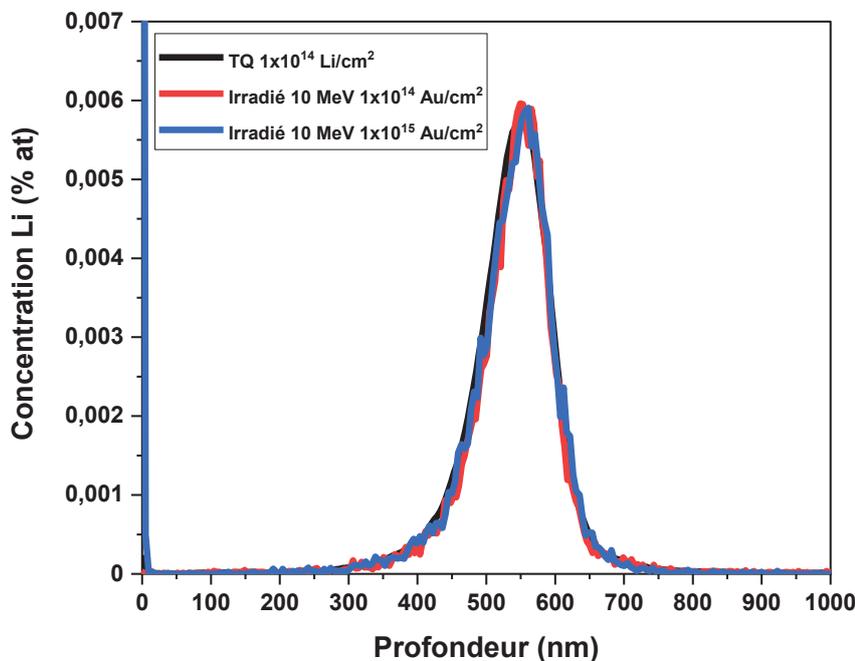


Figure IV. 79 : Profils de concentration du Li après irradiation 10 MeV à température ambiante du B_4C implanté en Li à 1×10^{14} at/cm².

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

D'après la **Figure IV. 79**, on observe qu'après irradiation, quelle que soit la fluence d'or, les profils restent identiques à la référence. Ceci résulte de ce que les déplacements des atomes de Li dus aux cascades de collisions sont à très courte portée. Afin d'étudier l'effet de ce dommage sur la migration du Li, nous avons réalisé un traitement thermique à 600 °C pendant 1h. A l'aide du TOF-SIMS, en appliquant la même démarche que ce qui a été fait précédemment et développé dans le chapitre 2, nous avons déterminé les profils de concentration de Li. Ils vont être comparés aux profils provenant des échantillons de B₄C implantés en Li sans irradiation à l'or.

IV. 1. 2. Evolution des profils de concentration du Li après irradiation aux ions Au⁵⁺ en fonction de la température

- Irradiation en or à faible fluence 1×10^{14} at/cm²

L'effet de la température sur la migration du Li dans le matériau qui a subi une post-irradiation en or à 1×10^{14} at/cm² est illustré en **Figure IV. 80**. Le profil tel qu'implanté et le profil après recuit à 600 °C pendant 1 h sont comparés au profil d'un échantillon implanté en Li seul et recuit dans les mêmes conditions.

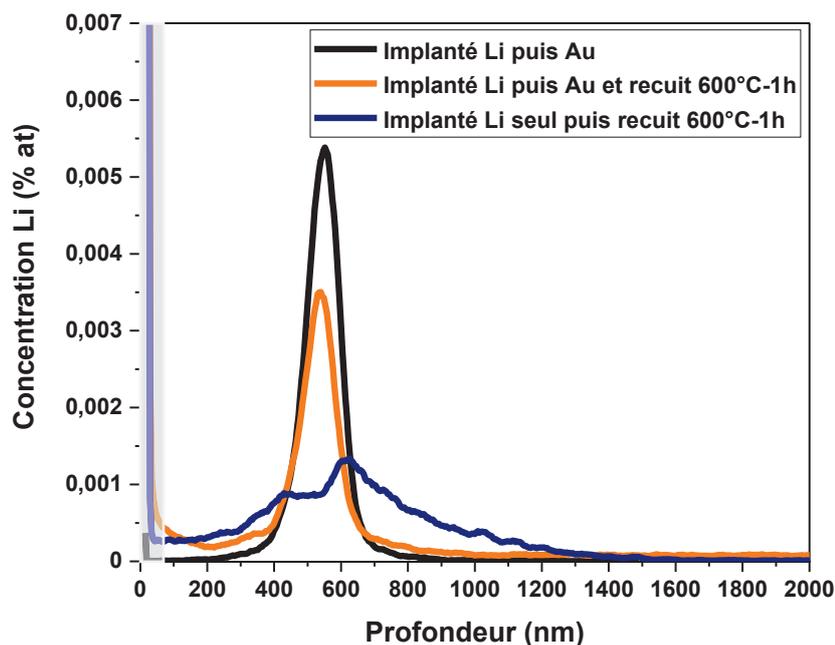


Figure IV. 80 : Profils de concentration Li de 170 keV implanté à 1×10^{14} at/cm². En noir : tel qu'implanté, en orange : après une post irradiation en or de 10 MeV à 1×10^{14} at/cm² puis recuit à 600 °C pendant 1 h. En bleu : implanté en Li seul et recuit à 600 °C pendant 1 h.

Sur la **Figure IV. 80**, on observe que la post-irradiation avec les ions d'or à faible fluence 1×10^{14} at/cm² (ici : 0,06 dpa créés par Au⁵⁺ dans toute la zone implantée en Li et 0,006 dpa créés par l'implantation du Li) a un effet très visible. On observe un blocage important du Li dans la zone implantée au niveau du pic d'implantation, mais on voit également une

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

diffusion des atomes du Li de part et d'autre. Afin d'approfondir l'étude de l'effet des irradiations avec les ions Au sur la migration du Li, nous nous sommes focalisés sur la partie droite des profils vers la profondeur (région II) comme précédemment. En utilisant le même modèle (demi-fonction gaussienne en région II) que celui utilisé pour extraire les coefficients de diffusion du Li dans B₄C (chapitre 3), nous avons essayé de déterminer un coefficient de diffusion apparent pour ce type d'échantillon. La **Figure IV. 81** présente le profil du Li après irradiation en Au à 1×10^{14} at/cm² et recuit à 600 °C pendant 1 h, ainsi que l'ajustement représenté par les traits pointillés en rouge. L'écart-type est de 265 nm. Il faut noter que bien que l'ajustement soit effectué sur un court segment du profil (en pratique, 700-900 nm), le blocage du centre de la gaussienne au centre du profil implanté en Li permet de définir correctement cet écart-type.

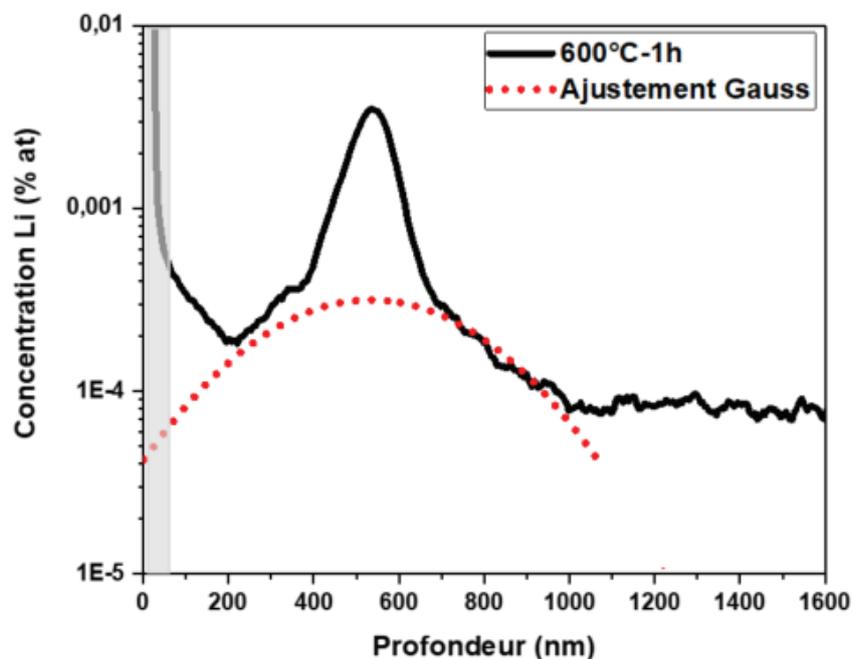


Figure IV. 81 : Si de concentration du Li implanté dans B₄C à une énergie de 170 keV et à une fluence 1×10^{14} at/cm², ayant subi une post-irradiation avec les ions Au à une fluence de 1×10^{14} at/cm², puis recuit à 600 °C pendant 1 h.

A l'aide de l'Equation III. 8, nous avons déterminé un coefficient de diffusion apparent de $0,9 \pm 0,4 \times 10^{-17}$ m²/s. Cette valeur est très proche (dans la barre d'erreur) de celle déterminée lorsque le Li est implanté seul dans le matériau ($1,5 \pm 0,2 \times 10^{-17}$ m²/s).

- **Irradiation en or à forte fluence 1×10^{15} at/cm²**

Le profil de Li obtenu après une post-irradiation avec des ions Au à la fluence de 1×10^{15} at/cm² (0,6 dpa créé par Au⁵⁺ réparti dans toute la zone implantée en Li) et recuit à 600 °C pendant 1 h (**Figure IV. 82**) ne montre pas d'évolution significative par rapport au profil tel

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

qu'implanté, On observe que la quasi-totalité du Li (90 %) reste bloquée dans la zone implantée. Il n'y a donc quasi aucune migration du Li.

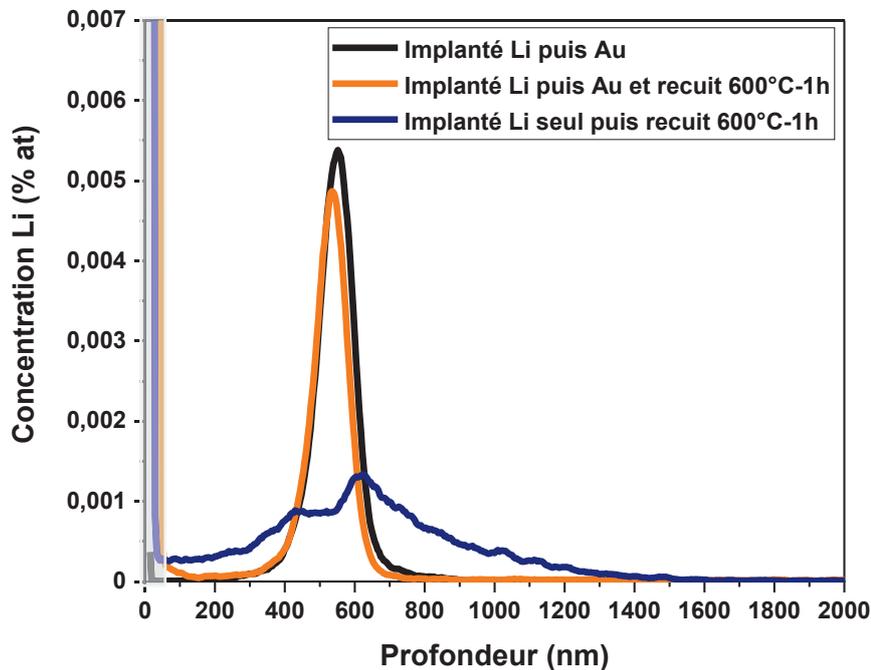


Figure IV. 82 : Profils de concentration de Li implanté à 1×10^{14} at/cm². En noir : tel qu'implanté, en orange : après une post irradiation avec des ions or de 10 MeV à 1×10^{15} at/cm², recuit à 600 °C pendant 1 h, et en bleu : après recuit à 600 °C pendant 1 h.

IV. 2. 2. Evolution microstructurale des échantillons de B₄C irradiés

Dans cette partie, nous avons étudié par spectroscopie Raman l'évolution de la structure de B₄C soumis à des irradiations avec les ions d'or à différentes fluences (1×10^{14} et 1×10^{15} at/cm²). La **Figure IV. 83** présente une comparaison des spectres Raman par rapport au spectre de B₄C vierge qui sert de référence. On néglige ici le dommage créé par l'implantation de Li. La **Figure IV. 83** montre une diminution rapide des intensités des bandes de basse fréquence 480 et 531 cm⁻¹ dès l'irradiation en or à faible fluence 1×10^{14} at/cm². Les bandes sont tellement élargies qu'elles disparaissent quasi complètement. Pour une irradiation en or à 1×10^{15} at/cm², la plupart des modes de vibration ont disparu et ne sont plus identifiables. L'endommagement causé par l'irradiation à l'or entraîne donc des modifications structurales importantes. Ce résultat est en cohérence avec le spectre obtenu après implantation en Li à 1×10^{16} at/cm² (0,65 dpa au maximum du profil de dommage calculé par SRIM) et avec l'irradiation avec l'or seul (**Figure IV. 78 [85]**), où les taux de dpa sont très proches et indiquent que le matériau est fortement endommagé.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

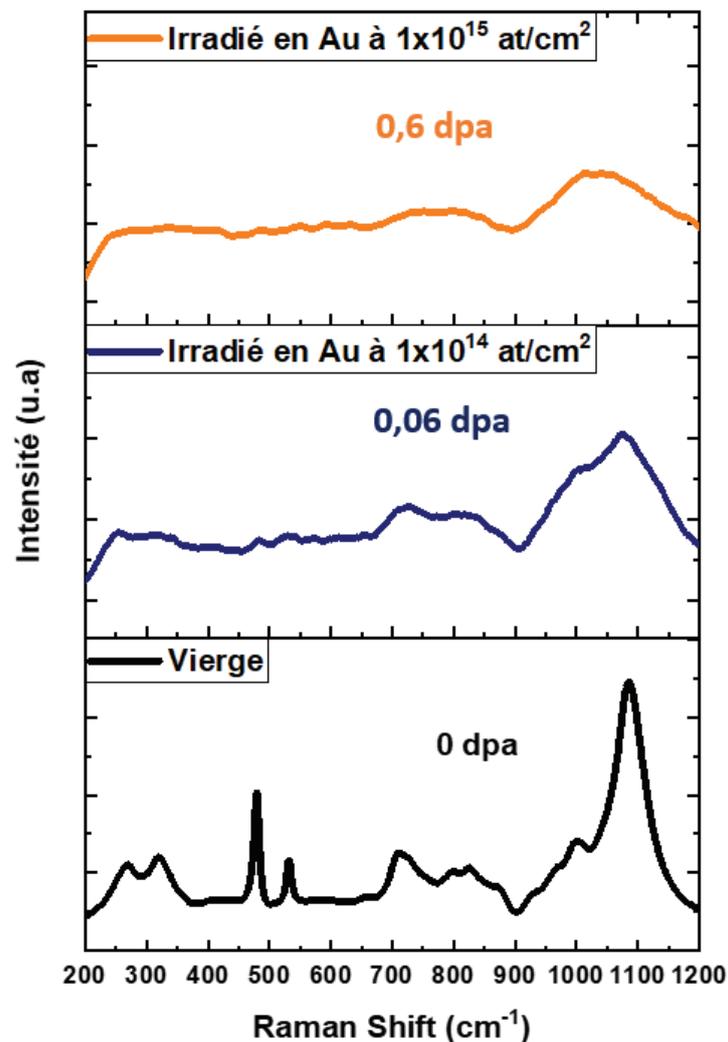


Figure IV. 83 : Spectres Raman d'échantillons de B₄C irradiés avec des ions Au de 10 MeV à deux fluences différentes 1×10¹⁴ at/cm² et 1×10¹⁵ at/cm² comparés au spectre d'un échantillon vierge. Les valeurs de dpa indiquées sont celles calculées par SRIM dans la zone d'implantation du Li.

Pour étudier l'effet de la température sur l'endommagement créé par les irradiations avec les ions d'or, nous avons réalisé un recuit à 600 °C pendant 1 h. La **Figure IV. 84** présente l'évolution des spectres Raman obtenus.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

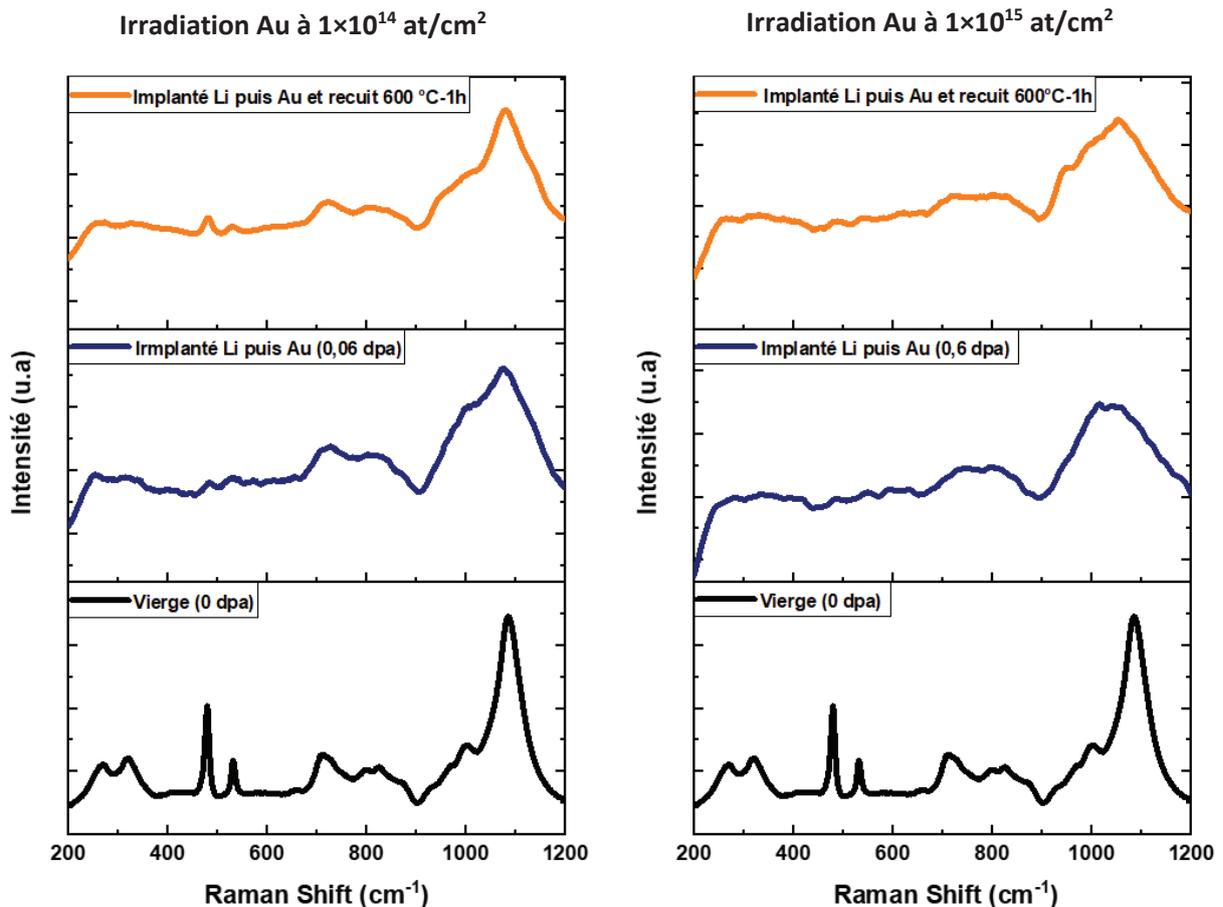


Figure IV. 84 : Spectres Raman de B_4C irradié par des ions Au de 10 MeV, à gauche : à faible fluence : 1×10^{14} at/cm², à droite : à forte fluence : 1×10^{15} at/cm². Puis recuits à 600 °C pendant 1 h.

Pour une irradiation en or à 1×10^{14} at/cm² (Figure IV. 85 a), après un recuit à 600 °C pendant 1 h toutes les bandes sont à nouveau présentes indiquant une restauration partielle de la structure du matériau. On observe que le doublet 480/531 cm⁻¹ se redessine à nouveau. L'ajustement de ces bandes indique des valeurs des largeurs à mi-hauteurs qui ont presque doublé par rapports aux valeurs d'un échantillon vierge. Concernant les irradiations en or à forte fluence de 1×10^{15} at/cm² (Figure IV. 85 b), après un recuit à 600 °C pendant 1 h, le spectre montre peu d'évolution. Nous observons que le doublet 480/531 cm⁻¹ n'est toujours pas visible, alors que pour le massif entre 900 et 1200 cm⁻¹, les bandes montrent une faible évolution. Cela signifie que les défauts créés par les irradiations Au à 1×10^{15} at/cm² (0,6 dpa) ne seraient pas de même nature qu'à 1×10^{14} at/cm² (0,06 dpa).

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

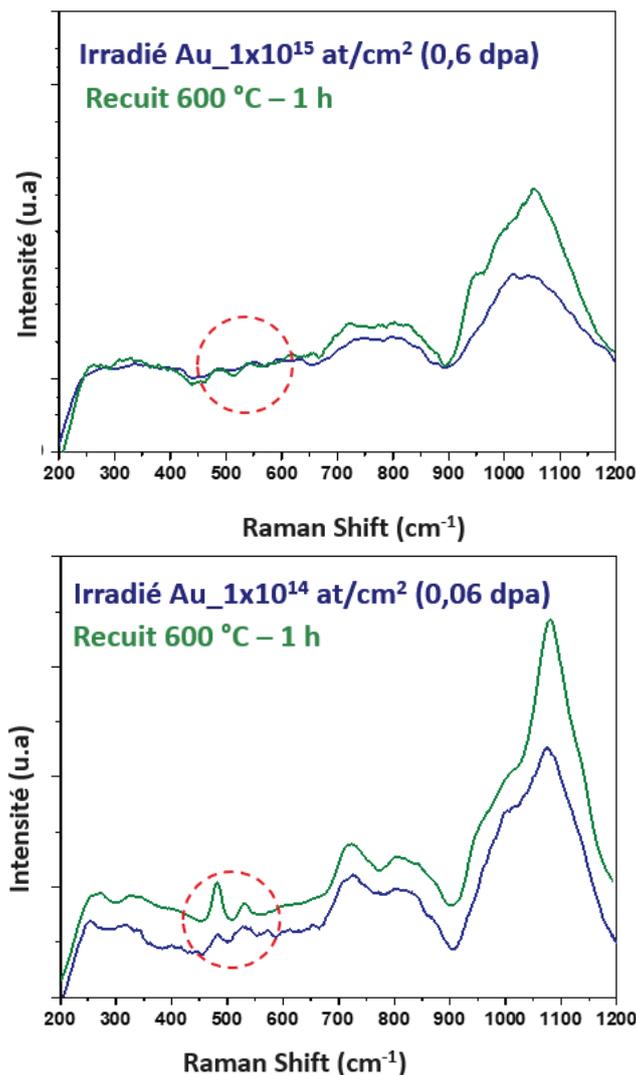


Figure 85 : Spectres Raman de B₄C irradié par des ions Au de 10 MeV, puis recuit à 600 °C pendant 1 h. (a) irradiation à faible fluence : 1×10^{14} at/cm², (b) irradiation à forte fluence : 1×10^{15} at/cm².

IV. 2. 3. Discussion des résultats

Pour comprendre le rôle du dommage sur le comportement du Li, nous avons mené une campagne d'implantation du Li puis irradiation Au séquentielle. Afin d'expliquer l'évolution des profils de Li et de la microstructure, l'hypothèse du piégeage du Li par les défauts d'irradiation a été proposée.

i) Considérons les résultats obtenus à 1×10^{14} Au/cm². L'irradiation à cette fluence crée environ 0,06 dpa dans B₄C (B et C) autour de la zone d'implantation du Li. Lors du recuit à 600 °C pendant 1 h, une fraction du Li de 55 % reste bloquée par les défauts d'irradiation dans la zone implantée. Ces défauts peuvent former des complexes avec les atomes du Li (Li-défaut), ou favoriser la formation d'associations Li-Li. On peut donc émettre l'hypothèse que le blocage du Li pourrait correspondre à un piégeage du Li par les défauts créés par

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

l'irradiation. Cependant, de part et d'autre, nous avons observé une diffusion du Li. Une diffusion classique d'une partie du Li a donc lieu. A partir de l'analyse de la fraction ayant diffusé vers la profondeur, nous avons estimé un coefficient de diffusion apparent de $0,9 \pm 0,4 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, soit du même ordre de grandeur que dans le B_4C non endommagé. Cependant, un piégeage du Li de l'ordre de 55% dans la zone implantée est observé tandis que, dans le matériau non endommagé, aucun piégeage n'a été mis en évidence. La diffusion du Li vers la profondeur est donc peu affectée par les défauts d'irradiation créés par l'or. Ces résultats peuvent s'expliquer :

- Soit car ces défauts ne jouent effectivement aucun rôle sur le comportement du Li vers la profondeur, mais uniquement dans la zone implantée où se trouve le Li avec une concentration de 0,006 % at., et donc ils piègent le Li dans la zone implantée.

- Soit par la présence des défauts intrinsèques de la structure de matériau de B_4C (défauts structuraux), et l'irradiation en Au en rajoute relativement peu.

ii) A $1 \times 10^{15} \text{ Au}/\text{cm}^2$, l'irradiation avec l'or crée environ 0,6 dpa dans B_4C (B et C) autour de la zone d'implantation du Li (soit 10 fois plus que l'irradiation à $1 \times 10^{14} \text{ Au}/\text{cm}^2$). Dans ce cas, même après un recuit à 600 °C pendant 1 h, une concentration importante du Li de l'ordre de 0,005 % at. (soit 90 % du Li implanté) dans la zone implantée a été observée. Cette concentration est très proche de la concentration du Li avant le recuit (0,0055 % at.), donc aucune diffusion significative de Li ne se produit. Cette accumulation du Li peut donc être attribuée soit à la présence des défauts d'irradiation, qui forment des complexes Li-défauts comme précédemment, ou soit à la formation de clusters Li-Li.

L'ensemble des résultats Raman obtenus pour ces deux fluences montrent qu'après l'irradiation en or à $1 \times 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$, un désordre de la structure cristalline se produit. Nous avons observé une augmentation rapide de la largeur à mi-hauteur des modes de vibration en fonction des dpa. Nous avons cherché à évaluer la dépendance des modes de vibration avec l'endommagement du matériau. Sur la **Figure IV. 86**, la largeur à mi-hauteur de la bande 1086 cm^{-1} en fonction du taux d'endommagement (dpa) est tracée. Cette bande a été choisie, car même lors d'irradiation à forte fluence, elle est visible sur les différents spectres Raman.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

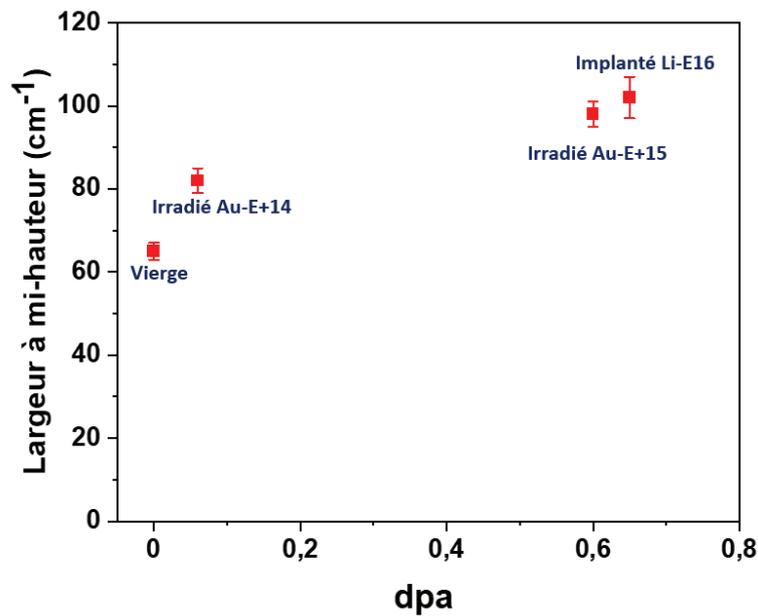


Figure IV. 86 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande 1086 cm^{-1} en fonction du niveau du dommage dpa.

D'après la **Figure IV. 86**, on observe une augmentation rapide de la largeur entre 0 et 0,06 dpa. Ensuite jusqu'à 0,6 dpa, elle continue d'évoluer mais d'une manière relativement lente par rapport à la première évolution. Ces observations mettent en évidence deux étapes d'endommagement du matériau de B_4C en fonction des dpa : une première étape rapide entre 0 et 0,06 dpa, puis une seconde étape au-delà de 0,06 dpa, où l'endommagement tend à se rapprocher d'un régime stationnaire (**Figure IV. 78**). Pour vérifier cette tendance, il serait nécessaire d'effectuer de nouvelles irradiations à des taux de dpa plus élevés. Les simulations réalisées à l'aide du logiciel SRIM montrent que les implantations du Li à 1×10^{16} at/cm² et les irradiations avec les ions Au à 1×10^{15} at/cm² génèrent des taux de dpa très proches. Cependant, la structure des cascades de déplacements des atomes est très différente. De plus, après traitement thermique réalisé à 600 °C pendant 1 h, malgré des taux de dpa proches, l'évolution est différente. Ceci indique que la guérison des défauts dus à l'implantation Li est différente de celle des défauts dus à l'irradiation Au.

CHAPITRE IV. Effet de l'endommagement du carbure de bore sur le comportement du lithium

IV. 3. CONCLUSION

Ce chapitre a présenté les résultats expérimentaux du comportement du lithium dans le carbure de bore sous l'effet conjoint du dommage d'implantation du Li, et du dommage balistique généré par irradiation avec des ions Au.

Cette étude nous a permis de montrer l'effet de l'endommagement du matériau sur la diffusion du Li. En effet, pour une fluence d'implantation du Li à 1×10^{16} at/cm², une modification microstructurale du matériau a été observée par Raman indiquant un fort désordre. Nous avons mis en évidence l'effet de ce dommage sur la mobilité du Li en fonction de la température. Une fraction piégée correspondant à du Li bloqué par ces défauts d'implantation a été identifiée dans cette zone. Cette fraction évolue en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius. Nous avons déduit une énergie d'activation de l'ordre de 1 eV qui correspond à l'énergie de dissociation des complexes lithium-défauts (quels qu'ils soient). Cette énergie est différente de l'énergie de la diffusion du Li (~2 eV) déterminée au chapitre 3.

Pour valider l'hypothèse du blocage du Li par les défauts, nous avons réalisé des irradiations avec les ions Au de 10 MeV à différentes concentrations. Cette irradiation a permis de générer un dommage balistique homogène et constant dans la zone d'implantation du Li. D'après les profils de Li, nous avons pu mettre en évidence l'effet du dommage sur la diffusion du Li. Plus la fluence d'irradiation avec l'or est élevée, plus le dommage créé est important dans la zone implantée et par conséquent, le piégeage du Li par ces défauts est favorisé. Nous avons montré par spectroscopie Raman que l'ajout d'or à forte fluence 1×10^{15} at/cm² induit un fort désordre dans le matériau, qui subsiste après recuit à 600 °C pendant 1 h, les différentes bandes du spectre n'étant pas toujours identifiables. Le matériau est fortement endommagé, et le dommage apparaît donc de nature différente de celui causé par Li seul.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre des études du développement des matériaux destinés aux réacteurs de 4^{ème} génération de type RNR-Na. L'objectif était d'étudier le comportement thermique du Li implanté dans le B₄C, et l'influence du dommage balistique sur son comportement. Nous avons mené une étude paramétrique qui permet de mieux comprendre le rôle de la température, de la concentration, du dommage, et de la microstructure de B₄C sur les mécanismes de diffusion du Li associés. Des poudres de B₄C de granulométries très différentes obtenues par frittage flash (SPS) au laboratoire LTMEx au CEA Saclay ont été utilisées pour étudier l'effet de la microstructure, et le Li a été introduit dans les échantillons par implantation ionique. Afin de vérifier l'effet de la concentration en Li sur sa migration dans B₄C, nous avons implanté les échantillons à deux fluences : 1×10^{14} et 1×10^{16} Li/cm² (soit 0,0055 et 0,55 % at. au R_p). Des irradiations complémentaires à l'aide d'ions lourds Au à différentes fluences, représentatives de l'irradiation en réacteur par des neutrons rapides, ont été réalisées afin d'étudier les effets liés à l'endommagement balistique sur la diffusion du Li. Nous avons effectué des recuits thermiques dans une gamme de températures entre 500 et 800 °C, représentative des températures du fonctionnement en réacteur. Pour analyser le lithium implanté, nous avons utilisé deux techniques complémentaires : le TOF-SIMS pour déterminer les profils de concentration en lithium et la spectroscopie Raman pour évaluer l'endommagement des échantillons. De plus, des observations complémentaires par MET ont été réalisées pour contrôler la microstructure des échantillons. Ceci a été détaillé dans le chapitre 2 du document.

Les profils TOF-SIMS ont montré une diffusion hétérogène du Li en fonction de la profondeur. Nous avons donc séparé les profils en deux régions différentes : une première région appelée « région I », depuis la surface jusqu'aux faibles profondeurs, et une deuxième région appelée « région II », plus en profondeur, au-delà du pic d'implantation. La présentation des résultats a été divisée en deux parties : le comportement du lithium dans la région II (chapitre 3) et dans la région I (chapitre 4).

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement du Li dans la région II vers la profondeur du matériau (région non endommagée par l'implantation). Les profils montrent un élargissement important en fonction de la température de recuit pour les deux fluences d'implantation étudiées, caractéristique d'un processus de diffusion. A partir de l'élargissement des profils, nous avons calculé des coefficients de diffusion apparents du Li dans B₄C en fonction des différents traitements. Nous avons déduit un diagramme d'Arrhenius à partir duquel une énergie d'activation de 2 eV a été déterminée. Ces résultats ont montré que la diffusion du Li vers la profondeur ne dépend pas de la concentration

initiale du lithium. La valeur de cette énergie d'activation calculée a été comparée à celles calculées dans la littérature par Kervalishvili *et al.* ($< 0,4$ eV), Deschanel *et al.* et Simeone *et al.* ($< 0,9$ eV). La différence notable entre les énergies d'activation peut être expliquée par les conditions expérimentales différentes de chaque étude. Les calculs ab-initio de You *et al.* ont déterminé que la diffusion du Li dans les plans rhomboédriques (111) nécessite moins d'énergie (environ 1 eV) que la diffusion dans d'autres directions (2,2 à 2,4 eV). Cette différence entre les résultats des calculs ab-initio et des mesures TOF-SIMS peut être attribuée à la présence de défauts intrinsèques dans B₄C. L'étude sur les petits grains nous a montré que, dans la région II vers la profondeur, le lithium ne diffuse pas à la même vitesse que dans les échantillons à gros grains. La présence des joints de grains affecte donc le comportement du Li en accélérant fortement la diffusion.

Dans un second temps, nous avons observé que le comportement du Li dans la zone affectée par le dommage d'implantation (région I) est très différent de celui dans la zone proche du volume (région II). Pour la plus faible concentration du lithium implantée, un mécanisme de piégeage/ dépiégeage du Li par des défauts préexistants dans le matériau a été proposé pour expliquer l'évolution des profils. Pour des concentrations plus élevées, nous avons mis en évidence un piégeage du lithium dans la zone implantée, que nous avons supposé induit par le dommage d'implantation. Pour vérifier cette hypothèse, les implantations du Li à faible fluence 1×10^{14} at/cm² ont été couplées avec des irradiation d'ions Au à deux fluences : 1×10^{14} et 1×10^{15} Au/cm². Après un recuit à 600 °C pendant 1 h, une fraction importante du lithium ne migre pas dans la zone implantée. Cette fraction du Li bloquée croît avec la concentration du dommage, à cause d'un probable piégeage du lithium dans les défauts d'irradiation.

L'évolution du désordre local de la structure de B₄C a été étudiée par Spectroscopie Raman sur l'ensemble des échantillons implantés en Li et irradiés en Au. A partir du suivi de certaines bandes de vibration de la structure de B₄C en fonction de l'endommagement et de la température de recuit, une guérison partielle de l'endommagement du matériau a été mise en évidence sous l'effet de la température.

De nombreuses perspectives prometteuses permettraient de compléter notre étude, à savoir :

- Effet du dommage : réaliser des traitements thermiques à d'autres températures pour les échantillons irradiés en Au afin de déterminer les paramètres de diffusion (E_a et D_0), puis comparer les résultats avec le cas du Li dans un matériau non endommagé.
- Influence de la microstructure : étudier le rôle du dommage balistique sur la diffusion du Li implanté dans des échantillons de B₄C à petits grains en réalisant la même démarche appliquée pour les échantillons à gros grains (irradiation avec les ions Au à 10 MeV à différentes concentrations).

- Calculs atomistiques : réaliser des calculs ab-initio sur la diffusion du lithium dans B₄C contenant des défauts. Les premiers calculs ont été réalisés sur un atome de Li isolé qui diffuse dans une matrice de B₄C sans défaut. Il serait intéressant de faire des calculs intégrant l'effet des défauts.
- Présence de l'hélium : étudier les effets couplés en réalisant des implantations séquentielles He puis Li voire une co-implantation de Li avec He. En réacteur, les deux éléments sont produits en même temps et dans les mêmes quantités. Il est donc important d'étudier le rôle de la présence de bulles d'hélium sur la diffusion du lithium pour améliorer la représentativité de ces études par rapport à ce qu'il se passe en réacteur à neutrons rapides.

Annexe A. Plateformes d'implantation

- Plateforme SCALP Orsay

La plateforme SCALP (Synthesis & Characterization using ion Accelerators for Pluridisciplinary research) d'Orsay est une plateforme de recherche située sur le campus universitaire de l'université Paris-Sud. Elle constitue une des plateformes de l'IJCLab (Laboratoire de Physique des 2 Infinis - Irène Joliot-Curie).

SCALP est équipée d'un accélérateur d'ions ARAMIS (de 2 MV), d'un implanteur d'ions IRMA (de 190 kV), d'un microscope électronique en transmission (MET) couplé à ces deux accélérateurs et un séparateur d'isotopes SIDONIE. Elle est utilisée pour la modification par faisceaux d'ions (implantation/irradiation) et l'analyse par faisceaux d'ions. La **Figure A. 87** montre une vue d'ensemble de l'installation.

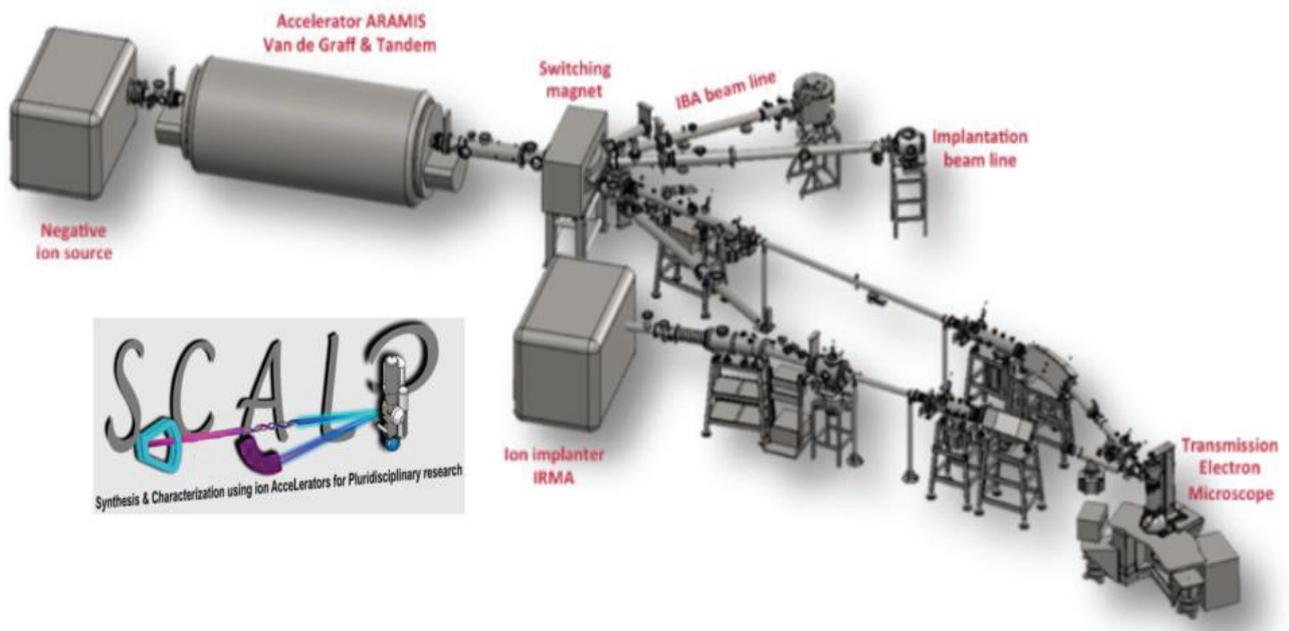


Figure A. 87 : Présentation de la plateforme SCALP.

- Plateforme JANNUS Saclay

La plateforme JANNUS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le NUcléaire et la Simulation) est une plateforme d'irradiation par des faisceaux d'ions multiples. Elle est dédiée aux études de l'évolution microstructurale des matériaux sous irradiation. JANNUS a été créée en 2006, et elle est présente sur deux sites : JANNUS Orsay, et JANNUS Saclay.

L'installation JANNUS Saclay est composée de trois accélérateurs électrostatiques : Japet (2 MV), Epiméthée (3 MV) et Pandore (2,5 MV). Ces accélérateurs peuvent converger dans une chambre d'irradiation appelée "chambre triple faisceaux (3F)", pour des irradiations à

simple, double ou triple faisceaux. De plus, cette dernière permet des analyses in situ par spectroscopie Raman au cours de l'irradiation. La **Figure A. 88** présente un schéma de cette installation.

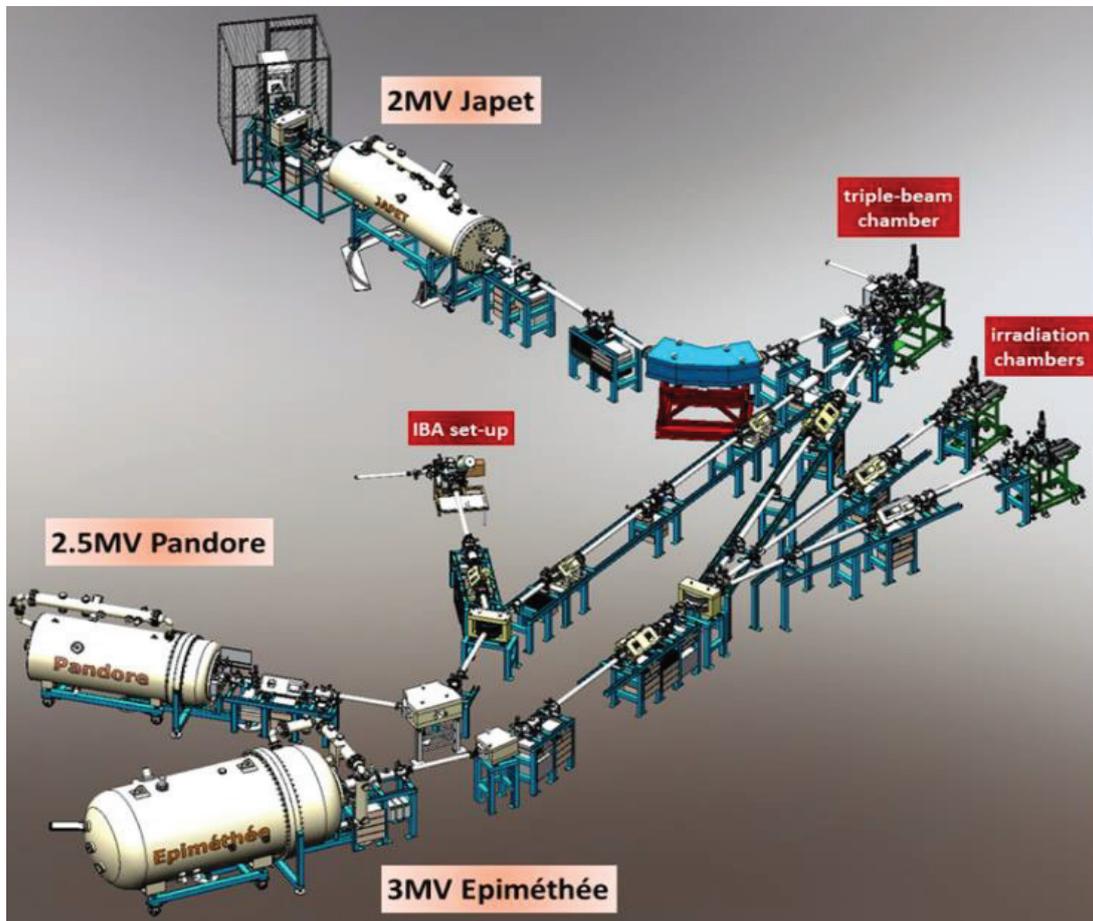
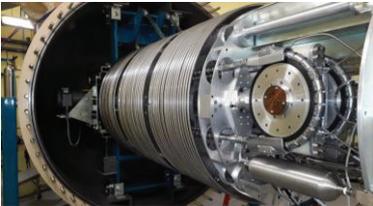


Figure A. 88 : Schéma de l'installation JANNUS Saclay.

Les caractéristiques de chaque accélérateur sont résumées dans le **Tableau A. 16**.

Tableau A. 16 : Caractéristiques des accélérateurs de JANNUS Saclay.

Accélérateur	Ions	Accélérateur	Energie des ions (MeV)
<p>Japet</p> 	<p>Ions positifs multichargés : Cl, I, C, Si, V, Cu, Zr, Ag et Au</p>	<p>Tandem de 2 MV</p>	<p>0,45 - 18</p>
<p>Epiméthée</p> 	<p>Ions positifs multichargés : O₂, He, Ar et Xe</p>	<p>Pelletron de 3 MV</p>	<p>0,45 - 48</p>
<p>Pandore</p> 	<p>Ions monochargés : H, ²H, ³He et ⁴He</p>	<p>Pelletron de 2,5 MV</p>	<p>0,45 – 2,5</p>

Annexe B. Logiciel de simulation SRIM

Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) est un logiciel qui simule les interactions des ions avec la matière via un modèle de calcul de type Monte-Carlo. Ce logiciel est développé par J. F Ziegler depuis 1985, ensuite plusieurs mises à jour sont effectuées tous les six ans. Il permet également de simuler à la fois le profil de concentration de l'élément implanté et le profil des défauts générés par ce dernier dans la matrice cible. De plus, il calcule aussi les pertes d'énergies électroniques et nucléaires dans le matériau. Les principaux paramètres d'entrée de la simulation sont : l'ion incident, sa nature et son énergie et la matrice cible avec notamment sa densité. Il est important de noter que les simulations SRIM sont réalisées à une température de 0 K.

Ce logiciel a été utilisé principalement dans cette thèse pour simuler les l'implantation du Li et les irradiations en Au dans le B₄C, ainsi que les profils du dommage (dpa) générés. Il a été remarqué la présence d'un écart significatif dans l'estimation des parcours des profils d'implantation et du dommage par rapport aux données expérimentales dans le cas d'une irradiation d'une matrice légère avec des ions lourdes (cas d'irradiation de B₄C avec Au).

La **Figure B. 89** présente un exemple d'une simulation SRIM pour l'implantation des ions de Li à une énergie de 170 keV dans une matrice de B₄C de densité de 2,52 g/cm³. Le programme utilisé pour déterminer le parcours des ions est le mode « full cascade ».

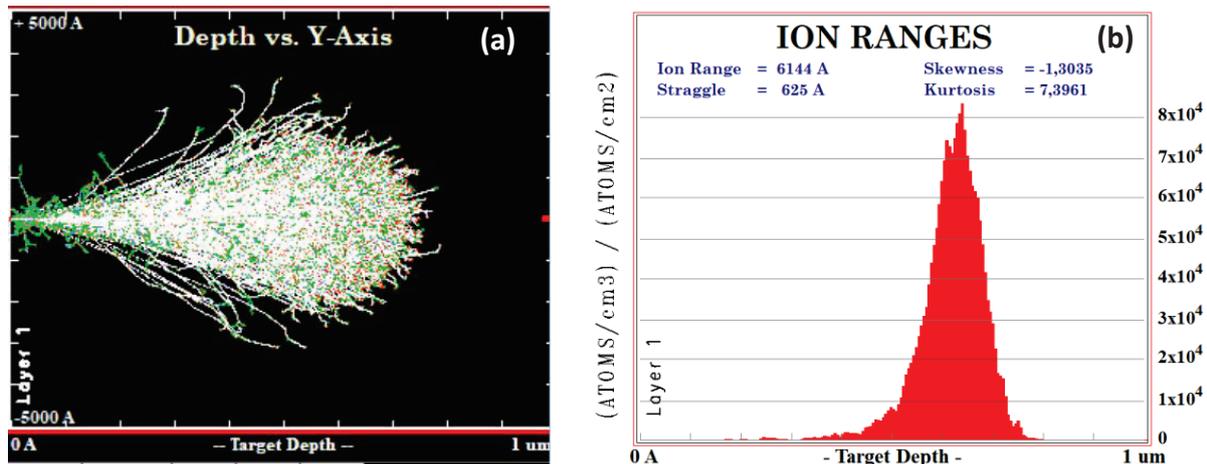


Figure B. 89 : Simulation SRIM d'une implantation du Li dans B₄C à une énergie de 170 keV. (a) : Cascade de déplacement des atomes de Li implantés. (b) : Profil d'implantation.

Le profil d'implantation donné par SRIM est en (atome/cm³) / (atome/cm²). Pour tracer le profil d'implantation en % at. nous calculons la concentration par la formule suivante :

$$\% \text{ at.} = \frac{\emptyset \times [Li]_{SRIM}}{\emptyset \times [Li]_{SRIM} + x \times N_A \frac{\rho}{M_{B_4C}}} \times 100 \quad \text{Eq B. 1}$$

Avec :

Φ : fluence d'implantation en at/cm^2 .

$[\text{Li}]_{\text{SRIM}}$: concentration en atome de Li donné par SRIM en $(\text{at}/\text{cm}^3) / (\text{at}/\text{cm}^2)$.

x : fraction massique égale à 5.

N_A : nombre d'Avogadro $6,022 \times 10^{23}$ atome/mol.

ρ : masse volumique de carbure de bore $2,52 \text{ g}/\text{cm}^3$.

$M_{\text{B}_4\text{C}}$: masse molaire de carbure de bore $55 \text{ g}/\text{mol}$.

La quantité de déplacements par atome (dpa) créés par l'implantation est calculée grâce à la formule suivante :

$$\text{nombre}_{\text{dpa}} = \frac{(V_B + V_C) \times \Phi \times M_{\text{B}_4\text{C}}}{x \times \rho \times N_A} \quad \text{Eq B.2}$$

Avec :

V_B et V_C : nombre de déplacements respectivement de bore et de carbone par unité de longueur et par ion déterminé par SRIM.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.economiedenergie.fr/les-emissions-de-co2-par-energie/>.
- [2] https://www.edf.fr/sites/groupe/files/2022-06/edfgroup_acv-4_synthese-etude_20220630.pdf.
- [3] <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres#:~:text=LE%20NUCL%C3%89AIRE%20EN%20FRANCE,sur%20l'ensemble%20du%20territoire>.
- [4] G.I. Forum ; www.gen-4.org. [Online]. Available: www.gen-4.org.
- [5] B. Bouquin, *Systèmes nucléaires du futur Génération IV*. 2007.
- [6] Joël Guidez, Jean-Guy NOKHAMZON, *Historique et bilan de fonctionnement des RNR-Na*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cea.fr/Documents/monographies/reacteurs-nucleaires-sodium-historique-bilan-fonctionnement.pdf>.
- [7] CEA and e-den, *Une monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire, "les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium, Le Moniteur*. 2014.
- [8] H. K. Clark and J. L. Koard, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, p. 2115, 1943.
- [9] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, et M. Chhowalla, *Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress, J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, n° 11, p. 3605-3628, nov. 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04865.x.
- [10] F. Thévenot, « Boron carbide—A comprehensive review », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 6, n° 4, p. 205-225, janv. 1990, doi: 10.1016/0955-2219(90)90048-K.
- [11] M. Bouchacourt et F. Thevenot, *The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase, J. Common Met.*, vol. 67, n° 2, p. 327-331, oct. 1979, doi: 10.1016/0022-5088(79)90007-9.
- [12] M. Bouchacourt, F. Thevenot, et J. Ruste, *Études sur le carbure de bore. Domaine d'existence de la phase carbure de bore, J. Common Met.*, vol. 59, n° 2, p. 139-152, juin 1978, doi: 10.1016/0022-5088(78)90126-1.
- [13] M. Beauvy, *Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases, J. Common Met.*, vol. 90, n° 2, p. 169-175, avr. 1983, doi: 10.1016/0022-5088(83)90067-X.

- [14] P. F. Rogl, J. Vřešťál, T. Tanaka, et S. Takenouchi, The B-rich side of the B–C phase diagram, *Calphad*, vol. 44, p. 3-9, mars 2014, doi: 10.1016/j.calphad.2013.07.016.
- [15] D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, G. Victor, et V. Motte, Evidence of amorphisation of B4C boron carbide under slow, heavy ion irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 365, p. 300-304, déc. 2015, doi: 10.1016/j.nimb.2015.07.054.
- [16] M. Bouchacourt et F. Thevenot, The properties and structure of the boron carbide phase, *J. Common Met.*, vol. 82, p. 227-235, nov. n1981, doi: 10.1016/0022-5088(81)90223-X.
- [17] M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, et R. Hoffmann, Structure and bonding in boron carbide: The invincibility of imperfections, *New J. Chem.*, vol. 31, n° 4, p. 473, 2007, doi: 10.1039/b618493f.
- [18] D. Gosset et B. Provot, Boron carbide as a potential inert matrix: an evaluation, *Prog. Nucl. Energy*, vol. 38, n° 3-4, p. 263-266, janv. 2001, doi: 10.1016/S0149-1970(00)00113-X.
- [19] D. Gosset et B. Provot, Boron carbide as a potential inert matrix: an evaluation, *Prog. Nucl. Energy*, vol. 38, n° 3-4, p. 263-266, janv. 2001, doi: 10.1016/S0149-1970(00)00113-X.
- [20] D. Gosset et P. Herter, Matériaux absorbants neutroniques pour le pilotage des réacteurs, *Tech. Ing. Matér. Pour Nucl.*, vol. base documentaire : TIB203DUO., n° ref. article : bn3720, 2007, [En ligne]. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-pour-le-nucleaire-42203210/materiaux-absorbants-neutroniques-pour-le-pilotage-des-reacteurs-bn3720/>.
- [21] H. O. Pierson, Characteristics and Properties of Silicon Carbide and Boron Carbide, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Elsevier, 1996, p. 137-155. Consulté le: 28 septembre 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978081551392650009X>.
- [22] Vianney Motte, Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B4C, THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON, 2017.

- [23] F. Thévenot & M. Bouchacourt, Le carbure de bore: matériau industriel performant, 1^{ère} partie: le point des connaissances physico-chimiques. 1979.
- [24] Y. You, K. Yoshida, et T. Yano, First-principles investigation of neutron-irradiation-induced point defects in B_4C , a neutron absorber for sodium-cooled fast nuclear reactors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, n° 5, p. 55801, mai 2018, doi: 10.7567/JJAP.57.055801.
- [25] J. Lagrenaudie, Étude des propriétés du bore, *J. Phys. Radium*, vol. 14, n° 1, p. 14-18, 1953, doi: 10.1051/jphysrad:0195300140101400.
- [26] H. Werheit, on excitons and other gap states in boron carbide, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, n° 47, p. 10655-10662, nov. 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/47/011.
- [27] D. R. Armstrong, J. Bolland, P. G. Perkins, G. Will, et A. Kirfel, The nature of the chemical bonding in boron carbide. IV. Electronic band structure of boron carbide, $B_{13}C_2$, and three models of the structure $B_{12}C_3$, *Acta Crystallogr. B*, vol. 39, n° 3, p. 324-329, juin 1983, doi: 10.1107/S0108768183002487.
- [28] G. Roma, K. Gillet, A. Jay, N. Vast, et G. Gutierrez, Understanding first-order Raman spectra of boron carbides across the homogeneity range, *Phys. Rev. Mater.*, vol. 5, n° 6, juin 2021, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.063601.
- [29] P. Yvon, Structural materials for generation IV nuclear reactors. 2017. Consulté le: 16 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1158746>.
- [30] Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), Proceedings of an International Conference Held in Paris, France, 4–7 March 2013.
- [31] ENDF database. [Online]. Available: www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm.
- [32] G. W. Hollenberg, J. L. Jackson, et J. A. Basmajian, In-Reactor Measurement of Neutron Absorber Performance, *Nucl. Technol.*, vol. 49, n° 1, p. 92-101, juin 1980, doi: 10.13182/NT80-A32510.
- [33] T. Stoto, N. Housseau, L. Zuppiroli, et B. Kryger, Swelling and microcracking of boron carbide subjected to fast neutron irradiations, *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 7, p. 3198-3206, oct. 1990, doi: 10.1063/1.346370.

- [34] A. Jostsons, C. K. H. DuBose, G. Copeland, et J. O. Stiegler, Defect structure of neutron irradiated boron carbide, *J. Nucl. Mater.*, vol. 49, n° 2, p. 136-150, déc. 1973, doi: 10.1016/0022-3115(73)90003-2.
- [35] T. Maruyama, S. Onose, T. Kaito, et H. Horiuchi, Effect of Fast Neutron Irradiation on the Properties of Boron Carbide Pellet, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 10, p. 1006-1014, oct. 1997, doi: 10.1080/18811248.1997.9733777.
- [36] D. Gosset, Conductivité thermique du carbure de bore irradié : analyse de la bibliographie et des données CEA. note technique CEA/DEN 3207. 2011.
- [37] M. N. Bussac et L. Zuppiroli, Stress-induced diffusion of point defects to lenticular bubbles: Self-consistent calculations of the sink strengths, *Philos. Mag. A*, vol. 60, n° 1, p. 83-105, juill. 1989, doi: 10.1080/01418618908221180.
- [38] L. Zuppiroli et D. Lesueur, Modelling the swelling and microcracking of boron carbide under neutron irradiation, *Philos. Mag. A*, vol. 60, n° 5, p. 539-551, nov. 1989, doi: 10.1080/01418618908213877.
- [39] T. Maruyama, S. Onose, T. Kaito, et H. Horiuchi, Effect of Fast Neutron Irradiation on the Properties of Boron Carbide Pellet, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 10, p. 1006-1014, oct. 1997, doi: 10.1080/18811248.1997.9733777.
- [40] D. Gosset, B. Kryger, J.-P. Bonal, C. Verdeau, et K. Froment, Evolution of thermo-physical properties and annealing of fast neutron irradiated boron carbide, *J. Nucl. Mater.*, vol. 500, p. 166-175, mars 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.027.
- [41] M. Carrard, D. Emin, et L. Zuppiroli, Defect clustering and self-healing of electron-irradiated boron-rich solids, *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 17, p. 11270-11274, mai 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.11270.
- [42] D. Simeone, O. Hablot, V. Micalet, P. Bellon, et Y. Serruys, Contribution of recoil atoms to irradiation damage in absorber materials, *J. Nucl. Mater.*, vol. 246, n° 2-3, p. 206-214, août 1997, doi: 10.1016/S0022-3115(97)00092-5.
- [43] G. W. Hollenberg et W. V. Cummings, effect of fast neutron irradiation on the structure of boron carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, n° 11-12, p. 520-525, nov. 1977, doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb14097.x.

- [44] A. Jostsons, C. K. H. DuBose, G. Copeland, et J. O. Stiegler, Defect structure of neutron irradiated boron carbide, *J. Nucl. Mater.*, vol. 49, n° 2, p. 136-150, déc. 1973, doi: 10.1016/0022-3115(73)90003-2.
- [45] G. W. Hollenberg, B. Mastel, et J. A. Basmajian, Effect of Irradiation Temperature on the Growth of Helium Bubbles in Boron Carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, n° 7-8, p. 376-380, juill. 1980, doi: 10.1111/j.1151-2916.1980.tb10195.x.
- [46] V. P. Tarasikov, Electron-microscopic investigation of boron carbide irradiated in a fast reactor, *At. Energy*, vol. 106, n° 3, p. 220-224, mars 2009, doi: 10.1007/s10512-009-9155-9.
- [47] Vianney Motte, Comportement de l'hélium implanté dans le carbure de bore B₄C, Thèse de l'université de Lyon, 2017.
- [48] V. Motte, D. Gosset, G. Gutierrez, S. Doriot, et N. Moncoffre, Helium cluster nucleation and growth in implanted B₄C boron carbide, *J. Nucl. Mater.*, vol. 514, p. 334-347, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.12.012.
- [49] C.C. Miles, S. Wexler and E.R. Ebersole. ANL-8107 (1974).
- [50] E. Gidakos, Verhalten von Tritium in B₄C-Absorbermaterial, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 56, n° 12, p. 948-949, 1984, doi: 10.1002/cite.330561222.
- [51] A. Suhaimi, R. Wölfle, S. M. Qaim, et G. Stöcklin, Measurement of ¹⁰B (n,t) 2α Reaction Gross Section in the Energy Range of 2.5 to 10.6 MeV: Diffusion of Tritium in Boron Carbide, *radiat. Phys. Chem.*, vol. 40, n° 3, p. 113-118, nov. 1986, doi: 10.1524/ract.1986.40.3.113.
- [52] T. Donomae et M. Itoh, Retention and Release of Tritium in B₄C Irradiated as Control Rod of Fast Breeder Reactor, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 5, p. 826-833, mai 2011, doi: 10.1080/18811248.2011.9711765.
- [53] K. Schnarr et H. Münzel, Release of tritium from boron carbide irradiated with reactor neutrons, *J. Nucl. Mater.*, vol. 170, n° 3, p. 253-260, mars 1990, doi: 10.1016/0022-3115(90)90296-Y.
- [54] K. Schnarr et H. Münzel, Release of tritium from boron carbide, *J Chem Soc Faraday Trans*, vol. 86, n° 4, p. 651-656, 1990, doi: 10.1039/FT9908600651.
- [55] T.S. Elleman, L.R. Zumwalt, K. Verghese, Proc. 3rd Top. Meeting on Tech. Controlled Nuc. Fus. vol. 2 , Santa Fe, NM, CONF-780508, 1978, p. 763.

- [56] A. Suhaimi, R. Wölfle, S. M. Qaim, et G. Stöcklin, Measurement of $^{10}\text{B}(n,t)^2\alpha$ Reaction Gross Section in the Energy Range of 2.5 to 10.6 MeV: Diffusion of Tritium in Boron Carbide, *Radiochim. Acta*, vol. 40, n° 3, janv. 1986, doi: 10.1524/ract.1986.40.3.113.
- [57] C. M. Braganza, Desorption spectrometric results of the adsorption of deuterium on pyrocarbon, silicon and boron carbide surfaces, *Vacuum*, vol. 29, n° 2, p. 73-77, janv. 1979, doi: 10.1016/S0042-207X(79)80337-1.
- [58] D. Simeone, Contribution à l'étude de l'évolution du carbure de bore sous irradiation neutronique, Thèse de l'université de Clermont Ferrand, 1998.
- [59] X. Deschanel, D. Simeone, et J. P. Bonal, Determination of the lithium diffusion coefficient in irradiated boron carbide pellets, *J. Nucl. Mater.*, vol. 265, n° 3, p. 321-324, mars 1999, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00887-3.
- [60] P. D. Kervalishvili et S. S. Shavelashvili, Effect of lithium on hot-pressed boron-carbide parts, *Sov. At. Energy*, vol. 57, n° 1, p. 489-491, juill. 1984, doi: 10.1007/BF01135831.
- [61] A. Strasser, W. Yario, EPRI report NP 1974 (1981).
- [62] Brocklehurst, J.E.; Kelly, B.T.; Gilchrist, K.E.; Mottershead, D.; Walker, D.E.Y.; Preston, S.D, The performance of boron carbide control rod pins in the Prototype Fast Reactor, *Nucl. Energy* 1984.
- [63] Hollenberg, G.W., Conference: 79. annual meeting of American Ceramic Society, Chicago, Illinois, United States of America (USA) "Tritium release from fast neutron irradiated boron carbide". 3 avril 1977.
- [64] M. M. OAKDEN, B. MUNRO, J. E. BROCKLEHURST, et B. T. KELLY, Fast reactor core and fuel structural behaviour; UK studies of the performance of boron carbide control rod pins for the fast reactor. 1990.
- [65] D. R. Secrist, Compound Formation in the Systems Lithium-Carbon and Lithium-Boron , *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, n° 10, p. 520-523, oct. 1967, doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb14985.x.
- [66] V. Milashius, V. Pavlyuk, G. Dmytriv, et H. Ehrenberg, Phase equilibria and crystal structure relationships in the ternary Li–B–C system, *Inorg. Chem. Front.*, vol. 5, n° 4, p. 853-863, 2018, doi: 10.1039/C7QI00787F.
- [67] K. Hojou, S. Furuno, K. N. Kushita, H. Otsu, Y. Furuya, et 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, n° 1-4, p. 382-388, août 1996, doi: 10.1016/0168-583X(96)00075-4.
- [68] W. Weber, W. Jiang, et S. Thevuthasan, Accumulation, dynamic annealing and thermal recovery of ion-beam-induced disorder in silicon carbide », Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., vol. 175-177, p. 26-30, avr. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(00)00542-5.
- [69] M. K. Linnarsson, M. S. Janson, S. Karlsson, A. Schöner, N. Nordell, et B. G. Svensson, Diffusion of light elements in 4H- and 6H-SiC, Mater. Sci. Eng. B, vol. 61-62, p. 275-280, juill. 1999, doi: 10.1016/S0921-5107(98)00517-0.
- [70] G. Victor, Etude des modifications structurales induites dans le carbure de bore B₄C par irradiation aux ions dans différents domaines d'énergie, Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [71] Didier Bernache, Jean-Pierre Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques, ref. AF6620 v1, Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [72] C. Estournes, Mise en forme de matériaux par frittage flash. Techniques de l'Ingénieur, 2006.
- [73] Lena Roumiguier, Frittage par Spark Plasma Sintering de céramiques de carbure de bore : modélisation numérique du procédé et optimisation des nano microstructures pour l'amélioration des performances des absorbants en réacteurs à neutrons rapides, Université de Limoges, 2019.
- [74] R. Belon, G. Antou, N. Pradeilles, A. Maître, et D. Gosset, Mechanical behaviour at high temperature of spark plasma sintered boron carbide ceramics, Ceram. Int., vol. 43, n° 8, p. 6631-6635, juin 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.053.
- [75] J. F. Ziegler, SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter - www.srim.org.
- [76] L. Zuppiroli, R. Kormann, and D. Lesueur, Etude fondamentale du carbure de bore industriel, CEA-R-5237.
- [77] R. G. Wilson, SIMS quantification in Si, GaAs, and diamond-an update, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. vol. 143, p. 43-49, mai 1995, doi: 10.1016/0168-1176(94)04136-U.
- [78] E. Lancelot et J.-P. Yim, Analyse non destructive de stupéfiants par spectroscopie Raman, Innov. Technol., mai 2012, doi: 10.51257/a-v1-p148.

- [79] K. Persson et al., Lithium Diffusion in Graphitic Carbon, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 8, p. 1176-1180, avr. 2010, doi: 10.1021/jz100188d.
- [80] V. Motte, D. Gosset, T. Sauvage, H. Lecoq, et N. Moncoffre, Helium apparent diffusion coefficient and trapping mechanisms in implanted B4C boron carbide, *J. Nucl. Mater.*, vol. 517, p. 165-174, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.02.012.
- [81] Y. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini, et W. Gust, Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments , *Int. Mater. Rev.*, vol. 42, n° 4, p. 155-178, janv. 1997, doi: 10.1179/imr.1997.42.4.155.
- [82] A. Atkinson et C. Monty, Grain Boundary Diffusion in Ceramics, in *Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials*, L.-C. Dufour, C. Monty, et G. Petot-Ervas, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, p. 273-284. Consulté le: 20 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-1035-5_15.
- [83] Bogdan-Adrian CHETROIU, Corrosion sous contrainte de l'Alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome, École nationale supérieure des mines de Paris, 2015.
- [84] A. D. L. Claire, The analysis of grain boundary diffusion measurements, *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 14, n° 6, p. 351-356, juin 1963, doi: 10.1088/0508-3443/14/6/317.
- [85] D. Gosset, S. Miro, S. Doriot, et N. Moncoffre, Amorphisation of boron carbide under slow heavy ion irradiation, *J. Nucl. Mater.*, vol. 476, p. 198-204, août 2016, doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.04.030.

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure I. 1 : Vision du début des années 2000 du développement des différentes générations de réacteurs nucléaires dans le monde 17
- Figure I. 2 : La trilogie française des RNR-Na : (a) RAPSODIE (1967 – 1983), (b) Phénix (1973 – 2009), (c) SUPERPHENIX (1985 – 1997)..... 20
- Figure I. 3 : Schéma de principe d'un RNR–Na..... 21
- Figure I. 4 : Structure cristalline de carbure de bore. En rouge : la maille rhomboédrique, et en bleu : la maille hexagonale..... 23
- Figure I. 5 : Diagramme de phase bore – carbone 25
- Figure I. 6 : Conductivité thermique de carbure de bore en fonction de la température et de sa densité relative 26
- Figure I. 7 : Spectre Raman expérimental de B₄C comparé au spectre Raman théorique. Le spectre expérimental provient d'un échantillon de B₄C à petits grains analysé avec un laser incident de longueur d'onde de 633 nm..... 28
- Figure I. 8 : Spectre Raman théorique de B₄C. La ligne de couleur indique le caractère chaîne/icosaèdre de chaque bande 29
- Figure I. 9 : Section efficace d'absorption neutronique du ¹⁰B d'après ENDF (Evaluated Nuclear Data File) 31
- Figure I. 10 : Conductivité thermique du carbure de bore irradié dans le réacteur JOYO en fonction du burnup de ¹⁰B. (Burnup : fraction de combustible nucléaire consommée dans un réacteur pour produire de l'énergie). 32
- Figure I. 11 : Restauration de la conductivité thermique du B₄C irradié dans le réacteur Phénix en fonction de la température et des recuits de 30 minutes à températures croissantes. Durée 70 jepp (jours équivalents à pleine puissance), densité de captures 25×10²⁰/cm³..... 33
- Figure I. 12 : Sections efficaces de déplacement dans le carbure de bore en fonction de l'énergie des neutrons..... 34
- Figure I. 13 : Micrographie MET de B₄C irradié en réacteur rapide, densité de capture : 6,3×10²⁰ captures/cm³ à 800 °C (la direction (111) donnée correspond au grain de droite).. 35

Figure I. 14: Micrographie MET de B ₄ C implanté en hélium à 500 keV 8×10^{15} at/cm ² à température ambiante puis recuit 1100 °C pendant 1 h. La zone implantée est délimitée par deux traits oranges, les joints de grains sont délimités par des traits verts, les bandes délimitées par les traits rouges contiennent peu de bulles.....	36
Figure I. 15 : Quantité de tritium retenue dans des échantillons de B ₄ C irradiés dans le réacteur JOYO en fonction de la fluence neutronique rapide. C01, C02, C03 et C04 correspondent à des pastilles provenant de différentes barres absorbantes.....	38
Figure I. 16 : Quantité du tritium libéré lors d'une rampe de température à partir d'un échantillon de carbure de bore irradié dans le réacteur FRJ-II.....	39
Figure I. 17 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du lithium dans le carbure de bore irradié	41
Figure I. 18 : Evolution du coefficient de diffusion (D) du lithium dans le B ₄ C en fonction de la température	42
Figure I. 19 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du lithium dans le carbure de bore pour les deux études.....	44
Figure I. 20 : Etude de la concentration en lithium dans des pastilles de B ₄ C irradié en RNR en fonction de la densité de captures et de la température d'irradiation. Ligne : rétention totale.	45
Figure I. 21 : Etude des quantités d'hélium et de lithium retenues dans les barres de commande (B ₄ C) irradiées en RNR en fonction de la densité de capture neutronique. Ligne : rétention totale.	45
Figure I. 22 : Rétention de lithium dans les échantillons de carbure de bore dans les barres expérimentales BCM-2 (la température varie de 565 à 900 °C avec un burnup jusqu'à 70×10^{20} captures/cm ³) et BMV-2 (la température varie de 760 et 982 °C avec un burnup jusqu'à 63×10^{20} captures/cm ³). Ligne : rétention totale.	46
Figure I. 23 : Rétention d'hélium, lithium et tritium dans le carbure de bore en fonction de la combustion.....	47
Figure I. 24 : Diagramme ternaire du système Li–B–C à 400 °C, la limite de solubilité	48
Figure I. 25 : Sites interstitiels du lithium (boules vertes) illustrés dans une cellule rhomboédrique de B ₄ C.....	49
Figure I. 26 : Mesures SIMS de la concentration du lithium en fonction de la profondeur pour les échantillons de type p 6H–SiC. Cinq échantillons sont analysés, un tel qu'implanté et quatre recuits à 600 °C pendant 0,25, 1, 4 et 16 h, respectivement	52
Figure I. 27 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion du lithium en fonction de la température (les barres d'erreur indiquent une précision relative de 25 %).....	52

Chapitre 2

Figure II. 28 : Description de la démarche expérimentale de l'étude sur le comportement du Li dans le B ₄ C.	60
Figure II. 29 : Schéma du dispositif SPS.	62
Figure II. 30 : Schéma de découpe de pastille de B ₄ C.	63
Figure II. 31 : Profil d'implantation du lithium, 170 keV dans du B ₄ C calculé par SRIM et courbes des dpa associés pour une fluence d'implantation de 1×10^{14} at/cm ²	65
Figure II. 32 : Profils de concentration du Li : 170 keV, 1×10^{14} at/cm ² ; et Au : 10 MeV, 1×10^{14} at/cm ² en fonction de la profondeur dans B ₄ C calculé avec le logiciel SRIM en mode «full cascade».	67
Figure II. 33 : Représentation schématique du four utilisé pour réaliser les différents recuits.	68
Figure II. 34 : Schéma de principe du TOF-SIMS. Les flèches marron et violet représentent les faisceaux d'ions primaires. Les point bleu, orange et vert représentent respectivement les atomes de lithium, bore et du carbone abrasés.	69
Figure II. 35 : Chronogrammes des espèces ⁷ Li ⁺ , ¹⁰ B ⁺ et ¹² C dans un échantillon de B ₄ C implanté en Li à 1×10^{14} at/cm ²	70
Figure II. 36 : Cartographie en 2D d'un échantillon de B ₄ C implanté en Li.	71
Figure II. 37 : Profil moyen d'un cratère d'un échantillon de B ₄ C.	71
Figure II. 38 : Comparaison du profil de concentration du Li dans B ₄ C calculé par SRIM avec les profils de concentration du Li obtenu sur un échantillon TQ implanté à 1×10^{14} at/cm ²	74
Figure II. 39 : Profils de concentration du lithium obtenus en 2020 et 2021 sur un même échantillon de B ₄ C implanté en Li à une énergie de 170 keV et avec une fluence de 1×10^{14} at/cm ²	75
Figure II. 40 : Profils de concentration du lithium obtenus en 2020 et 2021 sur un même échantillon de B ₄ C implanté en Li à une énergie de 170 keV et avec une fluence de 1×10^{14} at/cm ² après normalisation.	76
Figure II. 41 : Profil de concentration de référence TQ à 1×10^{14} at/cm ² et l'ajustement par une gaussienne.	77
Figure II. 42 : Diagramme présentant les diffusions : Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes.	79

Figure II. 43 : Cartographie Raman de B₄C vierge, poudre ERM (gros grains) obtenue en fonction de l'intensité de la bande 480 cm⁻¹, à l'aide du laser vert (532 nm), pas : 3 μm, puissance du laser : 10 % de la puissance nominale et le temps d'acquisition par spectre : 10 seconds..... 81

Figure II. 44 : Spectres Raman de deux grains d'un échantillon de B₄C vierge obtenus avec le laser vert (532 nm). 81

Figure II. 45 : Image MET d'une lame obtenue au FIB d'un échantillon de B₄C implanté en Li à 1×10¹⁶ at/cm². 82

Chapitre 3

Figure III. 46 : Profils de concentration du Li implanté dans B₄C à 1×10¹⁴ at/cm² et 1×10¹⁶ at/cm² après recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h..... 89

Figure III. 47 : Profils de concentration du Li implanté dans B₄C à 1×10¹⁴ at/cm² et 1×10¹⁶ at/cm² après recuit à 600 °C pendant 1 h et 3 h. 91

Figure III. 48 : Profils de concentration du Li implanté dans B₄C à 1×10¹⁴ at/cm² et 1×10¹⁶ at/cm² après recuit à 700 °C pendant 30 min. Les creux indiqués par les flèches sont clairement à des profondeurs différentes. 93

Figure III. 49 : Profils de concentration du Li implanté dans B₄C à 1×10¹⁴ at/cm² et 1×10¹⁶ at/cm² après recuit à 800 °C pendant 1h40..... 95

Figure III. 50 : Evolution des profils de concentration du Li dans B₄C. (a) : à faible fluence 1×10¹⁴ at/cm². (b) : à forte fluence 1×10¹⁶ at/cm². Les recuits sont effectués entre 500 et 800 °C de 1h40 à 16 h. En bleuté la région I qui sera discutée au chapitre suivant. 97

Figure III. 51 : Schémas des phénomènes de : (a) diffusion, (b) transport et (c) disparition. En noir avant, et en orange après le phénomène physique. 99

Figure III. 52 : Exemples d'ajustement des courbes expérimentales des échantillons implantés en Li à faible fluence 1×10¹⁴ at/cm² recuits de 500 à 800 °C..... 101

Figure III. 53 : Exemples d'ajustement des courbes expérimentales des échantillons implantés en Li à forte fluence 1×10¹⁶ at/cm² recuits de 500 à 800 °C..... 102

Figure III. 54 : Diagramme d'Arrhenius de la diffusion thermique du lithium dans le B₄C.... 105

Figure III. 55 : Profils de concentration du Li implanté à 1×10¹⁴ et 1×10¹⁶ at/cm² après recuits de 500 à 800 °C entre 0,5 et 16 h. Les profils à 1×10¹⁴ at/cm² ont été multipliés par 100 pour plus de lisibilité. Les zones des profils vers la profondeur du matériau sont entourées en rouge. 107

Figure III. 56 : Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du lithium dans le B ₄ C pour les trois études de la littérature, comparés à notre étude.	108
Figure III. 57 : Profils de concentration du Li implanté dans B ₄ C à petits grains (poudre HD20), puis recuit à 700 °C pendant 30min. (a) : implantation à faible fluence 1×10 ¹⁴ at/cm ² ; (b) : implantation à forte fluence 1×10 ¹⁶ at/cm ²	112
Figure III. 58 : Courbe en noire : profil du lithium obtenu sur un échantillon à petits grains (poudre HD20) après recuit à 700 °C pendant 30 min. Courbe en rouge : distribution des joints de grains autour de la zone implantée déduite de la distribution log-normale de taille de grains de la poudre HD20.....	113
Figure III. 59 : Régimes de diffusion dans le cas d'un matériau polycristallin	114
Figure III. 60 : Ajustement de la composante étroite du profil de concentration du Li, poudre HD20, implanté à faible fluence 1×10 ¹⁴ at/cm ² , puis recuit à 700 °C pendant 30 min.	115
Figure III. 61 : Profil de diffusion pour le régime B	116
Figure III. 62 : En bleu : profil de concentration ln (C) en fonction de profondeur ^{6/5} . En rouge discontinue : régression linéaire sur la partie au-delà de 1500 nm.....	117
Figure III. 63 : En bleu : profil de concentration ln (C) en fonction de profondeur ^{6/5} . En rouge discontinue : ajustement linéaire par le modèle Le Claire.....	118
Figure III. 64 : Comparaison des Spectres Raman obtenus sur des échantillons de B ₄ C vierges à petits grains (poudre HD20) et à gros grains (poudre ERM)	119
Figure III. 65 : Profils d'hélium obtenus par NRA de B ₄ C implanté en He à 1200 keV et à température ambiante. Courbe bleue : profil après recuit 800 °C 1 h dans du B ₄ C poudre ERM (gros grains). Courbe orange : profil après recuit 800 °C 1 h dans du B ₄ C poudre HD20 (petits grains). Courbe verte : distribution de joints de grains autour de la zone implantée	120
Figure III. 66 : Micrographie MET de B ₄ C poudre HD20 implanté en He à 500 keV à température ambiante puis recuit à 700 °C pendant 1 h superposée à un profil d'hélium obtenu par NRA de B ₄ C poudre HD20 implanté en He à 1200 keV à température ambiante. En noir : profil recuit à 800 °C pendant 1 h. En bleu, fraction piégée du recuit à 800 °C pendant 1 h. En vert : fraction mobile du recuit à 800 °C pendant 1 h	121

Chapitre 4

Figure IV. 67 : Profils de concentration du Li dans B ₄ C. (a) : après implantation à faible fluence 1×10 ¹⁴ at/cm ² et (b) : après implantation à forte fluence 1×10 ¹⁶ at/cm ² , puis recuits entre 500 à 800 °C de 30 min à 16 h. En bleuté la région II analysée au chapitre précédent	129
---	-----

Figure IV. 68 : Décomposition en deux contributions du profil après recuit à 700°C, 30 min (en noir) : en vert, la fraction piégée et en rouge discontinu, la fraction diffusant.	130
Figure IV. 69 : Cartographie Raman d'un échantillon de B ₄ C vierge provenant d'une poudre ERM gros grains, déterminée en fonction du rapport d'intensité des raies à 480 cm ⁻¹ et 1086 cm ⁻¹ et spectres Raman du même échantillon pour différents grains.	131
Figure IV. 70 : Cartographie Raman de B ₄ C, poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à 1×10 ¹⁴ at/cm ² , déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086 et spectres Raman du même échantillon pour différents grains.	132
Figure IV. 71 : Cartographie Raman de B ₄ C, poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à une forte fluence de 1×10 ¹⁶ at/cm ² , déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086 et spectres Raman du même échantillon sur différents grains.	133
Figure IV. 72 : Cartographies Raman de B ₄ C, poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à une fluence de 1×10 ¹⁶ at/cm ² , puis recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h. Cette cartographie a été déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086.	134
Figure IV. 73 : Cartographies Raman de B ₄ C, poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à une fluence de 1×10 ¹⁶ at/cm ² , puis recuit à 500 °C pendant 4 h et 16 h. Cette cartographie a été déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086.	135
Figure IV. 74 : Cartographie Raman de B ₄ C, poudre ERM gros grains, implanté en Li à 170 keV et à forte fluence de 1×10 ¹⁶ at/cm ² , puis recuit à 700 °C pendant 30 min. Cette cartographie a été déterminée en fonction du rapport d'intensité 480/1086.	136
Figure IV. 75 : Evolution des spectres Raman en fonction de la température de recuit. Les flèches bleues correspondant respectivement aux bandes 480, 531 et 1086 cm ⁻¹	136
Figure IV. 76 : Micrographies MET de B ₄ C implanté en Li à 170 keV, température ambiante et à une fluence de 1×10 ¹⁶ at/cm ² . A gauche : échantillon tel qu'implanté, à droite : échantillon après recuit à 600 °C pendant 3 h. La zone de 600 nm repérée en rouge correspond à l'épaisseur implantée et endommagée.	137
Figure IV. 77 : Evolution de la fraction relâchée normalisée pour une durée de recuit de 1 h en fonction de la température.....	139
Figure IV. 78 : Evolution des spectres Raman de B ₄ C irradié avec des ions or de 4 MeV à température ambiante en fonction de la fluence.....	141
Figure IV. 79 : Profils de concentration du Li après irradiation 10 MeV à température ambiante du B ₄ C implanté en Li à 1×10 ¹⁴ at/cm ²	142
Figure IV. 80 : Profils de concentration Li de 170 keV implanté à 1×10 ¹⁴ at/cm ² . En noir : tel qu'implanté, en orange : après une post irradiation en or de 10 MeV à 1×10 ¹⁴ at/cm ² puis recuit à 600 °C pendant 1 h. En bleu : implanté en Li seul et recuit à 600 °C pendant 1 h. ..	143

Figure IV. 81 : Ajustement du profil de concentration du Li implanté dans B₄C à une énergie de 170 keV et à une fluence 1×10^{14} at/cm², ayant subi une post-irradiation avec les ions Au à une fluence de 1×10^{14} at/cm², puis recuit à 600 °C pendant 1 h..... 144

Figure IV. 82 : Profils de concentration de Li implanté à 1×10^{14} at/cm². En noir : tel qu'implanté, en orange : après une post irradiation avec des ions or de 10 MeV à 1×10^{15} at/cm², recuit à 600 °C pendant 1 h, et en bleu : après recuit à 600 °C pendant 1 h..... 145

Figure IV. 83 : Spectres Raman d'échantillons de B₄C irradiés avec des ions Au de 10 MeV à deux fluences différentes 1×10^{14} at/cm² et 1×10^{15} at/cm² comparés au spectre d'un échantillon vierge. Les valeurs de dpa indiquées sont celles calculées par SRIM dans la zone d'implantation du Li. 146

Figure IV. 84 : Spectres Raman de B₄C irradié par des ions Au de 10 MeV, à gauche : à faible fluence : 1×10^{14} at/cm², à droite : à forte fluence : 1×10^{15} at/cm². Puis recuits à 600 °C pendant 1 h. 147

Figure IV. 85 : Spectres Raman de B₄C irradié par des ions Au de 10 MeV, puis recuit à 600 °C pendant 1 h. (a) irradiation à faible fluence : 1×10^{14} at/cm², (b) irradiation à forte fluence : 1×10^{15} at/cm²149

Figure IV. 86 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande 1086 cm⁻¹ en fonction du niveau du dommage dpa..... 150

Annexe A

Figure A. 87 : Présentation de la plateforme SCALP. 156

Figure A. 88 : Schéma de l'installation JANNUS Saclay. 157

Annexe B

Figure B. 89 : Simulation SRIM d'une implantation du Li dans B₄C à une énergie de 170 keV. (a) : Cascade de déplacement des atomes de Li implantés. (b) : Profil d'implantation. 160

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1 : Valeurs des paramètres de maille du B ₄ C en repère rhomboédrique et hexagonal	24
Tableau I. 2 : Valeurs des constantes de diffusion du lithium dans le carbure de bore irradié pour les deux régimes	42
Tableau I. 3 : Résultats de l'étude de la diffusion obtenus par.....	43
Tableau I. 4 : Energies de formation des défauts interstitiels du lithium.....	50
Tableau I. 5 : Énergies de migration du lithium	50

Chapitre 2

Tableau II. 6 : Comparaison de la granulométrie, ratio B/C et de la pureté des deux poudres utilisées	61
Tableau II. 7 : Caractéristiques et conditions de frittage SPS des échantillons de cette étude.	63
Tableau II. 8 : Gamme de polissage des disques de carbure de bore.....	64
Tableau II. 9 : Paramètres des implantations du lithium dans B ₄ C.....	66

Chapitre 3

Tableau III. 10 : Caractéristiques des demi-gaussiennes ajustant les profils de Li recuits de 500 à 800 °C.....	103
Tableau III. 11 : Valeurs des coefficients de diffusion du lithium implanté à 1×10^{14} at/cm ² et à 1×10^{16} at/cm ² dans des échantillons B ₄ C recuits de 500 à 800 °C et de 0,5 à 16 h.....	104
Tableau III. 12 : Paramètres de la diffusion thermique du Li dans B ₄ C.....	106
Tableau III. 13 : Energies d'activation issues de la littérature et comparées à nos résultats.....	108
Tableau III. 14 : Coefficients de diffusion apparents du Li dans B ₄ C à petits grains (poudre HD20) calculés par le modèle de Le Claire dans le volume et les joints de grains.....	119

Chapitre 4

Tableau IV. 15 : Part de la fraction de Li piégée dans la zone d'implantation pour une fluence implantée de 1×10^{16} at/cm² après différents traitements thermiques..... 130

Annexe A

Tableau A. 16 : Caractéristiques des accélérateurs de JANNUS Saclay. 158