



HAL
open science

Etude du procédé de CVD en lit fluidisé en vue de revêtir des particules denses pour applications nucléaires

Florence Vanni

► To cite this version:

Florence Vanni. Etude du procédé de CVD en lit fluidisé en vue de revêtir des particules denses pour applications nucléaires. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0091 . tel-04236960

HAL Id: tel-04236960

<https://theses.hal.science/tel-04236960v1>

Submitted on 11 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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme FLORENCE VANNI

le lundi 21 septembre 2015

Titre :

ETUDE DU PROCÉDE DE CVD EN LIT FLUIDISE EN VUE DE REVETIR
DES PARTICULES DENSES POUR APPLICATIONS NUCLEAIRES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME BRIGITTE CAUSSAT

Rapporteurs :

M. ALAIN DOLLET, CNRS

M. KHASHAYAR SALEH, UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

Membre(s) du jury :

M. OLIVIER TOUGAIT, UNIVERSITE LILLE 1, Président

M. BERTRAND STEPNIK, SOCIETE AREVA, Membre

Mme BRIGITTE CAUSSAT, INP TOULOUSE, Membre

Mme CARINE ABLITZER, CEA CADARACHE, Membre

M. MERYL BROTHIER, CEA CADARACHE, Membre

Remerciements

Ce manuscrit témoigne de trois ans de doctorat qui s'achèvent, trois années que je n'ai pas vu passer tant l'expérience aura été enrichissante. Je vais donc remercier toutes ces personnes sans qui ces travaux n'auraient pas pu être ce qu'ils sont et qui ont contribué, de près ou de loin, au cheminement agréable de ce projet.

C'est dans le cadre du projet CoRJH que cette thèse a vu le jour, résultat d'une collaboration entre le LCU du CEA de Cadarache et le LGC de l'INP-ENSIACET de Toulouse. Elle est le fruit du travail de beaucoup de personnes que je me dois de remercier, je vais donc commencer par le commencement : je souhaite ainsi remercier Philippe Brossard, Caroline Verdeau, Responsable de Département et Responsable de Service pour m'avoir permis d'intégrer ce grand département. Je remercie M. Bravo et M. Lemoine, chefs de projet, ainsi que Marie-Christine Anselmet et François Charollais pour le suivi et le soutien qu'ils ont apporté à cette thèse. Du côté du LGC de Toulouse, je remercie Mme Biscans et Mr Joulia, directrice et directeur adjoint du LGC, pour m'avoir permis d'intégrer leur laboratoire durant toute une année.

Je remercie mille fois Méryl Brothier, anciennement responsable du LCU, Brigitte Causat, ma directrice de thèse du côté du LGC et Carine Ablitzer, mon encadrante de thèse CEA, pour m'avoir donné cette chance, de m'avoir accueilli dans vos laboratoires, de tout votre soutien, votre suivi, votre persévérance et vos conseils. Vous avez été des piliers, des exemples, et quelle chance d'avoir pu travailler avec vous ! Vous trois dont les compétences se complètent et rivalisent d'idées nouvelles, vous trois qui m'avez portée jusqu'ici, et quel sommet ! Un très très grand merci encore!

Je dévoue un très grand merci à l'équipe technique du LGC, Marie-Line de Solan pour les heures passées devant le MEB, et surtout Michel Molinier et Etienne Prevot, deux techniciens aux mains d'or, pour lesquels la construction d'un réacteur se réalise en moins de deux, et pour qui rien n'est impossible ! Michel, tu m'as été d'une très grande aide plus d'une fois, alors merci encore !

Un très très grand merci à l'équipe CVD du LCU, à Franck Marion et Dominique Moulinier, je renomme par la même occasion Carine. Je mets un point d'honneur à saluer votre courage et votre ténacité car il faut se l'avouer, les dieux de la CVD n'ont pas toujours été avec nous ! Cette patience et cette rigueur qui vous caractérisent nous ont permis d'avancer, vous avez été d'une aide incroyable, alors un très grand merci pour vous !

Un grand merci à l'équipe technique du LCU, merci à Noelle Arnaud, ainsi qu'à Nicolas Tarisien et Helene Rouquette qui ont rivalisé de patience pour observer mes couches au MEB, pour toutes ces analyses DRX et autres (et tant d'autres !). Je remercie Joseph Sanchez pour tous ces polissages et je remercie énormément Xavière Iltis qui a su porter un œil critique sur les résultats des caractérisations mais aussi pour m'avoir éclairé tout au long de cette thèse !

Je remercie de façon générale tout ceux avec qui j'ai passé ces trois années, que ce soit à Toulouse ou à Cadarache, Pierre, Laetitia, Martial, Aziza, Lise, James, Vanessa, Mariem, Yue, Jean-Eric, Ouacilla, Claire, Céline... Nicole Buon, ainsi que toutes les autres personnes qui ont fait de ces trois ans, une expérience au quotidien des plus agréables, Christophe Bertaux, Cathy Tanguy, Pierre Matheron, Philippe Sornay, Olivier Fiquet, Joel Raynal, Laetitia Silvestre.

Je remercie par la même occasion Jérôme Lamontagne, fraîchement nommé chef du LCU, et Sylvie Camaro, pour m'avoir suivi et encouragé jusqu'à la dernière ligne droite. Je remercie ceux qui ont

accepté de faire partie de mon jury de thèse, Khashayar Saleh et Alain Dollet pour avoir accepté d'en être les rapporteurs, Olivier Tougait et Bertrand Stepnik pour avoir accepté d'en être les examinateurs.

Enfin, je remercie ma famille sans qui je n'en serais sûrement pas arrivée là aujourd'hui. Un très grand merci à mon père, ma mère, ma sœur et mon cœur, qui ont été les premiers à m'encourager sur cette voie. Pour cette raison, mais aussi pour d'autres que je ne pourrais pas exprimer ici tant elles sont nombreuses, je leur dédicace cette thèse. Merci à vous pour m'avoir suivi, pour ces francs moments de rigolade, pour ces regards bienveillants et ces tapes dans le dos. Merci Papa pour ton inconditionnel soutien et pour avoir été le premier à suivre tous mes résultats de près ! Un très grand merci à l'amour de ma vie, d'une absolue et sage bienveillance et qui, l'on peut dire, m'a épaulée et supportée, durant tout ce périple !

Sommaire

REMERCIEMENTS	5
SIGLES ET ABREVIATIONS.....	10
NOTATION	12
INTRODUCTION.....	14
CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE GENERALE.....	16
1.1. LES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX	18
1.1.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE	18
1.1.2. DEUX GRANDES FAMILLES DE REACTEURS : REACTEURS DE PUISSANCE ET REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX	18
1.1.3. PRINCIPAUX TYPES DE REACTEURS DE RECHERCHE ET APPLICATIONS ASSOCIEES	19
1.2. OBJECTIFS DU DEVELOPPEMENT DES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX	20
1.3. PRINCIPAUX TYPES DE COMBUSTIBLES	22
1.3.1. PRINCIPALES GEOMETRIES DU COMBUSTIBLE.....	22
1.3.2. DEVELOPPEMENT ET CHOIX DES TYPES DE COMBUSTIBLES.....	24
1.4. L'ALLIAGE γ-U(Mo) EN TANT QUE COMBUSTIBLE DES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX.....	27
1.4.1. PROCEDES DE FABRICATION DE POUDRES D'ALLIAGES γ -U(Mo)	27
1.4.2. PROPRIETES DES ALLIAGES γ -U(Mo), DIAGRAMME DE PHASE ET COURBES TTT	29
1.5. COMPORTEMENT GLOBAL DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL SOUS IRRADIATION NEUTRONIQUE	31
1.5.1. PRINCIPAUX PROGRAMMES D'IRRADIATIONS DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL	31
1.5.2. COMPORTEMENT GLOBAL SOUS IRRADIATION DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL	33
1.6. ANALYSE DES VOIES D'AMELIORATION DU COMPORTEMENT DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL SOUS IRRADIATION	36
1.6.1 PREMIERE VOIE ALTERNATIVE : AJOUT D'UN ELEMENT TERNAIRE X A L'ALLIAGE γ -U(Mo).....	36
1.6.2. DEUXIEME VOIE ALTERNATIVE : L'AJOUT DE SI DANS LA MATRICE AL	37
1.6.3. TROISIEME VOIE ALTERNATIVE : REVETEMENT DES PARTICULES U(Mo) PAR UNE COUCHE A EFFET BARRIERE	39
1.7. CHOIX DU PROCEDE POUR LA MISE EN ŒUVRE D'UN DEPOT DE SI SUR LES PARTICULES U(Mo).....	43
SYNTHESE DU CHAPITRE 1	46
CHAPITRE 2 : ETAT DE L'ART DU PROCEDE DE CVD EN LIT FLUIDISE	47
2.1. PHENOMENE DE FLUIDISATION	49
2.1.1. PRINCIPE DE LA FLUIDISATION.....	49
2.1.2. APPLICATIONS DES LITS FLUIDISES SELON LE MODE DE CONTACT PARTICULE-FLUIDE	49
2.1.3. REGIMES DE FLUIDISATION ET PERTES DE CHARGE	50
2.1.4. EQUATION DU LIT FIXE PAR ERGUN (1949)	52

2.1.5. CARACTERISTIQUES DYNAMIQUES DU LIT AU MINIMUM DE FLUIDISATION	53
2.1.5.1. CALCUL THEORIQUE DU MINIMUM DE FLUIDISATION	53
2.1.5.2. METHODE DE DETERMINATION DES VITESSES MINIMALES DE FLUIDISATION ET DE BULLAGE	54
2.1.5.3. POROSITE DU LIT AU MINIMUM DE FLUIDISATION.....	55
2.1.6. EXPANSION DU LIT.....	55
2.1.7. VITESSE MAXIMALE DE FLUIDISATION (VITESSE TERMINALE DE CHUTE LIBRE DES PARTICULES)	57
2.1.8. CALCUL DES PERTES DE CHARGE	58
2.1.9. CLASSIFICATION DES POUDRES.....	58
2.1.10. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	60
2.1.11. PHENOMENES D'EFFETS DE BORD.....	60
2.1.12. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA FLUIDISATION.....	67
2.2. DEPOT CHIMIQUE A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR (CVD)	67
2.2.1. PRINCIPE DU PROCEDE DE CVD EN LIT FLUIDISE	68
2.2.2. CHOIX DU PRECURSEUR POUR L'OBTENTION D'UN DEPOT DE SILICIUM.....	69
2.2.3. LE PROCEDE DE DEPOT DE SI PAR CVD EN LIT FLUIDISE.....	69
2.2.4. DEPOT DE SILICIUM A PARTIR DE SILANE : REACTIONS DE DECOMPOSITION	76
2.2.5. REACTIVITE DES ESPECES CHIMIQUES FORMEES ET RISQUE DE PRISE EN MASSE	80
2.2.6. TAUX DE CONVERSION.....	81
SYNTHESE DU CHAPITRE 2.....	83

CHAPITRE 3 : OBJECTIF DES TRAVAUX ET METHODOLOGIE **84**

3.1. OBJECTIF GENERAL ET DEMARCHE ADOPTEE	86
3.2. PROGRAMME D'ETUDE DE LA THESE.....	86
3.2.1. ETAT DES LIEUX AU DEBUT DE LA THESE	86
3.2.2. OBJECTIFS DES TRAVAUX	87
3.2.3. PROBLEMATIQUE, PLAN D' ACTIONS ET METHODOLOGIE	87
3.2.3.1. PREMIER AXE D'ETUDE : ETUDE HYDRODYNAMIQUE ET THERMIQUE DE LA FLUIDISATION D'UNE POUDRE DENSE	88
3.2.3.2. DEUXIEME AXE D'ETUDE : L'ETUDE DU DEPOT DE SI SUR POUDRE DENSE.....	89
3.2.4. SCHEMA RECAPITULATIF DU PROGRAMME D'ETUDE	90
3.3. CARACTERISTIQUES DES POUDRES DE W ET D'U(Mo) ETUDIEES.....	91
3.4. DESCRIPTION DES INSTALLATIONS CVD UTILISEES.....	92
3.4.1. DISTRIBUTEUR	92
3.4.2. COLONNES DE FLUIDISATION ET REACTEURS CVD DU LGC DE TOULOUSE.....	93
3.4.3. REACTEUR CVD GAIA DU CEA DE CADARACHE	96
3.5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES.....	101
SYNTHESE DU CHAPITRE 3.....	102

CHAPITRE 4 : ETUDE HYDRODYNAMIQUE DE LA FLUIDISATION DE LA POUDRE DE TUNGSTENE ... **103**

4.1. EFFETS DE LA REDUCTION DU DIAMETRE DE COLONNE SUR LA FLUIDISATION A TEMPERATURE AMBIANTE	105
4.1.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	105
4.1.2. EVOLUTION DES ΔP EN FONCTION DE LA VITESSE DU GAZ.....	106
4.1.3. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DE DAVIDSON ET HARRISON (1963).....	107

4.1.4. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DES HAUTEURS DE LIT EXPANSE	108
4.1.5. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DE PUNCOCHAR ET AL. (1985)	111
4.1.6. COMPREHENSION DES PHENOMENES D'EFFETS DE BORD	112
4.2. EFFETS DE LA REDUCTION DU DIAMETRE DE COLONNE SUR LA FLUIDISATION A 650°C	114
4.2.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	114
4.2.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS	116
SYNTHESE DU CHAPITRE 4	117

CHAPITRE 5 : ETUDE DU DEPOT DE SILICIUM SUR POUVRE DENSE PAR CVD EN LIT FLUIDISE

PARTIE A : ETUDE DU DEPOT DE Si SUR POUVRE DE TUNGSTENE AU LGC	120
5.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	120
5.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PROCEDE DE DEPOT	121
5.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE D'ENTREE DE SILANE SUR LE PROCEDE DE DEPOT	128
5.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DU DIAMETRE DU REACTEUR ET DE LA VITESSE DE GAZ SUR LE PROCEDE DE DEPOT	132
5.5. COMPOSITION, CRISTALLINITE, DURETE ET ADHERENCE DU DEPOT DE Si OBTENU SUR LES PARTICULES DE TUNGSTENE	135
5.6. CONCLUSION INTERMEDIAIRE	137
PARTIE B : DEPOT DE Si SUR POUVRES DENSES DANS LE REACTEUR GAIA	139
6.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	139
6.2. ETUDE DE LA FLUIDISATION DE LA POUVRE DE TUNGSTENE DANS LE REACTEUR GAIA	140
6.3. ESSAIS THERMIQUES DANS LE REACTEUR GAIA	141
6.4. ETUDE DU DEPOT DE Si SUR POUVRE DE W DANS LE REACTEUR GAIA	144
6.5. ETUDE DE LA FLUIDISATION DE LA POUVRE D'U(Mo)	147
6.6. ETUDE DU DEPOT DE Si SUR POUVRE D'U(Mo).....	148
SYNTHESE DU CHAPITRE 5	153

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Liste des communications et publications issues de cette these

Liste des annexes

Liste des figures.....

REFERENCES.....

Sigles et abréviations

ANL	Argonne National Laboratory (Etats-Unis)
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Advanced Testing Reactor (Etats-Unis)
BàG	Boite à Gants
BR-1 et -2	Belgian Reactor -1 et -2
BU	Burn-Up
CEA	Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CERCA	Compagnie pour l’Etude et la Réalisation de Combustibles Atomiques
CFD	Computational Fluid Dynamics
CI	Couche d’Interaction
CIRIMAT	Centre Inter-universitaire de Recherche et d’Ingénierie des MATériaux
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CVD	Dépôt Chimique à partir d’une phase Vapeur
DRX	Diffraction des Rayons X
DWS	Diffusing Wave Spectroscopy
EBSD	Electron BackScattered Diffraction
EDF	Electricité De France
EDX	Energie Dispersive de rayons X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EPI	Examens Post Irradiatoires
FIB	Focused Ion Beam
FSW	Friction Stir Welding
GAIA	Four CVD du CEA de Cadarache
HD	Hydruration-Déshydruration
HEU	High Enriched Uranium
HIP	Hot Isostatic Pressing
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICPE	Installation Classée pour la Protection de l’Environnement
IHM	Interfaces Homme-Machine
IL	Interaction Layer
ILL	Institut Laue-Langevin (Grenoble)
INB	Installation Nucléaire de Base
INL	Laboratoire National de l’Idaho (Etats-Unis)
IVV-2M	Réacteur de Recherche Russe
JEPP	Jour Equivalent Pleine Puissance
JMTR	Japan Materials Testing Reactor

KAERI	Korea Atomic Energy Research Institute (Corée)
LCU	Laboratoire des Combustibles Uranium (CEA Cadarache, France)
LEU	Low Enriched Uranium
LGC	Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse, France)
LVR -15	Réacteur de Recherche Tchèque
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
METB	Microscope Electronique à Transmission par Balayage
MIR-M1	Réacteur de Recherche Russe
MTR	Material Testing Reactors (ou Réacteur d'irradiation technologiques)
MURR	Research Reactor Center de l'Université du Missouri (Etats-Unis)
NCCP	Novosibirsk Chemical Concentrates Plant (Russie)
PBM	Population Balance Model
PDF	Powder Diffraction File
PEPT	Positron Emission Particle Tracking
PF	Produit de Fission
PFM	Plan de Flux Maximal
PUREX	Plutonium Uranium Refining by EXtraction
PVD	Dépôt Physique à partir d'une phase Vapeur
R&D	Recherche et Développement
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RERTR	Reduced Enrichment for Research and Test Reactors
RJH	Réacteur Jules Horowitz (France)
RHF	Réacteur à Haut Flux
SAP	Service for Process Analysis
SCK.CEN	StudieCentrum voor Kernenergie ou Centre d'étude de l'énergie nucléaire (Belgique)
SELENIUM	Surface Engineered Low ENriched U-Mo fuel
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TC	Thermocouple
TEM	Transmission Electron Microscopy
THE	Très Haute Efficacité
TNP	Traité de Non-Prolifération Nucléaire
TTT	Température-Temps-Transformation
TUM	Technische Universität München (Institut d'Allemagne)
UMR	Unité Mixte de Recherche
VHTR	Very High Temperature Reactor
VNIINM	Institut Bochvar (Russie)
Y-12	National Security Complex (Etats-Unis)

Notation

Symbole	Unité	Description
Ar	-	Nombre adimensionnel d'Archimède
C_d	-	Coefficient de trainée
d_p	m	Diamètre des particules
$d_{3,2}$	m	Diamètre moyen en volume/surface ou diamètre de Sauter
d_{50}	m	Diamètre médian des particules
D	m	Diamètre de colonne ou de réacteur
E	m	Epaisseur de la couche
E_a	J/mol	Energie d'activation
E_{IT}	Pa	Module d'Young ou module d'élasticité
$E_{mesurée}$	m	Epaisseur de la couche mesurée au MEB
E_r	Pa	Module réduit
$E_{théo}$	m	Epaisseur de la couche théorique ou attendue
g	9,81 m.s ⁻²	Accélération de la pesanteur
Ga	-	Nombre adimensionnel de Galilée
H^*	-	Ratio de la hauteur moyenne du lit (H_{moy}) à un instant t par la hauteur
H_0	m	Hauteur du lit fixe (ou lit initial) de particules
H_{IT}	Pa	Dureté
H_{mf}	m	Hauteur du lit de particules au minimum de fluidisation
H_{moy}	m	Hauteur moyenne du lit à un instant t
m_0	kg	Masse initiale du lit de particules
m_{lit}	kg	Masse du lit de particules
$m_{Si\ déposéée}$	kg	Masse de silicium déposée sur le lit de particules
$m_{Si\ théo}$	kg	Masse de silicium théorique ou attendue
r_0	m	Rayon moyen des particules avant le dépôt
R_d	m/s ou kg/s	Vitesse de dépôt
Re_p	-	Nombre de Reynolds particulaire
$Re_{p,mf}$	-	Nombre de Reynolds particulaire au minimum de fluidisation
S	m ²	Surface de la colonne
$S_{sphère}$	m ²	Surface d'une sphère
$S_{particule}$	m ²	Surface d'une particule
t	s	Temps
T	°C	Température
T_{moy}	°C	Température moyenne
t_d	s	Durée du dépôt
U_g	m/s	Vitesse du gaz
U_{mb}	m/s	Vitesse minimale de bullage

U_{mf}	m/s	Vitesse minimale de fluidisation
U_t	m/s	Vitesse terminale de chute libre
V_{lit}	m^3	Volume du lit de particules
ΔH	m	Différence de hauteur du lit de particules
ΔH°	J/mol	Enthalpie de réaction
ΔT	$^\circ C$	Gradient thermique
ΔP	Pa	Perte de charge ou pression différentielle
ΔP^*	-	Perte de charge adimensionnelle
ΔP_{Ergun}	Pa	Perte de charge calculée à partir de la relation d'Ergun
ΔP_{exp}	Pa	Perte de charge expérimentale
$\Delta P_{fritté}$	Pa	Perte de charge due au fritté
ΔP_{mf}	Pa	Perte de charge au minimum de fluidisation
$\Delta P_{théo}$	Pa	Perte de charge théorique
ΔP_w	Pa	Surpression engendrée par les effets de bord selon Liu X. <i>et al.</i> (2008)
ΔS°_{1000}	J/(mol K)	Entropie de réaction
ε_0	-	Porosité du lit fixe
ε_{mf}	-	Porosité du lit de particules au minimum de fluidisation
μ_g	Pa.s	Viscosité dynamique du gaz
Φ_s	-	Sphéricité des particules
ρ_g	kg/m^3	Masse volumique du gaz
ρ_p	kg/m^3	Masse volumique de grain
ρ_{Si}	kg/m^3	Masse volumique du silicium
τ	%	Taux de conversion
σP	Pa	Ecart-type de perte de charge
y_{silane}	%	Fraction volumique de silane

Introduction

L'énergie nucléaire est une des énergies actuellement utilisées dans le monde pour la production d'électricité, et avec ses 58 réacteurs actuellement en exploitation, la France est l'un des leaders en la matière, avec les Etats-Unis et le Japon. La production d'électricité est assurée par ces réacteurs dits de puissance, grâce à la conversion de la chaleur dégagée des réactions de fission par le biais de turbines. Le combustible le plus utilisé pour ces réacteurs est le dioxyde d'uranium (UO_2). Il se présente généralement sous la forme de pastilles, empilées dans des tubes en alliage de zirconium. Son enrichissement en ^{235}U (matière fissile) est d'environ 4%.

Une autre famille de réacteur, beaucoup moins connue et pourtant tout aussi importante, est celle des réacteurs de recherche. Leur objectif n'est pas de produire de l'énergie (contrairement à la première famille de réacteur), mais de fournir un flux de neutrons élevé, afin de répondre aux exigences de la R&D dans le domaine du nucléaire. Les projets de recherche et les applications associés à ces réacteurs sont en effet nombreux ; étudier et optimiser la sécurité des centrales, étudier le comportement de certains matériaux et combustibles sous irradiations, produire des radioéléments à vie courte utilisés par les services d'imagerie médicale... Le fonctionnement de ces réacteurs, basé sur la production de flux de neutrons élevés, a entraîné la communauté scientifique à développer des combustibles métalliques fortement enrichis (enrichissement en ^{235}U supérieur à 90%) appelés aussi HEU pour High Uranium Enriched. Mais en 1968, le Traité de Non Prolifération (TNP) nucléaire, signé par une trentaine de pays (dont la France) fixe un enrichissement maximal à 20%. La communauté scientifique doit alors développer un combustible faiblement enrichi (ou LEU pour Low Enriched Uranium) dont la perte en matière fissile doit être compensée par une augmentation significative de la densité en U qu'il peut comporter.

Un des combustibles LEU actuellement étudié est le combustible particulière d'uranium-molybdène (U(Mo)) mélangé à une matrice d'aluminium, qui se présente sous forme de plaque. Sa charge en U peut être très importante (supérieure à 8 gU/cm^3). Les résultats des différentes campagnes d'irradiation de ce combustible montrent que le comportement de l'U(Mo) reste satisfaisant sous des sollicitations neutroniques modérées. Au-delà, un problème survient : une couche d'interaction se crée entre le combustible U(Mo) et la matrice, incapable de retenir les gaz de fission, et pouvant provoquer le gonflement de la plaque combustible... C'est à partir de ce constat que naissent différents programmes de recherche visant à inhiber ou modifier cette couche d'interaction.

Ainsi, le chapitre 1 présente le contexte et la problématique générale de la thèse. Les phénomènes impliqués dans la création de la couche d'interaction entre le combustible U(Mo) et la matrice Al y sont décrits, ainsi que la méthodologie déployée par la communauté scientifique en vue de résoudre ce problème. Une des solutions concerne le dépôt d'une couche de silicium autour des particules U(Mo) en vue d'inhiber ou de modifier la couche d'interaction. Le choix du procédé permettant la création de cette couche s'est porté sur le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) en lit fluidisé.

La thèse s'inscrit donc dans les programmes d'optimisation du comportement du combustible U(Mo) et porte sur l'étude de faisabilité de la création d'une barrière sacrificielle de silicium autour des particules U(Mo) à partir du procédé de CVD en lit fluidisé, dont il faut maîtriser les principaux paramètres.

Le chapitre 2 présente une étude bibliographique du procédé de CVD en lit fluidisé. Une première partie de ce chapitre explique les phénomènes mis en jeu lors de la mise en fluidisation d'une poudre. La qualité de fluidisation dépend notamment des caractéristiques de la poudre. A ce sujet, il faut noter que l'U(Mo) présente une densité exceptionnelle de 17,4, très rare dans le domaine de la fluidisation. La deuxième partie de ce chapitre développera l'aspect « CVD » avec les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Cette partie met en avant diverses références bibliographiques de travaux de dépôt réalisés par CVD, qui permettent par la suite d'avoir des résultats de référence.

Le chapitre 3 décrit la méthodologie de l'étude. La thèse est basée sur deux grands axes : l'étude de la fluidisation d'une poudre de forte densité dans un premier temps, et l'étude du dépôt par CVD sur cette même poudre dans un second temps. Chacun de ces axes fera l'objet d'un chapitre. Cette thèse ayant été réalisée en collaboration entre deux laboratoires, le fonctionnement des réacteurs, ainsi que les équipements seront décrits dans ce chapitre pour chacun d'eux.

Le chapitre 4 présente les résultats du premier axe d'étude, l'étude hydrodynamique de la fluidisation de la poudre de tungstène, poudre ayant été choisie comme poudre « simulante » de l'U(Mo). Ces travaux ont été exclusivement réalisés sur le site de Toulouse.

Le chapitre 5 présente les résultats du deuxième axe d'étude : l'étude du dépôt de silicium sur une poudre dense, par CVD en lit fluidisé. Une première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du dépôt de Si sur la poudre de tungstène dans les réacteurs CVD de Toulouse. Une seconde partie concerne ce même sujet, mais dans le réacteur GAIA du LCU, dans un premier temps sur la poudre de tungstène, puis sur la poudre d'U(Mo). Les difficultés permettant de passer d'un réacteur CVD à un autre sont nombreuses tant la conception du réacteur GAIA est différente et plus complexe que celle des réacteurs de Toulouse.

Enfin la conclusion permettra de faire une synthèse de ces deux axes d'étude et de conclure sur le travail accompli ainsi que de proposer des perspectives.

Chapitre 1 : *CONTEXTE*

ET PROBLEMATIQUE GENERALE

Ce chapitre présente de façon générale le principe de fonctionnement et les objectifs des réacteurs de recherche et d'irradiation des matériaux, ainsi que les principaux combustibles développés dans le cadre de leur optimisation.

Parmi les combustibles les plus prometteurs en cours de développement, on trouve le combustible particulaire U(Mo), dont les propriétés sont décrites dans ce chapitre, et dont le comportement à fort taux de combustion reste problématique. Différentes voies d'amélioration sont à l'étude à l'échelle internationale. L'une d'elle concerne le revêtement des particules U(Mo) par une couche à effet barrière qui permettrait d'optimiser leur comportement sous irradiation. Le choix de cette couche et celui du procédé de dépôt sont détaillés dans ce chapitre.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

1.1. LES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX	18
1.1.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE	18
1.1.2. DEUX GRANDES FAMILLES DE REACTEURS : REACTEURS DE PUISSANCE ET REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX	18
1.1.3. PRINCIPAUX TYPES DE REACTEURS DE RECHERCHE ET APPLICATIONS ASSOCIEES	19
1.2. OBJECTIFS DU DEVELOPPEMENT DES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX	20
1.3. PRINCIPAUX TYPES DE COMBUSTIBLES	22
1.3.1. PRINCIPALES GEOMETRIES DU COMBUSTIBLE.....	22
1.3.2. DEVELOPPEMENT ET CHOIX DES TYPES DE COMBUSTIBLES.....	24
1.4. L'ALLIAGE γ-U(Mo) EN TANT QUE COMBUSTIBLE DES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX.....	27
1.4.1. PROCEDES DE FABRICATION DE POUDRES D'ALLIAGES γ -U(Mo)	27
1.4.2. PROPRIETES DES ALLIAGES γ -U(Mo), DIAGRAMME DE PHASE ET COURBES TTT	29
1.5. COMPORTEMENT GLOBAL DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL SOUS IRRADIATION NEUTRONIQUE	31
1.5.1. PRINCIPAUX PROGRAMMES D'IRRADIATIONS DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL	31
1.5.2. COMPORTEMENT GLOBAL SOUS IRRADIATION DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL	33
1.6. ANALYSE DES VOIES D'AMELIORATION DU COMPORTEMENT DU COMBUSTIBLE U(Mo)/AL SOUS IRRADIATION	36
1.6.1 PREMIERE VOIE ALTERNATIVE : AJOUT D'UN ELEMENT TERNAIRE X A L'ALLIAGE γ -U(Mo).....	36
1.6.2. DEUXIEME VOIE ALTERNATIVE : L'AJOUT DE SI DANS LA MATRICE AL	37
1.6.3. TROISIEME VOIE ALTERNATIVE : REVETEMENT DES PARTICULES U(Mo) PAR UNE COUCHE A EFFET BARRIERE	39
1.7. CHOIX DU PROCEDE POUR LA MISE EN ŒUVRE D'UN DEPOT DE SI SUR LES PARTICULES U(Mo).....	43
 SYNTHESE DU CHAPITRE 1	 46

1.1. LES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX

1.1.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR NUCLEAIRE

Un réacteur nucléaire est une installation disposant d'un « cœur » dans lequel une réaction en chaîne est contrôlée. Cette réaction en chaîne est amorcée par un bombardement de neutrons permettant ainsi la fission d'atomes de matériaux. Chaque neutron vient frapper un noyau de matière fissile qui se divise alors en deux (cf. Figure 1). Un atome qui a la faculté de se diviser (se fissionner) est dit fissile comme l'uranium 235 ou le plutonium 239 [Ballagny *et al.*, 2004].

Cette réaction de fission libère de l'énergie (de la chaleur) et des neutrons, qui eux-mêmes sont susceptibles de provoquer de nouvelles fissions, qui à leur tour libéreront des neutrons et de l'énergie. La réaction de fissions en chaîne est maîtrisée par le biais de barres de contrôle (ou absorbeurs), piègeuses de neutrons, permettant de maintenir un rythme de fissions constant. Ainsi, sur les deux ou trois neutrons libérés lors d'une fission, seul l'un d'entre eux en provoque une nouvelle, les autres étant capturés par les absorbeurs [Bacher, 2005].

Comme il sera vu par la suite, l'énergie libérée par les réactions de fission n'est généralement pas récupérée dans les réacteurs de recherche, contrairement à ce qui est réalisé dans les centrales nucléaires électrogènes dont c'est l'unique objectif.

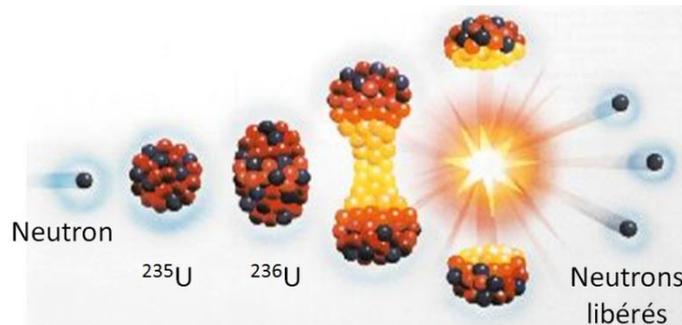


Figure 1: Principe de la fission [u2.lege.net]

1.1.2. DEUX GRANDES FAMILLES DE REACTEURS : REACTEURS DE PUISSANCE ET REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX

Bien que le principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire soit toujours le même, les différents objectifs et les diverses utilisations les concernant nous amènent à les diviser en deux grandes familles.

- La première famille dite des réacteurs de puissance a pour objectif de produire de l'énergie, notamment dans le but de générer de l'électricité. La chaleur dégagée par la fission de l'uranium est convertie en électricité par le biais de turbines, couplées à des alternateurs. Dans le cas de la France (deuxième producteur d'électricité derrière les Etats-Unis), la production d'électricité à partir de la filière nucléaire est actuellement assurée par 58 réacteurs de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée) de deuxième génération, conçus à partir des années 90 et exploités par EDF.

▪ La deuxième famille de réacteurs dite des réacteurs de recherche expérimentaux a pour objectif de fournir un flux de neutrons élevé, destiné à diverses activités de R&D. Les différents types de réacteurs de recherche et d'irradiation des matériaux sont présentés ci-après.

1.1.3. PRINCIPAUX TYPES DE REACTEURS DE RECHERCHE ET APPLICATIONS ASSOCIEES

Les réacteurs de recherche voient leurs infrastructures modifiées selon les fonctions qu'ils assurent. Ils peuvent ainsi être classés selon cinq catégories [Ballagny *et al.*, 2004] :

- Les réacteurs d'irradiations technologiques (ou Materials Testing Reactors, MTRs) utilisés pour les besoins de la recherche appliquée à l'énergie nucléaire, et notamment pour la qualification sous irradiation de matériaux et de combustibles (par exemple, les réacteurs Osiris et RJH en France, JMTR au Japon...).
- Les réacteurs à faisceaux de neutrons utilisant la diffusion ou la diffraction des neutrons pour caractériser les structures de la matière condensée (ex : les réacteurs Orphée et RHF en France, MURR aux Etats Unis...)
- Les maquettes critiques conçues pour répondre au besoin de qualification des calculs neutroniques et de physique des cœurs (ex : les réacteurs Isis et Masurca en France, BR-1 en Belgique...)
- Les réacteurs pour l'étude des accidents graves (ex : les réacteurs Phébus et Cabri en France)
- Les réacteurs utilisés pour la formation du personnel et l'enseignement universitaire (ex : les réacteurs Azur et Minerve en France)

Jusqu'à aujourd'hui, ce sont environ 600 réacteurs de recherches qui ont été construits de par le monde, dont 256 sont encore en fonctionnement aujourd'hui dans 59 pays. Certains de ces réacteurs sont présentés brièvement (année de mise en service, puissance, combustible : forme et enrichissement en ^{235}U) dans le tableau 1.

Tableau 1. Principaux réacteurs de recherche dans le monde [Ballagny *et al.*, 2004]

Réacteur	Pays	Année de mise en service	Puissance (MWth)	Combustible (enrichissement)
MIR-M1	Russie	1966	100	Tubes (90%)
JMTR	Japon	1968	50	Plaques (45%)
ATR	Etats-Unis	1967	250	Plaques (93%)
Osiris	France	1966	70	Plaques (20%)
Triga-II	Roumanie	1979	14	Crayons (20 à 70%)
BR-2	Belgique	1961	60	Tubes (93%)
LVR-15	République Tchèque	1957	10	Tubes (80%)

La diversité des fonctionnalités des réacteurs expérimentaux induit des gammes de puissance de fonctionnement variant d'une dizaine à une centaine de mégawatts thermiques. La variation de ces gammes de puissance est notamment engendrée par des flux neutroniques adaptés. Le tableau 2 donne des exemples de puissance de fonctionnement de réacteurs avec l'équivalent en flux neutronique. La colonne « flux » donne l'ordre de grandeur des flux de neutrons thermiques et de neutrons rapides.

Tableau 2. Régimes de fonctionnement en fonction du flux [Vidal, 1986]

Flux ($n/(cm^2.s)$)	Puissance thermique (kWh)
10^{12}	100
10^{13}	1 000
10^{14}	10 000
5×10^{14} et au-delà	10 000 et plus

La puissance d'un réacteur, de par son flux neutronique, dépend notamment des caractéristiques suivantes [www.sfen.org]:

- **Le niveau d'énergie des neutrons** provoquant les fissions. Deux types de neutrons sont distingués : les neutrons lents ou thermiques, ralentis par une série de collisions sur des noyaux [Reuss, 2015], avec une énergie inférieure à 0,025 MeV et une vitesse d'environ 2,2 km/sec. Ces neutrons lents possèdent une grande probabilité d'être capturés par un noyau, puis de donner ensuite lieu à une fission. Les neutrons rapides, eux, sont produits par les réactions de fission avant d'être ralentis par un grand nombre de chocs. Leur domaine d'énergie se situe entre 0,1 MeV et 3 MeV avec une vitesse d'environ 14 000 km/s. Leur énergie cinétique relativement importante permet aux neutrons rapides de fissionner davantage de noyaux s'ils sont capturés. Les applications d'un réacteur de recherche sont régies par les flux neutroniques thermiques et rapides disponibles, qui dépendent bien sûr de la puissance, mais aussi de la taille et du volume expérimental du cœur du réacteur.
- **La présence et la nature du modérateur** nécessaire pour ralentir les neutrons. Deux sortes de réacteurs se distinguent d'un point de vue technologique [Ballagny *et al.*, 2004] :
 - Les réacteurs à eau lourde (D_2O), qui permettent d'obtenir des flux de neutrons thermiques importants extraits du réacteur sous forme de faisceaux, utilisés essentiellement en recherche fondamentale,
 - Les réacteurs à eau ordinaire, plus adaptés aux essais d'irradiation de matériaux en raison de l'obtention d'un flux de neutrons rapides important. Ils peuvent être à caisson fermé ou à cœur ouvert (réacteurs piscine).
- **La nature du combustible** (uranium naturel, enrichi...) **et sa forme** (à plaque, tubulaire...)
- **La nature du fluide caloporteur** qui peut être de l'eau ordinaire ou de l'eau lourde, un gaz (notamment du gaz carbonique ou de l'hélium) ou un métal liquide (essentiellement du sodium fondu).

1.2. OBJECTIFS DU DEVELOPPEMENT DES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX

Les réacteurs de recherche et d'irradiation de matériaux sont développés afin de répondre aux objectifs suivants :

- Evaluer l'augmentation de la durée de vie des centrales et optimiser les performances des combustibles et leur consommation,
- Tester des matériaux sous irradiation (1 an d'irradiation dans un réacteur à haut flux de neutrons peut être équivalent à 10 ans en centrale de puissance),

- Etudier le comportement des gaines, combustibles, assemblages... dans les conditions normales de fonctionnement prévues, ainsi que les structures d'assemblage et des structures internes (cinétique de corrosion, de croissance, fluage...),
- Développer l'alliage de gainage et tester le comportement des matériaux de cuves et d'internes pour des fonctionnements allongés (évolution des propriétés mécaniques des aciers de cuve, résistance à la corrosion...),
- Tester le comportement des matériaux dans les zones particulières (soudures...),
- Tester le comportement des combustibles à fort taux de combustion (température à cœur, déformation de la gaine, relachement des gaz de fission, densification, corrosion des gaines...),
- Etudier le comportement de différents combustibles en conditions incidentelles et accidentelles (transitoires de puissance, perte de débit du réfrigérant...),
- Développer des matériaux innovants et qualifier des combustibles pour les réacteurs des générations II, III et IV sous différents environnements,
- Produire des radioéléments artificiels nécessaires au domaine médical tels que l'iode ^{131}m et le technétium ^{99}m , et à l'industrie, comme le silicium dopé,
- Anticiper les demandes émanant de l'autorité de sûreté.

Outre ces applications, les réacteurs de recherche intéressent des domaines autrement variés comme l'aéronautique (exemple du développement des examens non destructifs sur des pièces et assemblages), les fabricants de transistors (dopage de lingots monocristallins de silicium par capture de neutrons thermiques par exemple), la biomédecine, la pharmacologie, la géologie, l'archéologie...

Pour la majorité des essais sur les combustibles et les matériaux de structure, un réacteur de recherche d'une puissance variant de 25 à 100 MW convient parfaitement. Les flux rapides doivent être importants afin de pouvoir effectuer des études de durée de vie des matériaux soumis à de fortes doses. Ces recherches sont nécessaires pour améliorer les performances des réacteurs de puissance et pour les rendre plus sûrs. Un exemple de cœur de réacteur de recherche est donné en figure 2 (celui du réacteur Jules Horowitz, actuellement en cours de construction sur le site de Cadarache, en France) où sont schématisées les expériences qui pourront être réalisées simultanément.

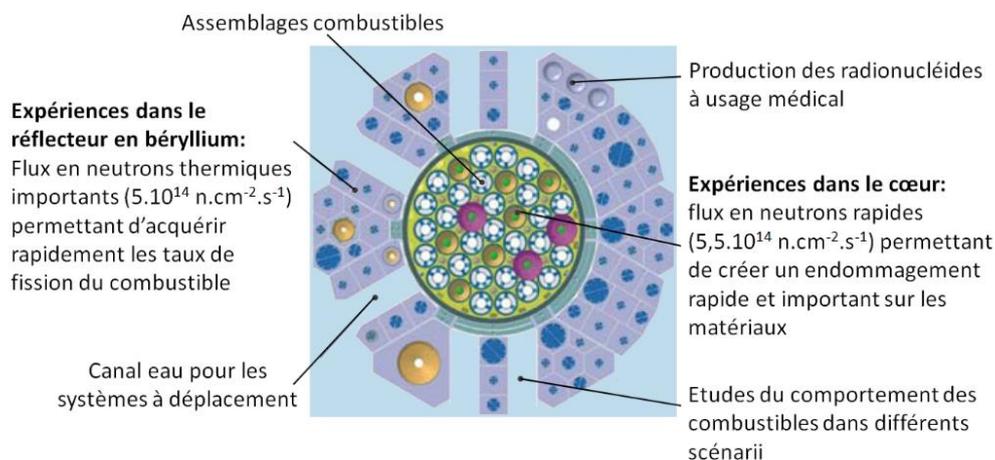


Figure 2. Représentation des expériences réalisables dans le cœur du RJH [Iracane et al., 2008]

Les différents types de réacteurs de recherche et d'irradiation de matériaux ayant été présentés, il s'agit maintenant de décrire la géométrie et la nature des principaux combustibles utilisés.

1.3. PRINCIPAUX TYPES DE COMBUSTIBLES

1.3.1. PRINCIPALES GEOMETRIES DU COMBUSTIBLE

Les combustibles des réacteurs expérimentaux sont de géométries et de compositions particulières. Ils sont souvent sous la forme de plaques minces, correspondant à des composites à base d'aluminium, élément choisi pour sa bonne conductivité thermique et sa faible section de capture des neutrons. Ils peuvent aussi avoir la forme de crayons (ou des variantes de crayons) ou de tubes « usuels » des réacteurs de production d'énergie. La différence de morphologie du combustible est liée au fait que les réacteurs de recherche sont dédiés à la production de neutrons, tandis qu'avec les réacteurs de puissance, la production de chaleur est recherchée. Ainsi, la conception des combustibles des réacteurs de recherche est déterminée en fonction de la puissance neutronique envisagée mais aussi de la température de fonctionnement (dépendante de la géométrie du cœur) [Hofman *et al.*, 2009]. Deux types de conception de combustible pour les réacteurs de recherche existent : le combustible monolithique et le combustible particulaire (cf. Figure 3), décrits ci-après.



Figure 3. Représentation schématique du combustible monolithique (a) et particulaire (b) [Hofman *et al.*, 2009]

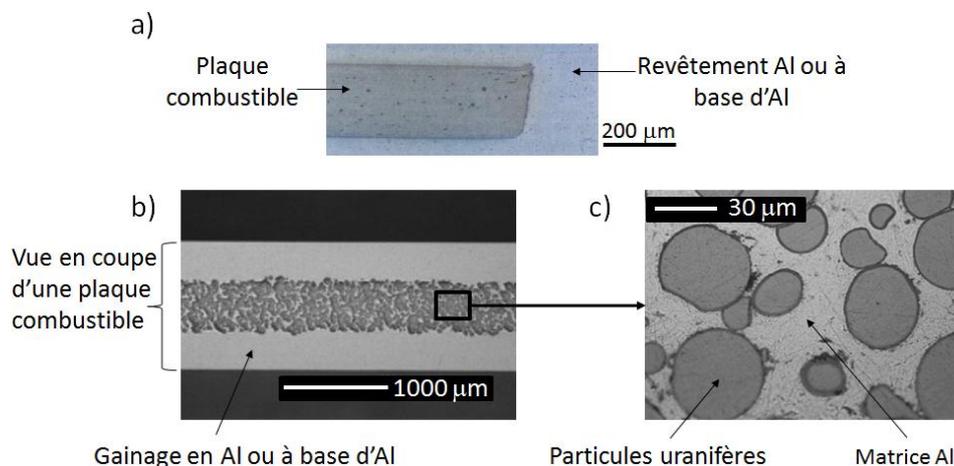


Figure 4. Vues en coupe de plaques de combustible de type monolithique (a) [Hofman *et al.*, 2009], de type particulaire (b) avec zoom sur les particules uranifères dispersées dans la matrice (c) [Charollais *et al.*, 2009]

- **Le combustible monolithique.** Il est formé d'une plaque d'alliage fissile protégée par une gaine d'aluminium pur ou d'alliage à base d'aluminium (cf. Figure 4a) [Robinson *et al.*, 2009]. Différents procédés industriels sont utilisés pour la fabrication de ces combustibles, et en particulier pour l'assemblage du monolithe uranifère et de son gainage tels que le soudage par friction-malaxage (procédé FSW), ou encore la compaction isostatique à chaud (procédé HIP).

- **Le combustible particulaire.** Il est constitué d'une âme fissile et d'une gaine (cf. Figure 4b, c), [Jarousse *et al.*, 2003]. L'âme fissile est formée de particules uranifères dispersées dans une matrice d'aluminium pur ou d'alliage à base d'aluminium. Un gainage en alliage d'aluminium de faible épaisseur enveloppe l'âme fissile.

Deux principales géométries existent pour le combustible particulaire :

→ **Une géométrie de type « plaque »** [Jarousse *et al.*, 2003] : ce type de combustible se présente sous forme de plaques planes, cintrées ou non, de faible épaisseur (1,37 mm, dans le cas du combustible du RJH). L'âme combustible est obtenue par compactage des particules uranifères dispersées dans une matrice d'aluminium pur ou d'alliage à base d'aluminium (notamment aluminium-silicium), le mélange particules/matrice constituant l'âme combustible. Le gainage est ensuite formé de deux plaques d'alliage d'aluminium de faible épaisseur colaminées à chaud et/ou à froid (cf. Figure 5).

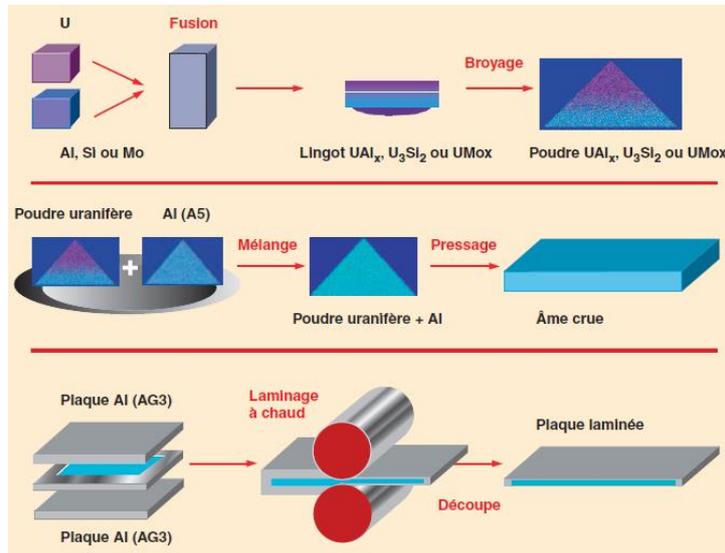


Figure 5. Principe du procédé de fabrication de plaques combustibles par « colaminage » [Ballagny *et al.* 2008].

Les plaques obtenues sont ensuite assemblées pour former un élément combustible. Dans certains cas, comme celui du RJH, les plaques sont préalablement cintrées pour former un élément tel que celui présenté en figure 6.

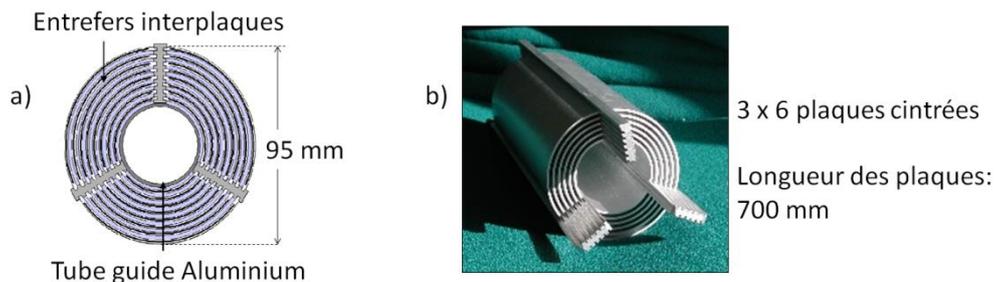


Figure 6. Élément combustible de type RJH, schéma d'une coupe (a) et photographie de l'élément (b) [Iracane *et al.*, 2005].

Le combustible de géométrie type « plaque » permet une bonne évacuation du flux thermique à puissance spécifique élevée. Sa température à cœur est de l'ordre de 100°C dans des conditions normales de fonctionnement, il est ainsi qualifié de combustible « froid ».

→ **Une géométrie de type « cylindrique »** (cf. Figure 7) [Park *et al.*, 2003] : ce type de combustible se présente sous la forme d'un crayon constitué d'une gaine et d'une âme fissile. L'âme fissile est obtenue par compactage des particules uranifères dispersées et d'aluminium pulvérulent (ou d'alliage à base aluminium). Le gainage est ensuite mis en œuvre par un procédé de co-extrusion à chaud (à environ 400°C). Le combustible de géométrie type « cylindrique » est qualifié de combustible « chaud », dans la mesure où la température d'irradiation peut être de l'ordre ou légèrement supérieure

à 200°C, du moins dans les zones les plus sollicitantes de l'assemblage et au cœur du crayon. Selon les conditions d'irradiation, la température atteinte à la périphérie d'un combustible cylindrique peut être similaire à celle d'un combustible sous forme de plaque.

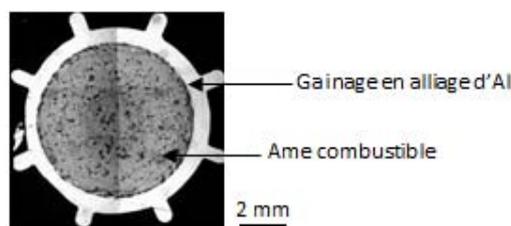


Figure 7. Combustible particulaire de forme « cylindrique » en coupe transversale (macrographie) [Sears et al., 2007].

1.3.2. DEVELOPPEMENT ET CHOIX DES TYPES DE COMBUSTIBLES

Au cours des années, différents combustibles se sont succédés dans le cadre du développement des réacteurs de recherche (cf. Tableau 3). Les principaux sont décrits-ci après.

Tableau 3. Récapitulatif des principales caractéristiques des combustibles utilisés dans les réacteurs de recherche

Date de mise en œuvre	Formulation du combustible (densité)	Matrice	Enrichissement (% ²³⁵ U)	Concentration volumique (gU/cm ³)	Configuration
Années 50	UO ₂ , UC ₂ , ThO ₂ ... (UO ₂ : ~ 10,5)	Néant	0,7	U naturel	Barreau / Tube / Aiguille
Début des années 60	UAl _x (~ 7)	Al pur	> 90	1,5	Particulaire
Fin des années 70	U ₃ Si ₂ (~ 15)	Al pur	> 20	4,8 – 6,0	Particulaire
En cours de développement	U(Mo) (~17,5)	Al ou Al/Si	< 20	8,0 – 9,0	Particulaire (plaque ou cylindre)
En cours de développement	U(Mo) (~ 17,5)	Néant	< 20	15,0 – 18,0	Monolithique (plaque)

▪ **Le combustible UO₂** : Les premiers réacteurs de recherche fonctionnaient avec de l'uranium naturel, seul combustible alors disponible. Les cœurs des réacteurs construits avec ce type de combustible avaient de grandes dimensions et n'offraient que des flux de neutrons thermiques très moyens ainsi que des flux de neutrons rapides faibles. Par la suite, ces inconvénients ont été en partie surmontés par l'utilisation de composés fissiles de densités plus élevées et à base d'uranium enrichi. Les premiers combustibles UAl_x ont alors été développés.

▪ **Le combustible UAl_x** : Ce combustible comportait une âme fissile à base de poudres UAl_x (avec x = 2, 3 ou 4), produite à partir d'uranium enrichi à 93 % en ²³⁵U et dispersée dans une matrice d'aluminium. Il permet d'atteindre une charge maximale en U de 1,5 gU.cm⁻³, c'est ainsi qu'il a succédé aux combustibles de type oxyde. Au début des années 60, ces combustibles à base de poudres

UAl_x rentraient dans la catégorie des « HEU » ou High Enriched Uranium, c'est-à-dire des matières uranifères fortement enrichies (à opposer aux matières LEU : Low Enriched Uranium). En 1968, en raison des risques de prolifération nucléaire, le traité international de Non Prolifération Nucléaire (TNP) a fixé une limite d'enrichissement à 20 % en ²³⁵U [Glaser *et al.*, 2005]. Suite à cette décision politique, une course au développement d'un combustible faiblement enrichi de très haute densité et sans dégradation des performances neutroniques du réacteur a été initiée.

▪ **Le combustible U₃Si₂.** La charge en uranium de ce composé intermétallique atteint 4,8 à 6 gU/cm³, permettant ainsi de limiter l'enrichissement du combustible de certains réacteurs à 19,75 % en ²³⁵U. Il a été développé sous forme de plaques, comme pour le réacteur Osiris (70 MWth), et sous forme de tubes, comme pour le réacteur Maria en Pologne (30 MWth). Malheureusement, certains des autres réacteurs européens tels que le RHF (ILL/Grenoble), Orphée (CEA/Saclay), BR2 (Belgique) et le RJH (CEA/Cadarache), ne peuvent pas être dotés d'un tel combustible sans voir leurs performances diminuer ou leur consommation de combustible augmenter. Vers la fin des années 1990, les expériences menées avec des intermétalliques à plus forte densité en uranium tels que U₃Si ou les composés de type U₆Me (où Me peut être Fe, Ni, Mn, Co, ou Ge) ont très clairement montré un comportement défaillant avec un gonflement anormal à des taux de combustion relativement faibles [Hofman *et al.*, 1987 - Meyer *et al.*, 2000]. Pour répondre à ces problèmes, il a donc fallu poursuivre les efforts de développement d'un combustible dont la densité en uranium accrue permettrait de répondre aux conditions de fonctionnement sollicitantes de ces types de réacteurs.

▪ **Le combustible à base d'U(Mo).** La charge en uranium de ce composé métallique peut être très importante (supérieure à 8 gU/cm³), ce qui permet d'obtenir de fortes densités en ²³⁵U pour un enrichissement qui reste inférieur à 20%. Pour développer ce combustible métallique, il a fallu prendre en compte les critères de stabilité de l'uranium. En effet, l'uranium existe sous trois formes allotropiques stables en fonction de la température [Lawson *et al.*, 1988 - Eeles *et al.*, 1963] (cf. Figure 8) :

→ La phase α orthorhombique stable jusqu'à 668°C, qui ne possède pas un comportement satisfaisant sous irradiation du fait de sa structure cristallographique anisotrope et de son gonflement relativement important.

→ La phase β quadratique, stable entre 668°C et 776°C,

→ La phase γ cubique centrée, stable entre 776°C et 1135°C (température de fusion) [Dwight, 1960 - Parida *et al.*, 2001], qui se comporte de manière satisfaisante sous irradiation, avec une bonne aptitude à solubiliser les gaz de fission.

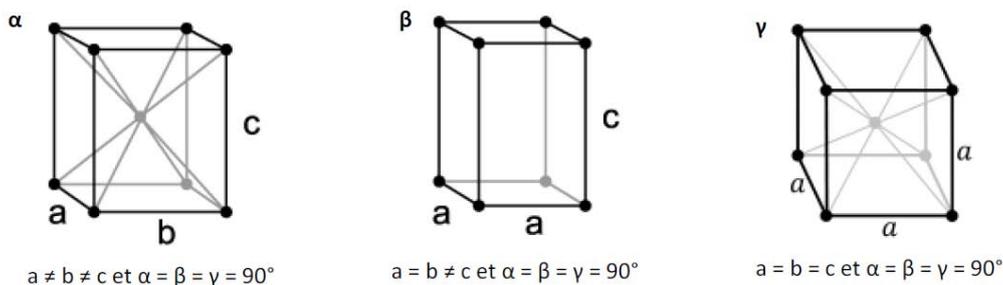


Figure 8. Différentes formes allotropiques de l'uranium.

Ainsi, pour pouvoir utiliser l'uranium métallique en tant que combustible nucléaire, la contrainte est de le maintenir sous sa forme cubique (γ) de la fabrication jusqu'au retraitement de celui-ci, en raison notamment de ses propriétés isotropes qui permettent de maintenir un gonflement « contrôlé » du combustible [Lopes, 2013]. C'est à la fin des années 1990 [Meyer *et al.*, 1997 - Meyer *et al.*, 2002 - Kim *et al.*, 2002] que la communauté internationale a situé entre 7 et 12 %m. (soit entre 17 et 25 %at.) la quantité de Mo pour laquelle la phase γ peut être maintenue jusqu'à l'ambiante, par l'intermédiaire de trempes [Cabane *et al.*, 1959] (la phase γ est dite dans ce cas « métastable »). Cette fourchette correspond à un compromis entre une quantité de Mo suffisante pour stabiliser la phase γ et une charge en U permettant d'atteindre des puissances neutroniques élevées. Les alliages métalliques uranium-molybdène permettent effectivement d'atteindre de fortes charges en uranium dans l'âme combustible : de l'ordre de 8 gU/cm³ (cas d'un combustible dispersé, soit 1,6 g ²³⁵U/cm³ pour un enrichissement limité à 20% en masse).

Dans le cas du combustible particulaire, il peut se présenter en « plaque » ou « cylindrique », selon la géométrie du cœur (charge en uranium d'environ 8 gU/cm³). Le concept dit « monolithique » a été développé pour permettre d'atteindre des densités de l'ordre de 15 gU/cm³. Dans cette configuration, une feuille d'alliage U(Mo) d'une épaisseur de 250 à 500 μ m est placée dans un gainage en alliage d'aluminium (avec éventuellement une couche barrière, en zirconium ou autre, entre la feuille d'U(Mo) et la gaine) (cf. Figure 9).

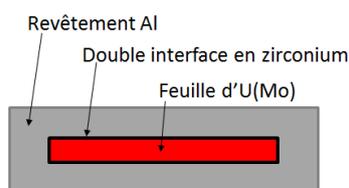


Figure 9. Représentation schématique d'un combustible monolithique avec une couche barrière de zirconium entre le combustible et la gaine [Wachs *et al.*, 2010].

Le gainage peut être assuré, entre autres, par soudage par friction (FSW) ou par pressage isostatique à chaud (HIP) aux environs de 500°C. Ce type de design concerne essentiellement des réacteurs de recherche américains de forte puissance (250 MWth) mais aussi des réacteurs de plus faible puissance thermique (20 MWth).

Notons enfin que le combustible U(Mo)/Al dispersé peut aisément être introduit dans le procédé industriel de retraitement des combustibles nucléaires (procédé PUREX en France).

En conclusion, le combustible γ -U(Mo) est aujourd'hui le candidat retenu pour la conversion des réacteurs de recherche aux combustibles LEU.

1.4. L'ALLIAGE γ -U(MO) EN TANT QUE COMBUSTIBLE DES REACTEURS DE RECHERCHE ET D'IRRADIATION DE MATERIAUX

1.4.1. PROCÉDES DE FABRICATION DE POUDRES D'ALLIAGES γ -U(MO)

Différents procédés de fabrication de poudres d'alliages U(Mo) existent mais peu d'entre eux sont réellement industrialisables. Le procédé d'atomisation est l'un des plus utilisés. Son principe est décrit ci-après.

- **Le procédé d'atomisation :** Différents procédés d'atomisation existent, tels que l'atomisation centrifuge par électrode rotative, par dépôt rotatif, ou par voie liquide (à l'eau), mais le plus utilisé est l'atomisation centrifuge par disque rotatif [Kyu *et al.*, 1998] développé par le centre de recherche nucléaire coréen KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute). Son principe consiste à verser l'alliage U(Mo) préalablement fondu dans un creuset réfractaire en graphite. Ce dernier est ensuite placé dans une chambre d'atomisation [Park *et al.*, 2010] au-dessus d'un disque en rotation. Ce dernier est sous atmosphère inerte (le plus souvent : argon ou hélium) (cf. Figure 10a, b). Suite à une fragmentation du liquide par contact avec le disque, des gouttelettes se forment et sont projetées au sein de l'atmosphère inerte où elles vont rapidement se solidifier. Les gouttes durcies sont projetées contre la paroi de la chambre d'atomisation où elles sont ensuite récupérées sous forme de poudre.

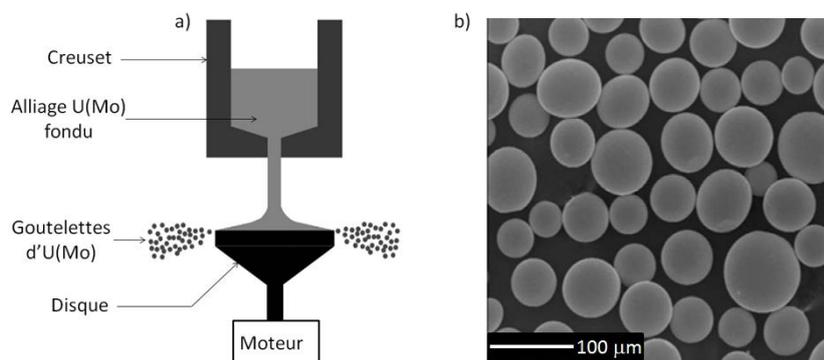


Figure 10. Schéma du procédé d'atomisation centrifuge (a) et morphologie de la poudre U(Mo) atomisée (b) [Kim *et al.*, 2007].

La granulométrie de la poudre obtenue peut varier, selon les conditions du procédé (taille, nature, vitesse de rotation du disque, vitesse de coulée de l'alliage, composition du gaz de l'enceinte [Kim *et al.*, 1999]) de quelques micromètres à plus de 200 μm , la taille moyenne des particules étant d'environ 80 μm . Des poudres issues de ce procédé ont fait l'objet de nombreux tests sous irradiations en particulier par le biais des programmes IRIS, KOMO et RERTR. Le procédé d'atomisation centrifuge permet d'obtenir une poudre en phase γ , suite à la trempe subie par les gouttelettes.

- **Les procédés de broyage ou cryo-broyage :** D'autres procédés de fabrication de poudre d'alliage U(Mo) existent mais les contraintes importantes imposées ne permettent pas leur industrialisation. Le principe de la fusion-fragmentation mécanique consiste à former, à partir d'uranium métal et de molybdène, des lingots d'alliage U(Mo) par fusion/solidification pour figer cet alliage en phase γ métastable. Ces lingots sont ensuite transformés en une poudre aux formes irrégulières en les broyant par le procédé de broyage ou cryo-broyage (cf. Figure 11a, b). Le problème réside dans la maîtrise

d'un certain nombre de caractéristiques telles que la forme, la taille et la porosité intra particulaire des particules. De plus, ces poudres contiennent des impuretés dues aux outils de broyage et/ou à l'oxydation subie lors de leur mise en œuvre [Clark *et al.*, 1998 - Prokofiev *et al.*, 2000].

▪ **Le procédé d'hydruration-déhydruration** : Un autre procédé consiste à transformer les lingots d'alliage d'uranium et de molybdène à l'état de poudres par traitement chimique. Ce traitement consiste à enlever dans un premier temps la couche superficielle d'oxyde qui recouvre les lingots, à chauffer les lingots à une température d'environ 600°C, puis à soumettre ces lingots à plusieurs cycles comprenant chacun une étape d'hydruration suivie d'une étape de déhydruration (ou HD [Neikov *et al.*, 2009]) avant de les broyer sous argon (cf. Figure 11c). A l'issue de ce broyage, les particules de trop grosse taille sont éliminées par un tri, puis un traitement thermique d'homogénéisation est effectué, à une température supérieure à 900°C, pour re-stabiliser la poudre d'alliage en phase γ métastable. Certaines de ces poudres ont fait l'objet de tests sous irradiations par le biais du programme RERTR.

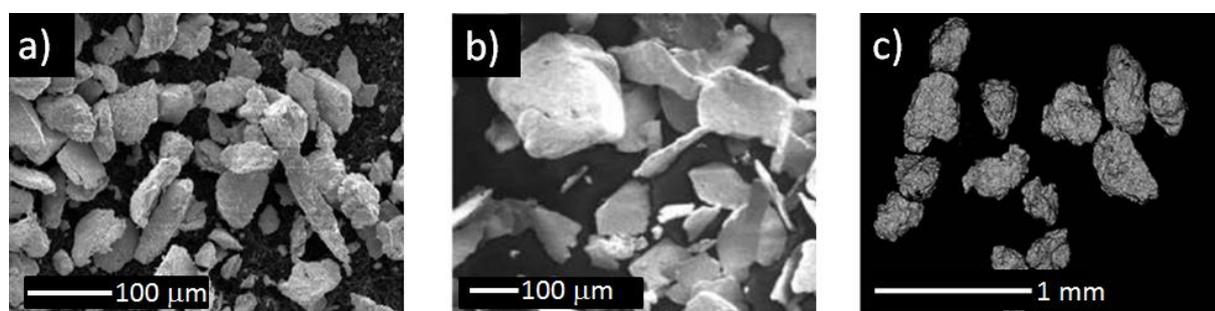


Figure 11. Examen par MEB de poudres $U(Mo)$ obtenues par broyage (a) fabrication CERCA, par cryobroyage (b) [Clark *et al.*, 1998], et par le procédé d'hydruration/déhydruration à l'Université de Rennes 1 (c).

▪ **Le procédé de magnésiothermie** [Champion¹ *et al.*, 2013 - Champion, thèse, 2013] consiste à mélanger des poudres d' UO_2 , de Mo et de Mg dans le but de former de la poudre d' $U(Mo)$ en réduisant l' UO_2 avec le Mg. Les poudres mélangées subissent des traitements thermiques (températures variant de 750 à 1100°C), sous atmosphère d'argon, durant des périodes variant de 12 à 48 h. L' UO_2 est réduit en $U(xMo)$ avec la production d'un sous-produit qui est de la magnésie (MgO). Ce sous-produit est éliminé en utilisant une solution d'acide chlorhydrique, ce qui en fait un procédé difficilement industrialisable (cf. Risques de criticité, gestion des effluents). La poudre d' $U(Mo)$ obtenue par ce procédé dispose d'une répartition granulométrique comprise environ entre 20 et 100 μm de diamètre, répartition qui varie selon la température et le temps de réaction.

Le procédé d'atomisation étant le plus industrialisé à ce jour, la suite de l'étude nous amène à étudier les propriétés et le comportement du combustible particulaire $U(Mo)/Al$ issu de ce procédé.

1.4.2. PROPRIETES DES ALLIAGES γ -U(Mo), DIAGRAMME DE PHASE ET COURBES TTT

La phase γ des alliages U(Mo) subit une décomposition eutectoïde $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ (γ' : composé U_2Mo) à la température de la transformation eutectoïde $T_E = 565^\circ C$ (cf. Figure 12).

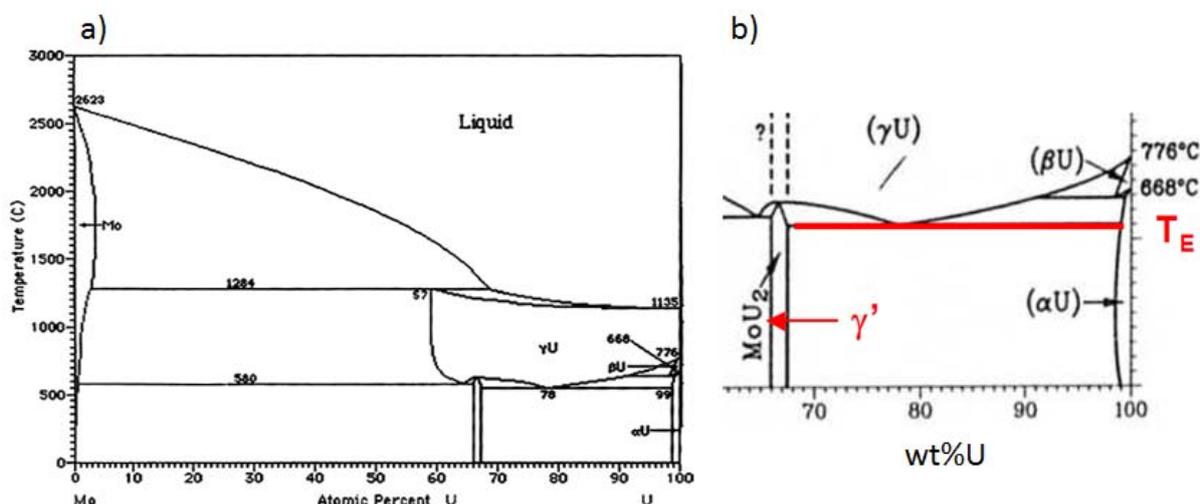


Figure 12. Diagramme binaire U(Mo), vue globale (a) et zone d'intérêt : entre 17 et 25 % at. de Mo (b) [Massalski, 1990].

En pratique, la cinétique de la décomposition de la phase γ , dite cellulaire, est suivie par les courbes Température - Temps - Transformation (TTT) qui permettent de déterminer, pour une température et à un temps donné, le pourcentage de phase γ décomposée. Un exemple de courbe TTT est montré sur la figure 13, pour un alliage U(8Mo) (c'est-à-dire contenant 8% m. de Mo) massif. La décomposition de la phase γ peut démarrer en moins d'une heure seulement, pour des températures proches du nez de la courbe TTT (situé à environ $500^\circ C$).

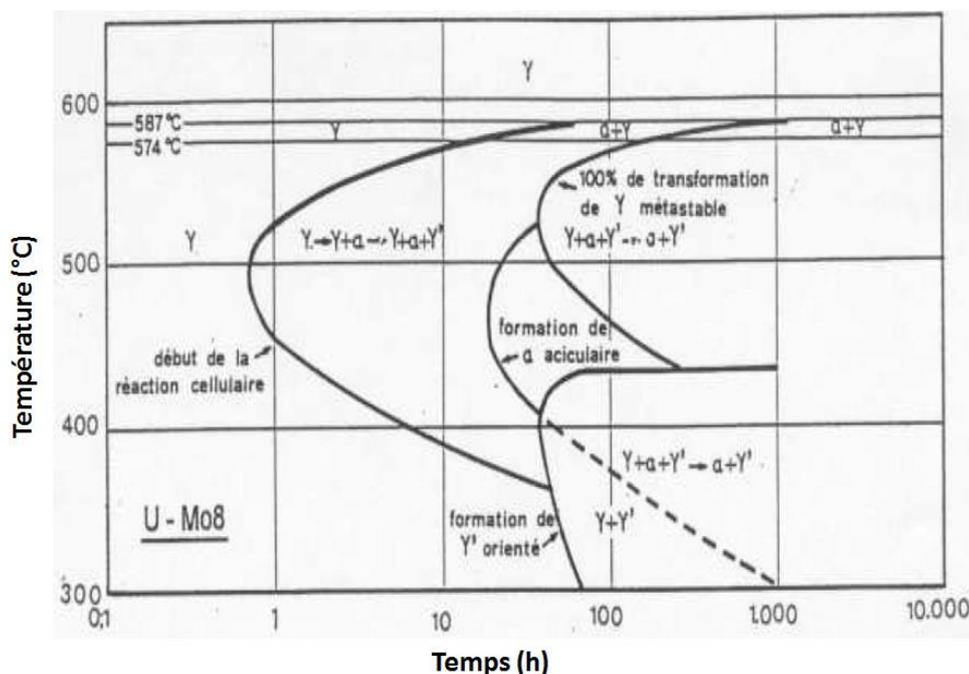


Figure 13. Courbe TTT de l'alliage U(8Mo) [Blake et al., 1974].

Le Mo, pour des concentrations comprises entre 1 et 16 %m., peut se trouver en solution solide dans la phase γ -U (selon la température ou la vitesse de trempe). Dans ce cas, le paramètre de maille de la phase γ -U(Mo) est directement lié à la concentration de molybdène dans cette dernière [Austin *et al.*, 1960 – Dwight, 1960]. La solubilité du molybdène dans la phase α -U est aussi à prendre en compte, même si cette solubilité est beaucoup plus faible que dans la phase γ -U(Mo) et est ainsi souvent négligée. A notre connaissance, une seule étude porte sur la limite de solubilité du Mo dans la phase α -U [Tangri *et al.*, 1961] : cette dernière est supposée être très faible (moins d'1 %at.). La phase alpha, lorsqu'elle est hors d'équilibre et est sursaturée en molybdène, peut montrer des distorsions :

- **une distorsion orthorhombique appelé α'** [Hills *et al.*, 1963] : la morphologie de cette phase est souvent aciculaire. Elle a été définie comme une contraction relative du paramètre b. D'autres études ont ensuite complété ces observations en montrant que des changements significatifs des paramètres a et c de la phase d'origine α sont également possibles,
- **une distorsion monoclinique** (où $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 92^\circ$) [Palancher *et al.*, 2011]. Cette phase est notée α'' U dans la littérature mais son groupe d'espace ainsi que sa structure cristalline n'ont pas encore été déterminés avec certitude [Yakel, 1974].

La position du nez de la transformation de la courbe TTT évolue avec la teneur en Mo dans les alliages U(Mo), mais également avec l'ajout d'un troisième élément d'alliage comme le montre la figure 14 [Cabane *et al.*, 1959].

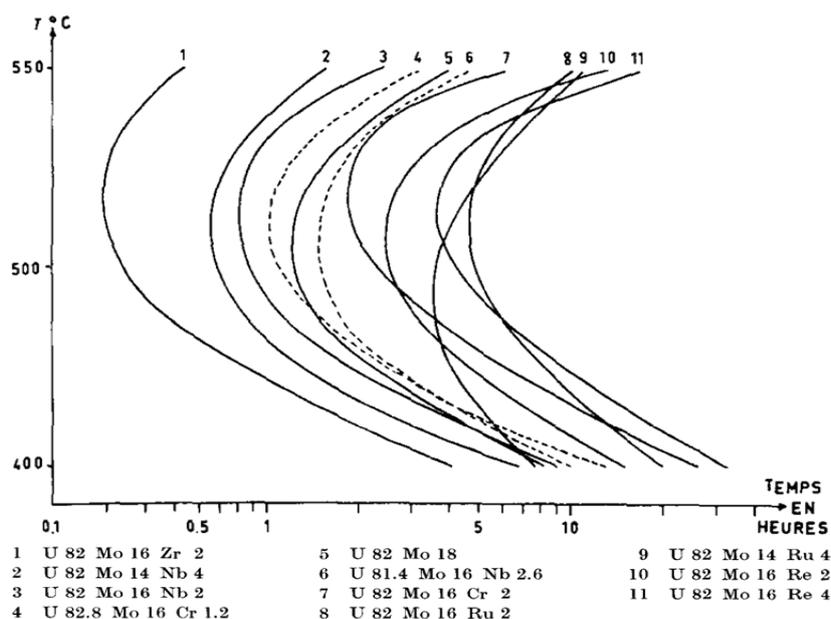


Figure 14. Courbe TTT relative à des alliages contenant 18 % d'éléments d'addition [Cabane *et al.*, 1959].

Ces différentes études sont relatives à des alliages U(Mo) massifs. Dans le cas des poudres, les mécanismes et cinétiques de décomposition de la phase γ peuvent s'avérer un peu modifiés, ainsi que cela a été montré par les travaux de Champion G. [Champion *et al.*, 2015 - Champion, thèse, 2013]. En particulier, les microségrégations en Mo présentes dans le combustible atomisé donnent lieu à des déstabilisations localement accélérées dans les zones de déplétion en cet élément.

1.5. COMPORTEMENT GLOBAL DU COMBUSTIBLE U(Mo)/Al SOUS IRRADIATION NEUTRONIQUE

Dans le cadre du développement des combustibles U(Mo)/Al, un essai d'irradiation neutronique (aussi appelé « essai d'irradiation en pile »), permet d'étudier le comportement sous irradiation neutronique du composé fissile γ -U(Mo) avec sa matrice Al. Les matériaux subissent plusieurs cycles d'irradiation durant lesquels ils vont être bombardés par un flux de neutrons. Ils sont ainsi le siège de fissions et généreront donc en leur sein des produits de fission (notamment gazeux). Dans le cas des plaques de combustible, des mesures dimensionnelles sont souvent effectuées à chaque intercycle pour évaluer leur déformation. L'arrêt de l'irradiation est décidé lorsque la déformation de la plaque de combustible est jugée trop importante vis-à-vis de critères de sûreté définis au préalable (cette déformation étant susceptible de perturber la circulation du fluide caloporteur, donc le refroidissement du combustible).

Des termes spécifiques sont employés pour qualifier les conditions d'irradiation d'un combustible :

- La durée, donnée en Jour Equivalent Pleine Puissance (JEPP) : c'est le nombre de jours d'irradiation à la puissance nominale du réacteur,
- Le flux surfacique maximum : c'est la puissance surfacique subie par les plaques (en W/cm²) au niveau du point chaud (zone la plus sollicitée neutroniquement compte-tenu du profil de puissance du réacteur),
- Le Burn-Up (BU) ou taux de combustion moyen (ou maximal) : c'est la valeur moyenne (maximale) du taux de consommation en ²³⁵U dans les plaques testées.

Des Examens Post-Irradiatoires (EPI), non destructifs et destructifs, sont ensuite réalisés sur les combustibles irradiés dans des Installations Nucléaires de Base (INB). Ces EPI consistent à caractériser expérimentalement l'ensemble du combustible (âme combustible et gainage) pour étudier l'évolution de ses propriétés physiques, physico-chimiques, mécaniques, thermiques, etc..., suite à une sollicitation neutronique. Les paragraphes suivants décrivent les principaux résultats de ces EPI, en se concentrant sur l'évolution microstructurale de l'âme combustible U(Mo)/Al, dans des combustibles dispersés.

1.5.1. PRINCIPAUX PROGRAMMES D'IRRADIATIONS DU COMBUSTIBLE U(Mo)/Al

Depuis la fin des années 90, le comportement en réacteur du combustible U(Mo)/Al a fait l'objet de diverses études basées sur des irradiations expérimentales dans le monde entier (cf. Tableau 4) comme par exemple (non exhaustif) celles des programmes RERTR1-9 et AFIP-1 (dans le réacteur américain ATR) [Hofman¹ *et al.*, 2003 - Hofman *et al.*, 2004 - Wachs, 2009] des programmes IRIS 1-3, IRIS TUM (dans le réacteur français Osiris), FUTURE [Leenaers *et al.*, 2004 - Huet *et al.*, 2005 - Ripert *et al.*, 2006 - Petry *et al.*, 2008] et E-FUTURE (dans le réacteur belge BR2) [Leenaers *et al.*, 2013], des programmes KOMO 1-5 [Ryu *et al.*, 2013] (dans le réacteur coréen HANARO) [Kim¹ *et al.*, 2002 - Park *et al.*, 2008 - Park¹ *et al.*, 2010] et des programmes KM003 et KM004 (dans le réacteur russe IVV-2M) [Popov *et al.*, 2005 - Conlon *et al.*, 2006 - Golosov *et al.*, 2007].

L'ensemble des tests a été réalisé avec des combustibles de type "plaque", à l'exception des tests d'irradiation KOMO qui concernent des combustibles de type « cylindrique » et des tests d'irradiation KM003 et KM004 qui portent sur des combustibles tubulaires à section hexagonale. L'ensemble des

combustibles a été fabriqué à partir de particules atomisées, sauf les tests d'irradiation français IRIS 1 et IRIS TUM et les tests d'irradiation russes KM003 et KM004, ainsi que certains échantillons d'irradiations RERTR, qui concernent des combustibles fabriqués à partir de particules broyées.

Tableau 4. Principaux programmes d'irradiation du combustible U(Mo) depuis la fin des années 90 [Charollais, 2010].

Programme	Laboratoires impliqués	Année de lancement	Nombre d'expériences réalisées	Réacteur utilisé	Objectifs	Type de combustible/ Méthode fabrication
RERTR	INL, ANL et Y-12 (USA)	1997/ U(Mo) particulaire (1978 : U(Mo) monolithique)	11	Advanced Test Reactor (ATR)	Comparer le comportement des poudres broyées/atomisées/HD + ajout de Si + ajouts dans l'U(Mo)	Mini-plaques
IRIS	CEA(France)/ TUM (Allemagne)/ SCK-CEN (Belgique)	1999	5	Osiris (CEA/Saclay)	Comparer le comportement des poudres broyées/ atomisées + ajout de Si + couche d'oxyde	Type RJH (plaque) / Colaminage
UMUS	CEA France	2000	1	HFR (Pays-Bas)	Comportement des poudres broyées (puissances élevées : 175 et 250 W/cm ²)	Type RJH (plaque) / Colaminage
KOMO	KAERI (Corée du Sud)	2001	5	HANARO	Comparer le comportement des poudres broyées/atomisées + ajout de Si + ajouts dans l'U(Mo) + effets de couches riches en Si, ou dépôts Si	Crayons / Extrusion
FUTURE	SCK-CEN (Belgique)/ CEA France	2003	1	BR2	Comportement de poudres atomisées (puissance élevée : 340 W/cm ²)	Type RJH (plaque) / Colaminage
KM	VNIINM/NC CP (Institut Bochvar), Moscou, Russie	2003	3	MIR/VVR-2M/IVV-2M	Design du corps combustible + %Si + pré-oxydé + dépôts	Crayons et tubes / Extrusion
LEONIDAS (CEA-CERCA-SCK-CEN)	SCK-CEN (Belgique)/ CEA (France)	2009	E-FUTURE I (2009) + E-FUTURE II (2012)	BR2	Composition optimale en Si et traitement thermique adapté	Type RJH (plaque) / Colaminage
SELENIUM (Surface Engineered Low ENriched U-Mo fuel)	SCK-CEN (Belgique)	2010	1 (2012)	BR2	Dépôts de couches de Si et de ZrN (par PVD) à la surface des particules U(Mo) (2012)	Type RJH (plaque) / Colaminage

Comme l'illustre le tableau 4, parmi ces irradiations, certaines d'entre elles testent différentes solutions remèdes aux interactions U(Mo)/Al qui seront discutées dans le paragraphe 1.6. Dans un premier temps, seul le comportement du système U(Mo)/Al sera abordé dans le paragraphe suivant.

Dans ce cadre, le programme auquel on se réfèrera préférentiellement sera le programme IRIS pour lequel la géométrie des plaques de combustibles irradiées correspond à la géométrie envisagée dans les réacteurs de recherche en Europe et en France.

1.5.2. COMPORTEMENT GLOBAL SOUS IRRADIATION DU COMBUSTIBLE U(Mo)/Al

Les expériences d'irradiation ont été conçues principalement pour déterminer l'effet des puissances spécifiques élevées (croissant d'environ 140 W/cm² à environ 340 W/cm²) sur le comportement sous irradiation du combustible particulaire U(Mo)/Al. L'objectif a été d'atteindre un taux de combustion maximum local de 70 % dans chaque essai. D'une façon générale, quel que soit le mode de gestion des cœurs de réacteur, le taux de combustion maximal local en fin de vie n'excède pas 80 %. Le comportement sous irradiation du combustible U(Mo)/Al a pu être mis en évidence grâce aux EPI (Examens Post-Irradiatoires) et notamment ceux du programme IRIS dont les conditions expérimentales sont données dans le tableau 5. Ces résultats mettent en évidence un bon comportement de l'U(Mo)/Al (stabilité dimensionnelle, rétention des produits de fission) pour certaines conditions d'irradiation. Les problèmes surviennent pour une utilisation à forts taux de combustion et à fortes puissances surfaciques avec le développement d'une couche d'interaction (CI) entre les particules U(Mo) et la matrice d'Al (cf. Figure 15), dans les systèmes matriciels ne comprenant pas ou très peu (0,3% m.) de Si (IRIS 1 -2). Cette couche d'interaction, pouvant s'écrire de façon simplifiée sous la forme U_x-Mo_y-Al_z [Allenou *et al.*, 2011], serait à l'origine du gonflement de la plaque combustible et donc de l'arrêt prématurée de l'irradiation.

Tableau 5. *Caractéristiques des combustibles et conditions expérimentales des expériences IRIS 1, 2, 3 et IRIS TUM [Leenaers *et al.*, 2004 - Dubois *et al.*, 2007 - Hamy *et al.*, 2005].*

Expérience	IRIS 1	IRIS 2	IRIS 3	IRIS TUM
Année	2000 - 2001	2003	2005 - 2006	2005 - 2007
Nombre de plaques (échelle 1)	3	4	4	4
Type de poudre U(Mo)	Broyée	Atomisée	Atomisée	Broyée
Teneur spécifiée en Mo dans U(Mo) (% mass.)	7,6 ou 8,7	7,6	7,2	8,1
Teneur en Si dans la matrice Al (% mass.)	0	0	0,3 2,1	0 2,1
Type de matrice (% mass.)	Al	Al	AlSi _{0,3} AlSi _{2,1}	Al AlSi _{2,1}
Enrichissement spécifié (% ²³⁵ U)	19,8	19,8	19,8	49,5
Charge spécifiée en U (gU/cm ³)	7,9 – 8,3	8,2 – 8,3	7,8 – 8,0	7,3 – 8,4
Porosité initiale (%)	11 à 13	1 à 2	0,8 à 2,4	8 à 9
Flux surfacique max (W/cm ²)	140	238	201	250 - 258
Température surface gaine (°C)	68	93	83	96 97
Etat de l'expérience	Terminé (arrêt prématuré pour une plaque)	Arrêt prématuré	Arrêt prématuré Terminé	Terminé Terminé
Nombre de cycles d'irradiation	10	4	7	8
Durée totale (JEPP)	241	58	131	147
Burnup moyen (% ²³⁵ U)	54,0	39	56,5	43,4 – 69,8 LEUeq
Burnup max (% ²³⁵ U)	67,5	39,7	58,8	56,3 – 88,3 LEUeq

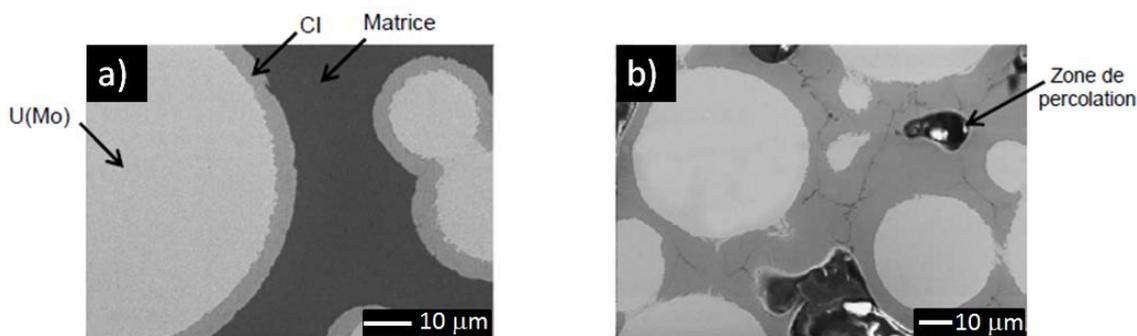


Figure 15. Micrographies électroniques (MEB, électrons rétrodiffusés) de particules U(Mo) (a) présentant une couche d'interaction de faible épaisseur puis (b) de forte épaisseur avec l'apparition de zones de percolation des bulles de gaz [Leenaers et al., 2004].

Savchenko [Savchenko *et al.*, 2006] a proposé un modèle décrivant la formation et l'évolution de la CI ainsi que ses conséquences sur le comportement des produits de fission dans le combustible. Même si ce modèle n'est pas validé dans sa globalité, il constitue une première base de compréhension intéressante. Il est décrit ci-après, en quatre étapes.

Étape 1 : Le relâchement des produits de fission dans la matrice.

Lors du premier cycle sous irradiation en réacteur, la fission de l'uranium engendre une quantité élevée de produits de fission (majoritairement du xénon et du krypton). Dans une poudre atomisée, les gaz de fission précipitent dans un premier temps dans une structure ordonnée sous forme de nanobulles (en lien avec le réseau cristallographique de la phase γ -U(Mo) de type « cubique à faces centrées », orienté parallèlement à la maille cubique centrée de l'U(Mo)). Ces produits de fission vont se positionner autour des particules U(Mo) pour former une « zone de dégâts » au sein de la matrice d'aluminium qui peut atteindre 15 μm d'épaisseur (cf. Figure 16a).

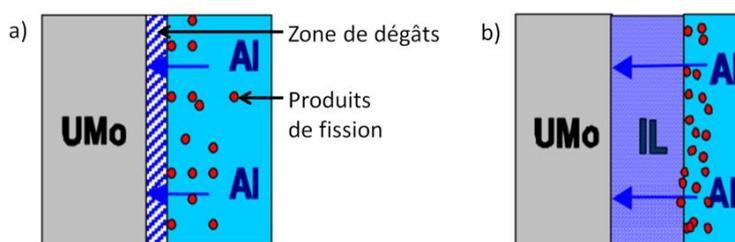


Figure 16. Relâchement de produits de fission (a) et croissance de la couche d'interaction, notée IL (en anglais Interaction Layer) (b) [Savchenko *et al.*, 2006].

Étape 2 : Croissance de la CI entre la particule U(Mo) et la matrice Al.

Suite au relâchement des produits de fission gazeux depuis la particule U(Mo) vers la matrice Al, la croissance de la CI (dans la zone de dégâts) s'effectue à la périphérie des particules d'U(Mo) en direction de la matrice Al. La CI, lors de sa croissance, va incorporer des gaz de fission qui sont présents sous forme de nanobulles dans le combustible. Cette CI est considérée comme amorphe sous irradiation par la communauté scientifique [Van den Berghe *et al.*, 2008 - Ryu *et al.*, 2009] en particulier dans le cas où la température est inférieure à 200°C. Elle serait ainsi incapable de retenir les gaz de fission créés. Les bulles ne peuvent donc plus être maintenues dans un réseau cristallographique régulier. Ces gaz de fission sont majoritairement insolubles : la croissance de la CI en direction de la matrice entraîne donc une accumulation des PF gazeux au voisinage de l'interface « CI / matrice Al » (cf. Figure 16b).

Etape 3 : Accumulation de produits de fission à l'interface CI/Matrice d'aluminium.

L'étape suivante est la formation de zones de cisaillement à l'interface avec la matrice (cf. Flèches noires sur la figure 17a) et la création de cavités dans les zones locales de l'interface CI/matrice Al par un phénomène de coalescence des bulles de produits de fission gazeux (cf. Figure 17b). Un volume significatif de la zone d'interaction entoure alors les particules U(Mo), en raison de sa croissance continue sous irradiation.

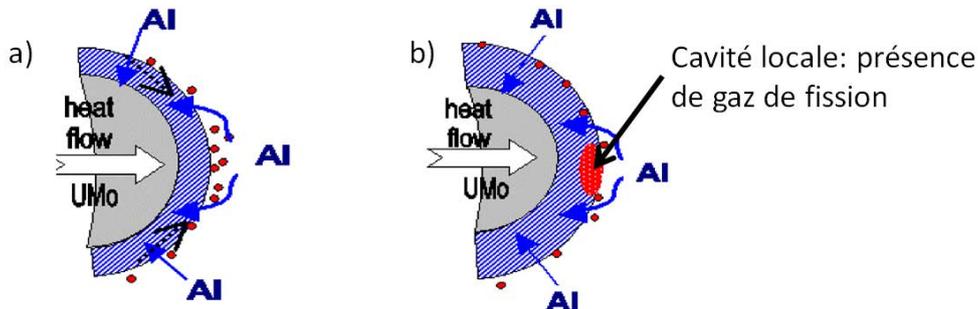


Figure 17. Coalescence des bulles de gaz de fission jusqu'à la formation de cavités [Savchenko *et al.*, 2006].

Etape 4: Phénomène de « pillowing » de la plaque combustible.

L'augmentation de la concentration des produits de fission gazeux à l'interface « CI/matrice Al », avec la croissance excessive de la CI, entraîne une augmentation de pression dans les cavités, jusqu'à atteindre une valeur de pression critique et donner lieu au phénomène de cloquage (ou pillowing) de la plaque combustible. Cela peut entraîner, à de forts taux de combustion, le déchirement et donc la ruine de l'élément combustible (cf. Figure 18).

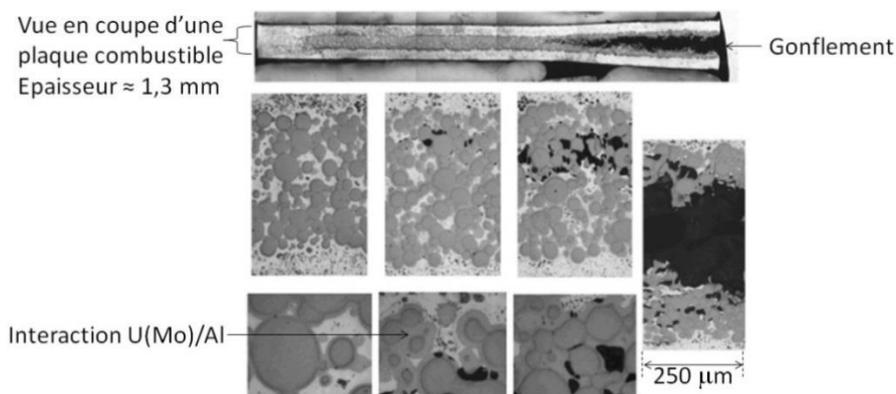


Figure 18. Micrographies optiques d'une plaque IRIS 2 au Plan de Flux Maximum [Huet *et al.*, 2005].

Ce pillowing apparaît le plus souvent au point chaud constitué par le Plan de Flux Maximal (PFM) et se caractérise par une augmentation de l'épaisseur de l'objet (plaque ou crayon) pouvant aller jusqu'à plus d'un millimètre, ce qui correspond quasiment à un doublement de l'épaisseur initiale d'une plaque de type IRIS, sur une base dont la section est d'environ 2 mm² [Ripert *et al.*, 2006].

Compte-tenu de ce comportement, un intense effort de R&D est mené au niveau international pour modifier ou supprimer l'interaction combustible/matrice.

1.6. ANALYSE DES VOIES D'AMÉLIORATION DU COMPORTEMENT DU COMBUSTIBLE U(Mo)/Al SOUS IRRADIATION

Afin d'améliorer le comportement du combustible U(Mo)/Al sous irradiation, différentes solutions ont été proposées en vue de :

- Réduire la cinétique de formation de la couche d'interaction (voire la supprimer),
- Modifier ses propriétés intrinsèques en modifiant sa composition élémentaire,
- Optimiser les caractéristiques intrinsèques (microstructure...) des particules U(Mo), en particulier pour améliorer la rétention des produits de fission (PF) gazeux.

Les principales voies d'amélioration (ou combinaisons de celles-ci) actuellement en cours de développement au niveau international sont les suivantes :

- **La modification des particules fissiles par ajout d'alliage au composé fissile γ -U(Mo).** Cette solution est mise en œuvre au sein du combustible avec une matrice aluminium, mais peut également être mise en œuvre en présence d'une matrice Al(Si), dans l'objectif d'obtenir un effet synergique avec celui dû au Si.
- **La modification de la matrice par ajout d'un élément à l'Al.** L'objectif est de modifier la nature de la CI (pouvant influencer son comportement vis-à-vis de la rétention des gaz de fission) ainsi que la cinétique de formation de cette dernière. Le principal candidat étudié à ce titre est le silicium.
- **La modification de l'interface U(Mo)/Al par un revêtement autour des particules d'U(Mo)** dans l'objectif de supprimer ou de ralentir fortement le développement de la couche d'interaction et/ou d'en modifier les propriétés, notamment vis-à-vis de la rétention des gaz de fission. Le revêtement des particules d'U(Mo) est étudié en présence d'une matrice d'Al, mais il peut aussi être développé en couplage avec une matrice Al(Si) dans l'objectif d'améliorer encore davantage l'effet remède obtenu.

1.6.1 PREMIERE VOIE ALTERNATIVE : AJOUT D'UN ELEMENT TERNAIRE X A L'ALLIAGE γ -U(Mo)

Afin de ralentir voire supprimer la formation de la couche d'interaction entre l'U(Mo) et la matrice Al, différents éléments d'addition à l'U(Mo) ont été testés en présence d'Al pur lors d'expériences hors pile [Vaz De Oliveira *et al.*, 2008 - Rodier *et al.*, 2007 - Park *et al.*, 2007 - Park *et al.*, 2008 - Komar *et al.*, 2009] puis, pour certains éléments prometteurs, lors d'expériences en pile [Park¹ *et al.*, 2008 - Hofman *et al.*, 2008 - Kramer *et al.*, 1963]. Certains ont notamment pu être testés en présence de Si dans la matrice Al, aboutissant à des systèmes quaternaires, U(Mo,X)/Al(Si). On citera en tant qu'éléments d'addition le Si [Kim *et al.*, 2005 - Park *et al.*, 2005 - Olivares *et al.*, 2007], l'Al, le Sn, le Pt [Komar *et al.*, 2009], le Cr et plus particulièrement le Ti et le Zr (Ryu *et al.*, 2013 (Programme KOMO 5) - Allenou *et al.*, 2014].

Les résultats des EPI sont mitigés : certains éléments, comme le Ti et le Pt, ne conduisent pas à la mise en évidence d'un effet bénéfique net de leur ajout à l'U(Mo), que ce soit dans une matrice Al ou Al(Si) [Hofman *et al.*, 2008-Komar *et al.*, 2009]. D'autres, comme le Zr, déstabiliseraient la phase γ -U(Mo). On pourra se référer à la thèse d'Allenou (2011) qui présente plus en détail les résultats relatifs aux études portant sur cette voie d'amélioration.

De façon générale, la voie de l'alliage U(Mo, X) semble moins pertinente comparée à celle de l'ajout de Si dans la matrice, ce qui fait que cette première voie a été à peu près abandonnée aujourd'hui au profit des deux suivantes (voir ci-après).

1.6.2. DEUXIEME VOIE ALTERNATIVE : L'AJOUT DE SI DANS LA MATRICE AL

C'est grâce à des études hors pile et en pile que le silicium a été choisi comme élément d'ajout dans la matrice Al des combustibles U(Mo)/Al particuliers, et cela afin de remédier aux interactions âme fissile-matrice intervenant sous irradiation neutronique. Il se retrouve sous forme de précipités dans l'Al.

Les expériences d'irradiation sur des plaques avec IRIS 3 [Rippert *et al.*, 2006] et IRIS TUM [Petry *et al.*, 2008], sur des mini plaques du programme RERTR [Hofman *et al.*, 2006] ou sur des crayons avec KOMO 3, 4 et 5 [Kim¹ *et al.*, 2005 - Ryu *et al.*, 2013] ont toutes montré l'effet bénéfique de l'addition de silicium dans la matrice d'aluminium. Les quantités de silicium testées ont été progressivement augmentées de 2 %m. à 12 %m. (cf. Tableau 6) où se trouve le point eutectique du système binaire Al-Si afin d'étudier son influence sur la cinétique de formation de la couche d'interaction U(Mo)/Al(Si).

Le tableau 6 reprend l'ensemble des irradiations ayant eu lieu à l'échelle européenne pour le développement du combustible U(Mo) particulière, en relation en particulier avec l'ajout de Si dans la matrice. Notons que les poudres ont été enrichies à 20 % en ²³⁵U sauf pour IRIS-TUM (enrichissement à environ 50 %) et que les densités en matière fissile des plaques avoisinaient 8 gU/cm³.

Tableau 6. Résumé des principales caractéristiques des irradiations de combustibles U(Mo) particulières réalisées en Europe (le taux de combustion est exprimé en équivalent LEU).

Nom (année d'irradiation)	Composition de la matrice, type de poudre U(Mo)	Flux surfacique (W/cm ²)	Taux de combustion max. (% ²³⁵ U)	Résultats	Références
IRIS 1 (1999)	Al pur, poudre broyée	140	67,5	OK (i.e. comportement des plaques satisfaisant)	Huet <i>et al.</i> , 2003
UMUS (2000)	Al pur, poudre broyée	250	20	Echec (i.e. plaques sorties prématurément)	Huet ¹ <i>et al.</i> , 2003
IRIS 2 (2001)	Al pur, poudre atomisée	238	39,7	Arrêté (i.e. plaques sorties après quelques cycles)	Lemoine <i>et al.</i> , 2004
FUTURE (2002)	Al pur, poudre atomisée	340	33	Arrêté	Leenaers <i>et al.</i> , 2004
IRIS 3 (2005)	Al + 2% _m . Si (alliage Al-Si), poudre atomisée	201	68,8	OK	Ripert <i>et al.</i> , 2006
IRIS 4 (2008)	Al + 2% _m . Si (alliage Al-Si), poudre atomisée pré-oxydée	270	55	OK	Ripert <i>et al.</i> , 2009
IRIS-TUM (2008)	Al + 2% _m . Si (alliage Al-Si), poudre broyée	250-258	88	OK	Leenaers <i>et al.</i> , 2011
E-FUTURE (2010)	Al + 4 et 6% _m . Si (mélange)	470	71	OK	Iltis <i>et al.</i> , 2010 – Van den Berghe <i>et al.</i> , 2012 – Leenaers <i>et al.</i> , 2013
E-FUTURE II (2012)	Al + 7% _m . Si (alliage Al-Si) Al + 12% _m . Si (alliage Al-Si et mélange)	470	30 54	Arrêté Echec	Charollais <i>et al.</i> , 2011 Breitkreutz <i>et al.</i> , 2013

Au cours de la fabrication des premières plaques combustibles d'U(Mo)-Al(Si) (comme celles de l'irradiation IRIS 3), les constituants ont été soumis à différents traitements thermiques (dues au laminage à chaud, recuit...) entraînant une diffusion de Si, initialement sous forme de précipités (sa solubilité dans l'Al étant très faible) jusqu'aux particules U(Mo), du fait d'une forte affinité entre l'uranium et le silicium. Cela a conduit à la formation de couches d'interaction enrichies en Si (sous forme de siliciures) irrégulières à la surface des particules U(Mo) de type $U(Al,Si)_3$, U_3Si_5 ou $(U,Mo)(Al,Si)_3$ selon les conditions de fabrication. L'irradiation IRIS 3 a ainsi eu pour objectif d'évaluer l'influence de l'ajout de Si dans la matrice Al, avec deux plaques contenant des teneurs différentes en Si : 0,3 et 2,1% [Dubois *et al.*, 2007] (le détail du programme IRIS est donné dans le tableau 5 dans la partie 1.5.2.). Les résultats des EPI de cette irradiation ont montré que la plaque contenant très peu de Si dans la matrice Al (0,3%.) a présenté un important gonflement d'environ 1 mm (cf. Valeur hors échelle dans la figure 19a) pour des densités de fission d'environ $2,8 \cdot 10^{21}$ f.cm³, similaire au comportement d'une plaque ne comportant pas de Si (IRIS 2). Par contre, ce gonflement était de seulement 85 μ m pour la plaque contenant 2,1% de Si, pour des densités de fission d'environ $4,1 \cdot 10^{21}$ f.cm³ (cf. Figure 19).

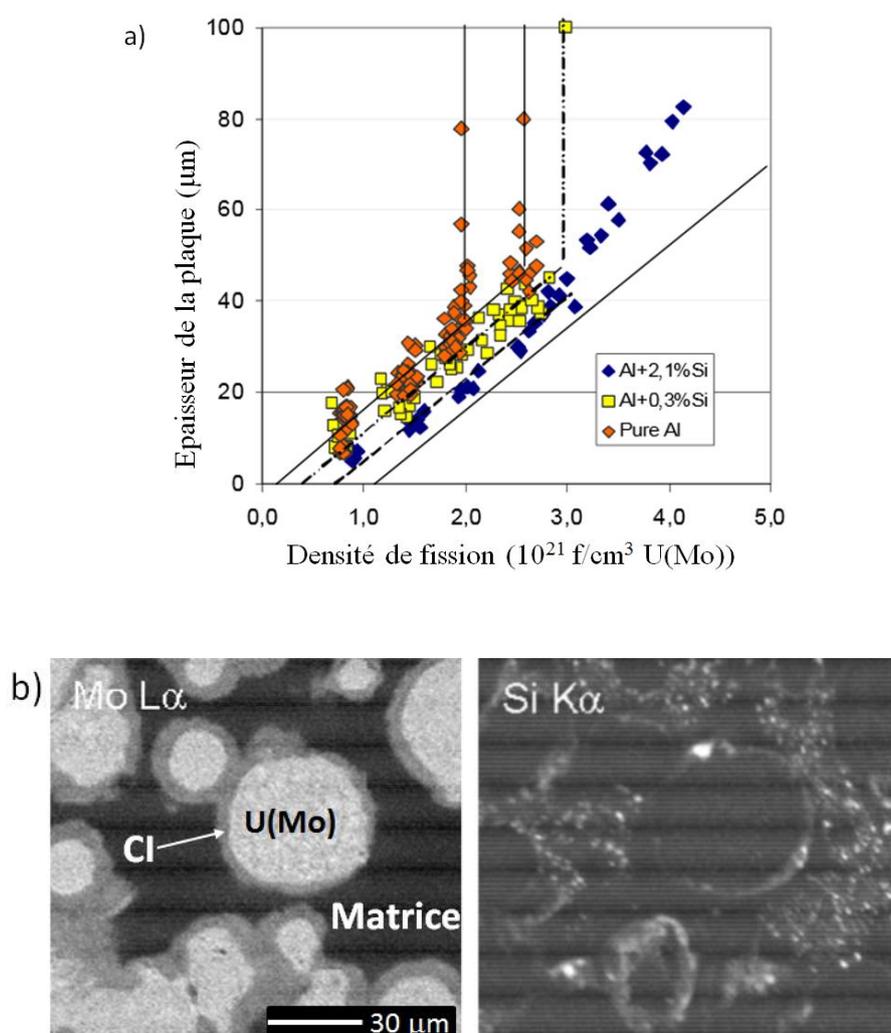


Figure 19. Effet de l'addition de Si dans la matrice Al sur le comportement de la plaque, (a) micrographie électronique (électrons rétrodiffusés) [Rippert *et al.*, 2006] et (b) cartographie de répartition du Si montrant sa localisation dans la couche d'interaction (irradiation IRIS 3) [Van Den Berghe *et al.*, 2014]

La figure 19b montre que les couches d'interaction enrichies en silicium, formées lors de la fabrication des plaques à matrice Al-Si, étaient toujours présentes à l'issue de l'irradiation IRIS 3. Leur cinétique de croissance et leurs propriétés physico-chimiques s'avéraient modifiées par rapport à celle d'une CI ne contenant pas de Si. Ainsi, les caractérisations microstructurales effectuées ont montré que le développement de la CI sous irradiation était resté limité et s'était accompagné d'une meilleure rétention des bulles des gaz de fission, responsables du gonflement de la plaque combustible lorsqu'il n'y a pas ou très peu de Si dans la matrice et qu'une CI riche en Al se développe. Toutefois, compte-tenu de la faible teneur en Si dans la matrice (2%) et de sa répartition initiale hétérogène, cet effet bénéfique n'était pas optimal.

Ainsi, les constats effectués sur les tests d'irradiation IRIS 3 [Rippert *et al.*, 2006], sur des plaques Al+2%Si contenant de l'U(Mo) particulaire ont permis de conclure sur l'éventuelle efficacité de l'augmentation de la quantité de Si dans la matrice Al. Cela a permis, par la suite, d'évaluer par calcul une teneur optimale de Si de l'ordre de 4 à 6 %m. [Kim¹ *et al.*, 2007] pour réduire l'effet de gonflement des plaques, même pour des flux surfaciques élevés, tels que 450 W/cm². La deuxième étape a donc consisté à fabriquer des plaques avec une teneur en Si de 6 %m. dans le cadre de l'expérience E-FUTURE.

Pour l'irradiation d'E FUTURE, les quatre plaques d'U(Mo)-Al(Si) contenant 4 ou 6% de Si ont été soumises intentionnellement à des traitements thermiques afin d'exacerber la formation d'une importante couche d'interaction enrichie en Si autour des particules U(Mo) : soit un traitement thermique à 425°C pendant 2 heures, soit un traitement thermique à 475°C pendant 2 ou 4h [Leenaers *et al.*, 2013]. Sous irradiation, ces plaques ont montré un comportement satisfaisant jusqu'à un taux de combustion de 60 % puis un gonflement anormal est apparu à partir de 65 %. D'autres plaques ont donc été fabriquées avec une teneur en Si de 7 et 12 %m. (point eutectique) dans le cadre de l'expérience E-FUTURE II, qui a dû être arrêtée prématurément en raison d'une forte déformation et d'un gonflement excessifs des plaques. Les raisons de ces déformations sont multiples : propriétés intrinsèques de la matrice Al(Si), processus de fabrication des plaques, manipulation...

Ces différents résultats ont permis de conclure que l'ajout de silicium dans la matrice d'Al permet de modifier, de façon bénéfique, la croissance d'une couche d'interaction dans des conditions d'irradiation modérées. Cette solution reste cependant limitée si l'on tient compte de la disponibilité du Si lorsqu'il est initialement sous forme de précipités dispersés dans l'Al. Pour y remédier, une des solutions envisagées consiste à obtenir une « couche de diffusion », ou un « dépôt » riche en Si directement à la surface des particules U(Mo). Ce point est traité dans le paragraphe suivant.

1.6.3. TROISIEME VOIE ALTERNATIVE : REVETEMENT DES PARTICULES U(MO) PAR UNE COUCHE A EFFET BARRIERE

Le choix du « revêtement » (ou de la couche) de la poudre U(Mo) doit être réalisé en tenant compte du fait qu'il doit tenir l'un (ou les deux) rôle(s) suivant(s) :

- **Servir de barrière physique** entre la particule d'U(Mo) et la matrice à base d'aluminium, destinée à empêcher la diffusion entre les deux matériaux et donc la formation de la couche d'interaction,
- **Etre un matériau "sacrificiel"** pouvant être consommé par réaction avec l'uranium pour donner lieu à la formation d'une couche d'interaction stable sous irradiation, c'est-à-dire ralentissant/inhibant la réaction entre l'U(Mo) et l'Al et ayant des propriétés de rétention des gaz de fission.

L'ensemble des matériaux étudiés en tant que « barrière de diffusion » ou « barrière sacrificielle » envisagés en tant que tels dans les combustibles U(Mo)/Al, est récapitulé dans le tableau 7. Ces études ont été réalisées, hors irradiation, sur des couples de diffusion et, sous irradiation, sur des combustibles de type particulaire et/ou monolithique.

Tableau 7. Revêtements (ou couches) étudié(e)s ou envisagé(e)s en tant que revêtements « barrière de diffusion » dans les combustibles U(Mo)/Al.

Type de revêtement ou couche	Equipe	Méthode	Type de test	Résultats	Références
Nb Zr -1Nb	Russe	Plasma	En pile	Formation d'intermétalliques sous irradiation	Birzhevoy <i>et al.</i> , 2007, Birzhevoy <i>et al.</i> , 2009
				Bon effet barrière dans des conditions d'irradiations modérées	
Zr	Américaine	Procédé FSW/HIP	Hors pile	Combustible monolithique : formation d'intermétalliques à la fabrication	Keiser <i>et al.</i> , 2007
Ni					
Ti	Française	Mélange et fusion des métaux Ti et U(Mo)	Hors pile	Formation lingot U-Mo-Ti. Barrière de diffusion à l'Al testée via des essais en couple de diffusion	Rodier <i>et al.</i> , 2007
Alumine	Française	Ablation laser / CVD	Hors pile	Effet positif de l'alumine autour des particules U(Mo)	Allenou, 2011, Champion, 2013
Siliciures Si	Européenne	Traitement thermique	En pile (E-FUTURE)	Effet positif du Si dans la matrice Al.	Fréry <i>et al.</i> , 2010, Ryu ¹ <i>et al.</i> , 2009, Ryu <i>et al.</i> , 2010
	Coréenne	Mélange poudre U(Mo) et Si et traitement thermique	En pile (KOMO -4) En pile (KOMO -5) 2011	Effet positif du Si dans la matrice Al/ autour des particules U(Mo)	
	Belge	PVD	En pile (SELENIUM) 2012	Effet positif du dépôt de Si autour des particules U(Mo)	
Oxyde UO _x	Russe	Oxydation	En pile (KM/RERTR) 2009	Bon effet barrière dans des conditions d'irradiation modérées	Birzhevoy <i>et al.</i> , 2007, Birzhevoy <i>et al.</i> , 2009
	Française	Oxydation	Hors pile + En pile (IRIS 4)	En présence d'une matrice Al : effet supérieur à une référence En présence d'une matrice Al-Si : effets antagonistes	
Nitrure ZrN	Russe	Traitement thermique	En pile (KM/RERTR) 2009	Très bon effet barrière dans des conditions d'irradiation modérées	Izhutov <i>et al.</i> , 2011-2013
	Belge	PVD	En pile (SELENIUM) 2012	Effet positif du dépôt de Si autour des particules U(Mo)	
Nitrure TiN	Française	/	Hors pile	Barrière de diffusion à l'Al (localement) testée via des essais en couple de diffusion	Rodier <i>et al.</i> , 2007

▪ **Revêtement Nb et Zr-1Nb sur particules U(Mo).** Parmi les revêtements métalliques, des irradiations expérimentales russes IVV-2M ont testé le comportement des particules d'U(Mo) revêtues

de Nb et Zr-1Nb dispersées dans une matrice Al(0,3Si), pour des sollicitations neutroniques et thermiques modérées [Birzhevoy *et al.*, 2007 - Birzhevoy *et al.*, 2009]. Les résultats montrent que les déformations des plaques combustibles étaient moindres que celles du combustible de référence U(Mo)/Al(0,3Si) (sans revêtement autour des particules d'U(Mo)). L'épaisseur initiale du revêtement de Zr-1Nb est conservée car il n'y a aucune réaction entre le dépôt et l'alliage U(Mo). Il y a aussi très peu d'interdiffusion avec la matrice Al (contrairement au cas du dépôt Nb). Le revêtement de Zr sur l'U(Mo) est également envisagé pour améliorer le comportement sous irradiation des combustibles monolithiques mais des réserves sont émises quant aux phases d'interaction formées avec le gainage en alliage d'Al : celles-ci pourraient avoir des effets indésirables sur la stabilité générale du combustible sous irradiation [Keiser *et al.*, 2007].

- **Revêtement Ni sur particules U(Mo).** Le Ni avait aussi été retenu pour ses caractéristiques mécaniques similaires à celles du Nb, notamment en terme de ductilité, c'est-à-dire sa capacité à se déformer plastiquement, sans se rompre. Cependant des études ont montré que le Ni interagit fortement avec l'Al. De ce fait, un revêtement de Ni n'est pas préconisé pour diminuer la cinétique d'interaction U(Mo)/Al [Keiser *et al.*, 2007].

- **Revêtement Ti sur particules U(Mo).** Des études hors pile réalisées à 600°C sur des couples de diffusion U(Mo)/Ti/Al montrent que le Ti serait potentiellement intéressant pour prévenir des interactions U(Mo)/Al [Rodier *et al.*, 2007]. Il existe cependant une faible interaction du côté Al correspondant vraisemblablement au composé intermétallique Al₃Ti. Des essais à des températures supérieures (800°C) ont montré que l'interface entre l'U(Mo) et le composé défini s'est trouvée complètement exempte d'interaction dans tous les cas. D'après ces travaux, un revêtement base Ti pourrait constituer une solution efficace pour réduire et/ou supprimer l'interaction U(Mo)/Al.

- **Couche type UO_x sur particules U(Mo).** Parmi les couches non métalliques, les couches de type oxyde d'uranium UO_x obtenues par oxydation ménagée de particules U(Mo) dispersées dans une matrice Al ou Al(Si) ont fait l'objet d'irradiations expérimentales russes (IVV-2M) [Birzhevoy *et al.*, 2007 - Birzhevoy *et al.*, 2009] et françaises (IRIS 4) [Charollais *et al.*, 2009 - Rippert *et al.*, 2009]. Les EPI montrent qu'une couche d'oxyde aurait bien un effet favorable, lorsque la matrice est en Al pur mais que la combinaison d'une couche d'oxyde autour des particules d'U(Mo) et de l'ajout de Si dans la matrice s'avérerait moins efficace que l'utilisation seule d'un ajout de Si dans la matrice. Le Si a un effet bénéfique sur la déformation globale du combustible : les plaques de combustible à matrice Al pur montrent une déformation légèrement supérieure aux plaques de combustibles à matrice Al+Si.

- **Revêtement nitruré (ZrN et TiN) sur particules U(Mo).** D'après les résultats obtenus par les russes, des revêtements de type nitrure, tels que le ZrN seraient de très bonnes barrières de diffusion pour prévenir l'interaction U(Mo)/Al et accommoder les gaz de fission, du moins pour des sollicitations modérées [Izhutov *et al.*, 2011]. Des essais ont permis de constater que, dans une matrice Al, il n'y avait pas d'interaction, au niveau des précipités de TiN présents dans l'alliage U(Mo,Ti) au voisinage de l'interface réactionnelle. Dans le cadre du programme SELENIUM (cf. Tableau 8), dans le réacteur BR2, une irradiation a pu mettre en évidence l'effet bénéfique d'un revêtement de ZrN (déposé par PVD, et d'une épaisseur voisine de 1µm) autour des particules U(Mo) dans une matrice Al.

- **Revêtement alumine sur particules U(Mo).** L'alumine a été identifiée comme un candidat satisfaisant suite aux études réalisées hors pile sur des couples de diffusion [Allenou *et al.*, 2011]. Des couches d'alumine d'épaisseurs comprises entre 50 et 400 nm ont été réalisées par ablation laser sur des substrats plans γ-U(Mo), puis les échantillons ont été mis en contact avec des échantillons

d'aluminium avant d'être soumis à des recuits d'inter-diffusion selon le protocole décrit par [Allenou *et al.*, 2010 - Allenou *et al.*, 2011]. Les résultats montrent que l'épaisseur de la couche d'interaction diminue fortement, jusqu'à devenir nulle, lorsque l'épaisseur du dépôt à la surface du couple de diffusion est augmentée [Allenou *et al.*, 2011]. Les dépôts d'alumine réalisés par CVD en lit fluidisé sur les particules d'U(Mo) lors de la thèse de Champion (2013) ont été soumis à un recuit d'interdiffusion de 4h durant 550°C. Les résultats montrent qu'il n'y a aucune CI autour des particules U(Mo), alors que c'est le cas pour des particules U(Mo) non revêtues (échantillon de référence) ayant subi les mêmes conditions de recuit, l'épaisseur de la CI atteignant alors quelques dizaines de micromètres.

▪ **Couches de siliciures sur particules U(Mo) obtenues par diffusion.** L'ajout de Si dans la matrice Al des plaques combustibles U(Mo)/Al(Si) a permis de développer, par des traitements thermiques optimisés, la diffusion du Si autour des particules U(Mo). Les résultats satisfaisants obtenus après les irradiations IRIS 3 [Rippert *et al.*, 2006], E-FUTURE et E-FUTURE II [Koonen *et al.*, 2009 - Fréry *et al.*, 2010] ont permis d'évaluer la quantité optimale de Si à rajouter à la matrice d'Al, variant ainsi de 2%*m.* à 12%*m.* Une autre méthode développée par KAERI a consisté à faire croître au préalable une CI riche en Si sur les particules U(Mo) par un recuit à haute température (1000°C) dans un lit de poudre de Si. Cela a encore augmenté l'effet bénéfique du Si [Kim *et al.*, 2014] puisque les résultats des irradiations KOMO-4 et -5 [Kim *et al.*, 2012, Ryu¹ *et al.*, 2009 - Ryu *et al.*, 2010] ont clairement montré que la variation de la teneur en Si de 2 à 8%*m.* a entraîné une diminution de l'épaisseur de la CI comparée à un système U(Mo)/Al (la CI passant ainsi d'une épaisseur d'environ 40 μm à environ 12 μm). Cependant, les pré-couches de siliciures obtenues par ces procédés n'étaient pas forcément homogènes autour des particules U(Mo) et il était difficile de s'assurer que toutes les particules aient pu bénéficier de cette diffusion du Si.

▪ **Revêtement de Si sur particules U(Mo).** Le projet SELENIUM (cf. Tableau 8) [Leenaers *et al.*, 2015] s'est concentré sur l'élaboration d'une couche faite de Si déposée directement autour des particules U(Mo) par le procédé de PVD. Il participe donc également à la voie d'optimisation qui porte sur l'ajout de Si dans le système U(Mo)/Al. Les revêtements de ZrN avaient été réalisés par ce même procédé et les épaisseurs obtenues étaient d'environ 1 μm . Dans le cas d'un dépôt de Si autour des particules U(Mo), l'épaisseur est d'environ 600 nm, la phase U_3Si_5 étant susceptible de se former lors de la fabrication des plaques. Le fait de placer directement le Si à l'interface particule/matrice permet de s'affranchir de la problématique du transport du silicium qui se pose lorsqu'il est dispersé dans la matrice Al-Si, que ce transport se fasse de façon thermique pendant l'étape de fabrication ou en pile sous l'effet de l'irradiation.

Tableau 8. Caractéristiques du programme d'irradiation SELENIUM

Expérience	SELENIUM	
	2012	2012
Année	2012	2012
Type de poudre U(Mo)	Atomisée + couche 600 nm Si	Atomisée + couche 1 µm ZrN
Teneur spécifiée en Mo dans U(Mo) (% mass.)	7,2	7,2
Type de matrice	Al	Al
Enrichissement spécifié (% ²³⁵ U)	19,8	19,8
Charge spécifiée en U (gU/cm ³)	7,9	8
Porosité initiale (%)	3,2	5,7
Flux surfacique max (W/cm ²)	421	466
Etat de l'expérience	Terminée	Terminée
Durée totale (JEPP)	70	70
Burnup moyen (% ²³⁵ U)	47,9	47,5
Burnup max (% ²³⁵ U)	69,2	69,6
Gonflement	11%	14%

Les résultats des EPI de l'irradiation SELENIUM montrent un gonflement de la plaque d'environ 11% pour le combustible U(Mo) revêtu de Si, contre un gonflement de 14% pour le combustible U(Mo) revêtu de ZrN, même si pour ce dernier, le flux surfacique a été légèrement plus important, 466 W/cm² contre 421 W/cm² pour l'U(Mo) revêtu de Si. Il est à noter que dans des conditions similaires, les plaques d'E-FUTURE ont présenté un gonflement de 44% dans le meilleur des cas [Van den Berghe¹ *et al.*, 2013]. Les dépôts de Si et ZrN semblent donc être prometteurs.

Sur la base des résultats précédents, le silicium a été sélectionné dans le cadre de la thèse dans l'objectif d'atteindre l'effet barrière sacrificielle recherché. Pour réaliser un revêtement de Si sur les particules U(Mo), nous avons été amenés à identifier un procédé de dépôt adéquat.

1.7. CHOIX DU PROCÉDE POUR LA MISE EN ŒUVRE D'UN DÉPÔT DE SI SUR LES PARTICULES U(MO)

Le procédé à mettre en œuvre dans le cas des combustibles de type particulaire pour obtenir un revêtement autour des particules d'U(Mo) est, d'un point de vue technologique, potentiellement critique (surtout dans la perspective d'une production industrielle de poudre revêtue). L'évaluation d'un procédé de dépôt doit se faire en tenant compte de différents critères. Un premier critère est la capacité du procédé à s'accommoder aux contraintes liées à l'U(Mo) et aux caractéristiques de dépôt visées, notamment sa nature et son épaisseur. Un autre critère à prendre en compte est la qualité du dépôt obtenu. Pour ce dernier, on peut citer le taux de revêtement des particules, l'adhérence des films sur le substrat et l'homogénéité de l'épaisseur des dépôts. L'épaisseur de la couche barrière visée devrait être comprise entre 100 nm et 1 µm [Allenou *et al.*, 2011]. Ce critère s'appuie sur les réflexions suivantes :

→ L'épaisseur de la couche ne doit pas être trop élevée afin de perturber le moins possible le flux de neutrons ainsi que le transfert de chaleur,

→ L'épaisseur du revêtement ne doit pas modifier significativement le diamètre des particules d'U(Mo) afin de ne pas modifier la charge en U des plaques combustibles,

→ L'épaisseur (donc l'adhérence) doit être compatible avec la mise en œuvre d'un procédé de laminage potentiellement traumatisant pour les dépôts.

A ce jour, la diffusion activée par traitement thermique ayant montré ses limites dans le développement contrôlé d'une pré-couche riche en Si autour des particules U(Mo) dans le cas d'un combustible U(Mo)/Al(Si) (confirmée par l'irradiation E-FUTURE), trois procédés de dépôt de Si sur particules U(Mo) pourraient être envisagés: celui développé par les Coréens, le dépôt physique à partir d'une phase vapeur (ou PVD pour Physical Vapor Deposition) [Van den Berghe *et al.*, 2011] et le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) [Pasqualini *et al.*, 2005]. Ces trois procédés sont explicités ci-après.

▪ **La méthode développée par les coréens (KAERI).** Cette méthode a permis le revêtement des particules U(Mo) d'une couche de Si dans le cadre de l'irradiation KOMO-5 [Kim *et al.*, 2014]. Elle consiste à mélanger la poudre d'U(Mo) atomisée avec de la poudre de Si pure à 99%. L'ensemble est chauffé dans une enceinte à 1000°C, sous une pression de 1 Pa durant 1 heure. Après cette chauffe, une couche riche en Si d'une épaisseur d'environ 5 µm se crée autour des particules U(Mo). Les caractérisations montrent qu'une phase proche de U_3Si_5 a été formée sur l'extérieur de la couche, tandis qu'une phase $U_4Mo(Mo_xSi_{1-x})Si_2$ a été formée sur l'intérieur de la couche. Cependant, le procédé doit être amélioré en vue de fournir un revêtement uniforme sur les particules et optimiser la qualité de la couche.

▪ **Le dépôt physique à partir d'une phase vapeur (PVD).** Ce procédé a été utilisé par l'équipe de recherche du SCK (Belgique) pour revêtir les particules U(Mo) de Si ou de ZrN, particules ayant fait l'objet de l'irradiation SELENIUM (Surface Engineering of Low ENriched Uranium-Molybdenum). Le résultat des EPI a mis en évidence l'efficacité de la couche de Si de 300 et 600 nm d'épaisseur. L'utilisation du procédé PVD [Van den Berghe *et al.*, 2010 - Leenaers¹ *et al.*, 2013] a été prometteuse puisque l'épaisseur de la couche était homogène (cf. Figure 20) et relativement dense. Elle présente notamment une bonne adhérence, même si de petites zones endommagées ont été constatées suite au laminage des plaques. Ce revêtement donne lieu au développement d'une couche d'interaction riche en Si, de faible épaisseur, suite à des recuits ou des irradiations aux ions.

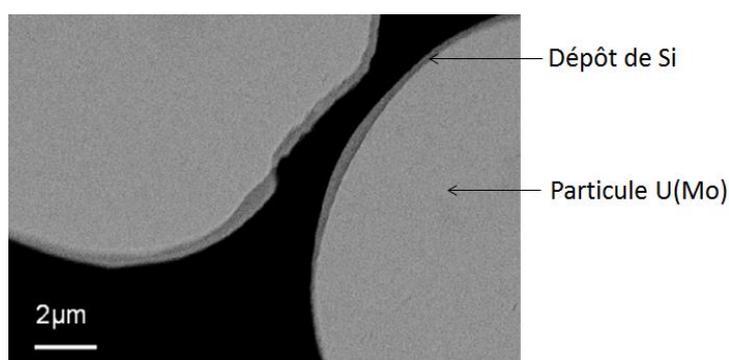


Figure 20. Vue MEB de la couche de silicium déposée par PVD sur des particules U(Mo) [Van den Berghe *et al.*, 2013]

Cette couche de Si déposée par PVD sur des particules U(Mo) a été testée sous irradiation dans le réacteur BR2, en 2012, dans des conditions sollicitantes similaires à celles de l'essai E-FUTURE II. L'expérience d'irradiation SELENIUM [Leenaers *et al.*, 2015 - Van den Berghe *et al.*, 2013] a pu être conduite à son terme, avec trois cycles d'irradiation et un taux de combustion moyen final de 70%²³⁵U, sans signe de gonflement anormal. Les résultats des examens non destructifs montrent que le

gonflement des plaques est bien inférieur à celui observé au cours de l'expérience E-FUTURE au sein des zones ayant subi le flux surfacique le plus important.

▪ **Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD).** Compte tenu des résultats satisfaisants obtenus dans le cadre du programme SELENIUM sur les particules U(Mo) enrobées de Si, le Laboratoire des Combustibles Uranium du CEA de Cadarache en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse s'est orienté, en 2012, sur l'évaluation de la possibilité de réaliser un dépôt de silicium par le procédé de CVD en lit fluidisé. La CVD est en effet apparue comme un procédé des plus pertinents compte tenu du critère d'homogénéité du dépôt et du caractère industrialisable de la technique. L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la nécessité de réaliser les dépôts à haute température, contrairement au procédé PVD. Le choix de ce procédé tient notamment compte du fait que le Laboratoire des Combustibles Uranium du CEA de Cadarache disposait déjà, à l'origine, d'un four permettant ce type de dépôt. En effet ce four, nommé GAIA, était initialement une installation qui a permis de réaliser des dépôts à l'échelle industrielle sur des noyaux d' UO_2 [Charollais *et al.*, 2008]. Il était à cette époque en configuration « lit à jet » dans le cadre du projet VHTR (Very High Temperature Reactor). Pour réaliser un dépôt par CVD, l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé a été préférée au lit à jet pour des raisons de transferts de matière et de chaleur plus favorables [Rodriguez *et al.*, 2010], induisant ainsi des modifications du réacteur [Rodriguez *et al.*, 2011].

C'est ainsi que de premiers dépôts de type alumine sur U(Mo) ont été réalisés courant 2012 avec GAIA [Champion, 2013]. Une démonstration de faisabilité (de fluidisation et de dépôt) sur les équipements du LGC [Rodriguez *et al.*, 2011] a encouragé le CEA à continuer dans cette voie et à étudier la possibilité de réaliser des dépôts de type silicium sur particules U(Mo). Cette transposition a aussi nécessité, dans le cadre de la thèse, d'adapter le réacteur GAIA au nouveau précurseur permettant ce type de dépôt.

SYNTHESE DU CHAPITRE 1

Le fonctionnement des réacteurs de recherche et d'irradiation de matériaux est basé sur le même principe que celui des réacteurs de puissance : des réactions de fission en chaîne dans le cœur du réacteur. Cependant les objectifs du réacteur de recherche diffèrent de ceux du réacteur de puissance par la nécessité de produire des flux de neutrons élevés, permettant la qualification de tout combustible et matériau sous irradiations, notamment dans le cadre de la recherche et du développement.

Les fortes sollicitations neutroniques exigées par les réacteurs de recherche ont nécessité le développement de combustibles de géométrie variable : de type monolithique ou particulaire, en forme de plaques ou cylindriques. Au fil des années, et surtout suite au Traité de Non Prolifération nucléaire limitant l'enrichissement des combustibles à 20% en ^{235}U , de nouveaux combustibles de type U_3Si_2 et $\text{U}(\text{Mo})$ ont vu le jour. L' $\text{U}(\text{Mo})$ semble faire office de bon candidat : il dispose d'une forte densité en ^{235}U pour un enrichissement qui reste inférieur à 20%. Néanmoins, ce combustible, mélangé à une matrice d'aluminium présente un comportement indésirable à fort taux de combustion, sous irradiation neutronique. En effet, les particules $\text{U}(\text{Mo})$ interagissent avec la matrice d'Al dans laquelle elles sont insérées, créant une couche d'interaction susceptible de déformer la plaque combustible.

Différentes voies sont ainsi étudiées pour améliorer le comportement du combustible $\text{U}(\text{Mo})$ sous irradiation : ajouter un troisième élément à l'alliage $\gamma\text{-U}(\text{Mo})$, ajouter du silicium dans la matrice Al ou encore revêtir les particules $\text{U}(\text{Mo})$ par une couche à effet barrière. Différents matériaux ont ainsi été testés au cours des années et les différents résultats d'essais en pile ou hors pile ont amené le CEA à se pencher sur le développement d'une couche à effet barrière de type alumine dans un premier temps, puis silicium dans un second temps, sur les particules $\text{U}(\text{Mo})$. Les récents résultats du programme SELENIUM mettant en avant l'efficacité d'une couche de silicium réalisée par PVD sur les particules $\text{U}(\text{Mo})$, ont permis de poursuivre sur la voie d'une couche barrière de silicium. Pour réaliser cette couche sur les particules $\text{U}(\text{Mo})$, le procédé de CVD en lit fluidisé a été retenu, car c'est un procédé industrialisable, permettant des transferts thermiques et de matière optimaux entre le gaz réactif et la poudre, produisant des épaisseurs de couche variées, et qui semble compatible avec les exigences liées aux propriétés de l' $\text{U}(\text{Mo})$. De plus, le CEA de Cadarache dispose déjà d'une infrastructure permettant ce type de dépôt : le four GAIA, adapté pour l'étude.

C'est donc en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique que le CEA de Cadarache s'est lancé dans une étude de faisabilité concernant le dépôt de silicium par le procédé de CVD en lit fluidisé sur particules $\text{U}(\text{Mo})$, en vue de réduire l'interaction combustible/matrice Al.

Un état de l'art du procédé de CVD en lit fluidisé est détaillé dans le Chapitre 2.

Chapitre 2 : *ETAT DE*

L'ART DU PROCEDE DE CVD EN LIT FLUIDISE

Ce chapitre présente l'état de l'art du procédé de CVD en lit fluidisé, procédé ayant été sélectionné suite à l'étude de Rodriguez¹ *et al.* (2010) pour revêtir les particules U(Mo) d'une couche barrière de silicium.

La fluidisation est une technique très utilisée pour mettre en contact un gaz avec un solide divisé. Le procédé de CVD, couplé à la fluidisation, tire avantage du brassage intense des particules fluidisées, permettant des transferts thermiques et de matière optimaux. Les raisons du choix du gaz précurseur permettant le dépôt de silicium, les conditions opératoires assurant sa mise en œuvre, ainsi que ses réactions de décomposition, sont explicitées ci-après.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

2.1. PHENOMENE DE FLUIDISATION	49
2.1.1. PRINCIPE DE LA FLUIDISATION.....	49
2.1.2. APPLICATIONS DES LITS FLUIDISES SELON LE MODE DE CONTACT PARTICULE-FLUIDE	49
2.1.3. REGIMES DE FLUIDISATION ET PERTES DE CHARGE	50
2.1.4. EQUATION DU LIT FIXE PAR ERGUN (1949)	52
2.1.5. CARACTERISTIQUES DYNAMIQUES DU LIT AU MINIMUM DE FLUIDISATION	53
2.1.5.1. CALCUL THEORIQUE DU MINIMUM DE FLUIDISATION	53
2.1.5.2. METHODE DE DETERMINATION DES VITESSES MINIMALES DE FLUIDISATION ET DE BULLAGE	54
2.1.5.3. POROSITE DU LIT AU MINIMUM DE FLUIDISATION.....	55
2.1.6. EXPANSION DU LIT.....	55
2.1.7. VITESSE MAXIMALE DE FLUIDISATION (VITESSE TERMINALE DE CHUTE LIBRE DES PARTICULES)	57
2.1.8. CALCUL DES PERTES DE CHARGE	58
2.1.9. CLASSIFICATION DES POUDRES.....	58
2.1.10. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	60
2.1.11. PHENOMENES D'EFFETS DE BORD.....	60
2.1.12. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA FLUIDISATION.....	67
2.2. DEPOT CHIMIQUE A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR (CVD)	67
2.2.1. PRINCIPE DU PROCEDE DE CVD EN LIT FLUIDISE	68
2.2.2. CHOIX DU PRECURSEUR POUR L'OBTENTION D'UN DEPOT DE SILICIUM.....	69
2.2.3. LE PROCEDE DE DEPOT DE SI PAR CVD EN LIT FLUIDISE.....	69
2.2.4. DEPOT DE SILICIUM A PARTIR DE SILANE : REACTIONS DE DECOMPOSITION	76
2.2.5. REACTIVITE DES ESPECES CHIMIQUES FORMEES ET RISQUE DE PRISE EN MASSE	80
2.2.6. TAUX DE CONVERSION.....	81
SYNTHESE DU CHAPITRE 2	83

2.1. PHENOMENE DE FLUIDISATION

2.1.1. PRINCIPE DE LA FLUIDISATION

Le procédé de fluidisation est une technique permettant la mise en suspension d'un solide divisé (les particules) par un fluide (gaz ou liquide) [Botterill, 1975 - Kunii et Levenspiel, 1969 - Zabrodsky, 1966 - Gibilaro, 1986].

Le lit de particules fluidisées adopte alors des propriétés particulières : il se comporte comme un liquide et ses propriétés rendent ainsi ce procédé particulièrement attractif pour certaines applications industrielles. De plus le brassage relativement homogène des particules au sein du fluide induit d'excellents transferts de matière et de chaleur [Kunii et Levenspiel, 1991]. La fluidisation est fréquemment couplée à un procédé réactif, qui tire parti de l'homogénéité du lit en température et de l'intensité des échanges de matière entre la phase solide et la phase fluide.

2.1.2. APPLICATIONS DES LITS FLUIDISES SELON LE MODE DE CONTACT PARTICULE-FLUIDE

Les premières utilisations liées à la fluidisation sont apparues au XVème siècle [Houdé, 1990] pour la purification de minerais ; les grains de minerais étaient mis en suspension dans une cuve violemment agitée afin de les séparer de leur gangue, de composition plus légère. Le procédé de fluidisation a par la suite trouvé des applications industrielles dans le traitement des eaux résiduaires où il permettait de nettoyer le sable filtrant de ses impuretés. En 1922, le procédé Winkler conçu en Allemagne met en avant les avantages de la fluidisation dans la gazéification du charbon, procédé toujours utilisé aujourd'hui, précédant l'application au craquage catalytique du pétrole qui, lui, a vu un développement rapide et important dès les années 1940. Ainsi, depuis les années 1960, la technique des lits fluidisés est relativement bien maîtrisée et s'est imposée dans un nombre croissant de domaines : l'agro-alimentaire (séchage des céréales), la pétrochimie (craquage des produits pétroliers en lit fluidisé catalytique), la chimie organique, la métallurgie, etc.

Dans le cadre de nos travaux, nous ne nous intéresserons qu'au procédé de fluidisation faisant intervenir une phase gazeuse.

Le procédé de fluidisation peut être exploité en batch ou en continu, et le dispositif peut s'adapter selon le mode de contact gaz-particules souhaité. En effet, l'état de la suspension de particules change en fonction du débit (ou de la vitesse) du gaz traversant le lit de particules : le lit peut être fixe, fluidisé ou transporté. Villermaux (1979) a classé les différents dispositifs utilisés en fonction des modes de contacts gaz-solide (cf. Figure 21). L'utilisation de l'un de ces modes dépend de plusieurs facteurs comme la taille des particules et le temps de séjour du gaz dans le lit :

▪ **Les lits à empilements de solide : fixe, mobile, brassé, vibré** (cf. Figure 21a, b, c). Les intensités de contact solide-gaz dans les lits fixes ne sont pas élevées, ce qui limite l'obtention de températures de gaz importantes. Dans le cas du lit mobile, le lit est animé d'un mouvement de translation de haut en bas sous l'effet des forces de gravité. Le lit peut également être entraîné horizontalement, à courant, à contrecourant ou à courant croisé. Dans le cas du lit vibré, le lit est soumis à des vibrations dans le but d'améliorer la fluidisation lorsque celle-ci est rendue difficile par l'utilisation de particules trop grosses ou trop fines. Dans le cas du lit rotatif, le lit de particules est déposé à l'intérieur d'un

cylindre incliné de quelques degrés par rapport à l'horizontale et tournant sur lui-même. Un courant gazeux parcourt le cylindre tout en étant en contact avec le lit de particules.

- **Les lits fluidisés et suspendus : lit fluidisé, lit soufflé, lit tombant** (cf. Figure 21d, e). Dans le cas des lits fluidisés, les intensités de contact sont importantes et le temps de séjour du gaz est optimal.

- **Les lits circulants ou transportés : transport pneumatique et cyclone** (cf. Figure 21f, g). Les particules sont entraînées par le gaz. Le cyclone permet normalement de séparer les fines particules solides de la phase gaz. Il peut cependant être utilisé en tant que réacteur pour des réactions nécessitant de fortes températures.

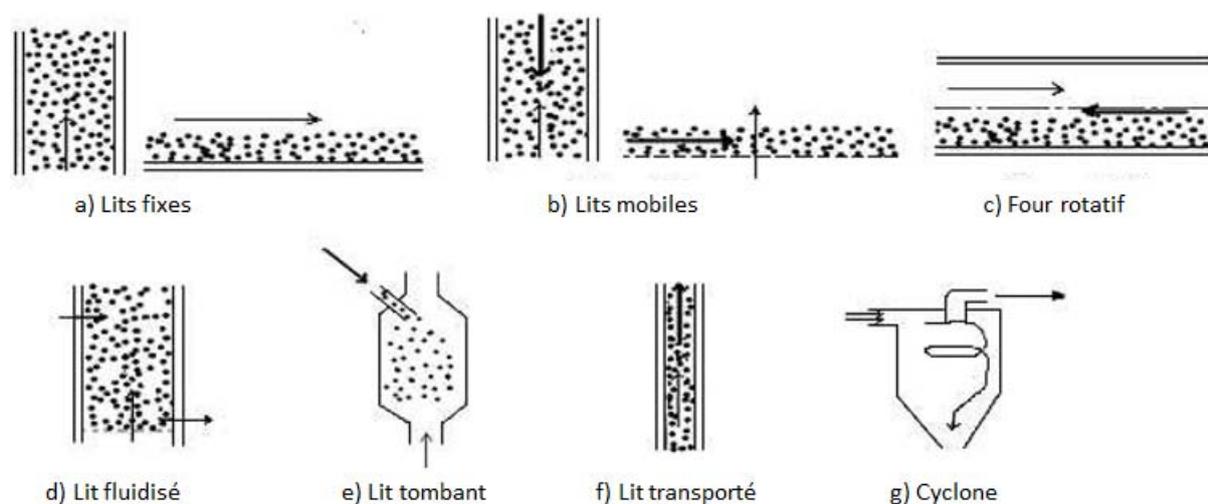


Figure 21 : Dispositifs permettant différents modes de contact dans les réacteurs solide-gaz [Kunii, 1980 - Flamant, 1985]

2.1.3. REGIMES DE FLUIDISATION ET PERTES DE CHARGE

Comme vu précédemment, selon la vitesse du gaz, le lit de particules adopte différents régimes de fluidisation. Chacun de ces régimes peut être caractérisé par un phénomène de bullage particulier et une évolution spécifique des pertes de charge de ce lit (cf. Figure 22).

- **Le lit fixe** (cf. Figure 22a). Pour une vitesse du gaz inférieure à la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) ($U_g < U_{mf}$), le lit reste fixe et conserve son aspect compact car le poids des particules est supérieur à la poussée d'Archimède. Le passage d'un courant ascendant de gaz à travers cette couche (sans soulever les particules) produit une perte de charge due aux frottements du fluide sur la surface des particules, aux frottements du fluide sur lui-même et sur les parois de la colonne. Cela se traduit par une augmentation linéaire des pertes de charge en fonction de la vitesse du gaz (cf. Figure 22g).

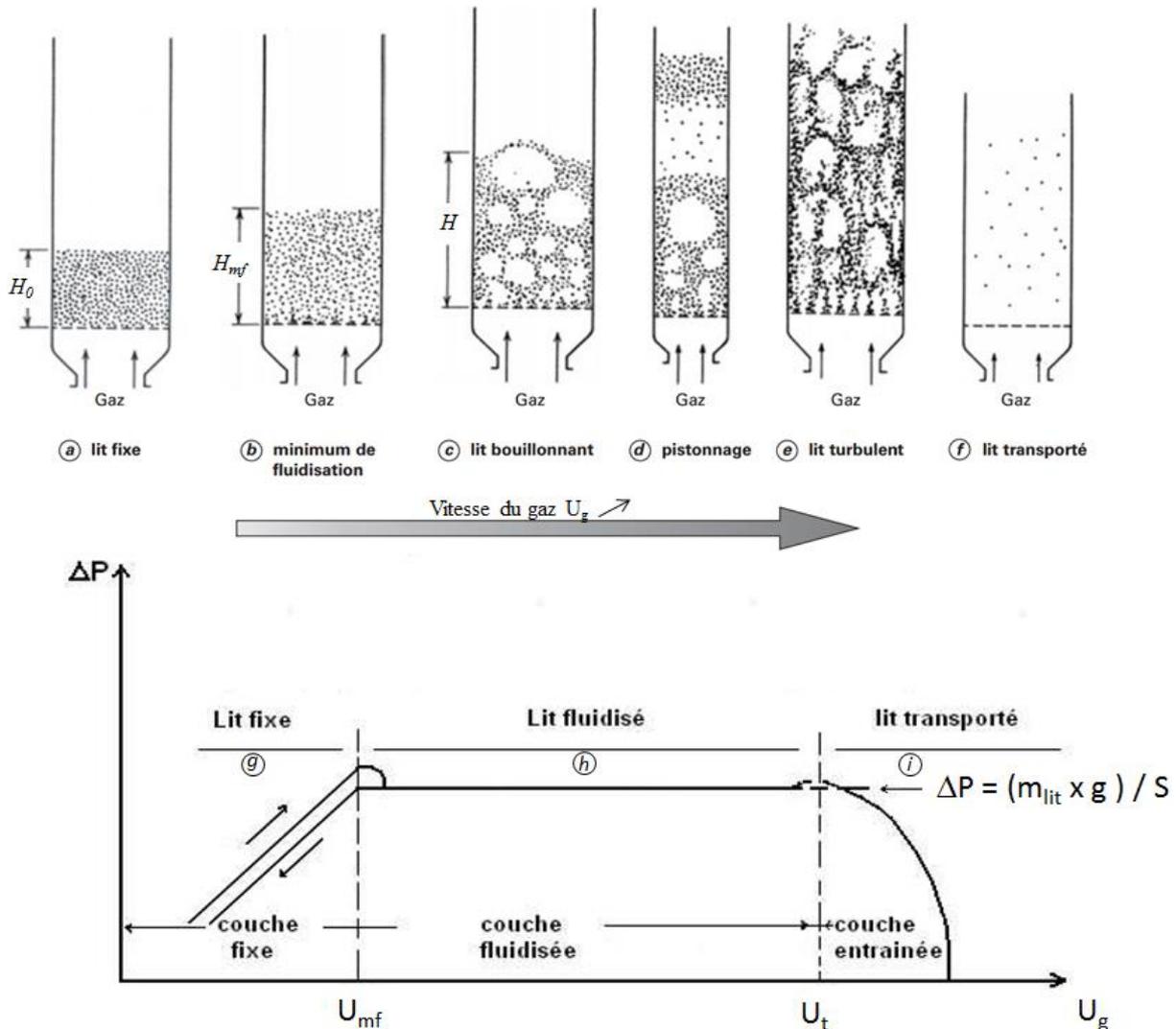


Figure 22 : Régimes de fluidisation et évolution des pertes de charges [Leturia et al., 2014].

▪ **Minimum de fluidisation** (cf. Figure 22b). A la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), les forces de viscosité (de frottement) deviennent suffisantes pour équilibrer le poids des particules qui sont alors soulevées, se traduisant par une expansion de la hauteur de lit. La chute de pression subie par le gaz à la traversée de la couche de solides est égale au poids du lit par unité de surface de colonne [Davidson et Harrison, 1963] (cf. Figure 22h).

Lorsque la vitesse de gaz est légèrement augmentée jusqu'à la vitesse minimale de bullage (U_{mb}) (soit $U_{mf} < U_g < U_{mb}$), la porosité du lit augmente légèrement sans qu'aucune bulle n'apparaisse : la suspension est dite « homogène » [Wang et al., 2002].

▪ **Minimum de bullage** (cf. Figure 22c). La vitesse minimale de bullage (U_{mb}) correspond à la vitesse pour laquelle des cavités de gaz (ou bulles) commencent à se former au sein du lit fluidisé. La taille et le nombre des bulles croissent avec la vitesse du gaz et avec la hauteur du lit. La fluidisation est dite hétérogène car il existe deux phases : la phase émulsion gaz-particules et la phase constituée par les bulles de gaz qui traversent l'émulsion. La fluidisation homogène (sans bulle) n'existe que pour des particules fines fluidisables. Pour les particules plus grossières, $U_{mb} = U_{mf}$.

▪ **Régime de fluidisation bouillonnante** (cf. Figure 22c). Pour des vitesses de gaz supérieures à U_{mf} , le régime est stable : les pertes de charge sont constantes car la porosité du lit augmente: le lit se dilate.

Le régime de fluidisation bouillonnant couvre une plage de vitesse très importante où la plupart des travaux s'effectuent [Shakourzadeh, 2002]. Les bulles du lit fluidisé ont une forme régulière, souvent sphérique. Chaque bulle entraîne dans son sillage une certaine quantité de particules, ce qui crée un mouvement et une agitation permanente des grains solides au sein du lit fluidisé. On parle également de « lit dense » dans la mesure où la limite supérieure du lit (la surface du lit) est clairement définie. Ces bulles se forment au voisinage du distributeur, appelé aussi grille de fluidisation ou fritté. Au cours de leur ascension, elles grossissent par coalescence et viennent éclater en surface. Une certaine quantité de particules solides est ainsi projetée à la surface du lit par éclatement des bulles, ce qui crée une zone turbulente où la concentration en solide est plus faible que dans la zone dense inférieure : il s'agit de la « splash zone » [Leturia *et al.*, 2014].

- **Pistonnage** (cf. Figure 22d). Lorsque le diamètre des bulles se rapproche du diamètre de la colonne, c'est le phénomène de pistonnage. Les bulles de gaz « poussent » des particules devant elles. Il y a alternance dans le lit de passages de grosses bulles et de lit dense. La surface du lit se soulève et retombe de manière très régulière. L'écoulement sous forme de bouchons fluides est accompagné de larges fluctuations de la perte de pression.

- **Lit turbulent** (cf. Figure 22e). Encore au-delà, c'est la fluidisation turbulente où la surface du lit ne se distingue plus nettement. La taille et le nombre de bulles croissent progressivement et leur forme devient irrégulière.

- **Lit transporté** (cf. Figure 22f). Quand la vitesse du gaz devient supérieure à la vitesse terminale de chute libre des particules (U_t) (soit $U_g > U_t$), l'ensemble des particules est entraîné par le gaz et est expulsé hors de la colonne: c'est le phénomène d'entraînement (transport pneumatique). Les pertes de charge diminuent alors jusqu'à atteindre une valeur correspondant à un écoulement de gaz dans un fut vide (cf. Figure 22i).

- **Evolution des pertes de charge à vitesses ascendante et descendante du gaz.** Lorsque la vitesse du gaz est diminuée en passant d'une valeur supérieure à U_{mf} à une valeur inférieure à U_{mf} (cycle de défluidisation), la perte de charge ne se superpose pas strictement à celle obtenue lorsque la vitesse du gaz est augmentée en passant d'une valeur inférieure à U_{mf} à une valeur supérieure à U_{mf} (cycle de fluidisation). Ce phénomène, aussi appelé phénomène d'hystérésis, résulte d'un arrangement plus lâche des particules après fluidisation, tandis que la cohésion et le tassement des particules constituant le lit fixe opposent une résistance supplémentaire au passage du gaz en phase ascendante.

2.1.4. EQUATION DU LIT FIXE PAR ERGUN (1949)

La corrélation semi-empirique d'Ergun (1949) permet de calculer la perte de charge par unité de longueur induite par la vitesse ascendante du gaz, entre 0 et U_{mf} , c'est-à-dire lorsque le gaz traverse le lit fixe de particules.

$$\frac{\Delta P}{H_0} = 150 \frac{(1-\varepsilon_0)^2}{\varepsilon_0^3} \frac{\mu_g U_g}{(\phi_s d_{3,2})^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0^3} \frac{\rho_g U_g^2}{\phi_s d_{3,2}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\Phi_s = \left(\frac{S_{sphère}}{S_{particule}} \right)_{de\ même\ volume} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec ΔP (en Pa), la perte de charge due au lit de particules, H_0 (en m), la hauteur du lit fixe, ε_0 , la porosité du lit fixe, Φ_s , la sphéricité des particules, qui rend compte de la forme des particules, avec S_{sphere} (en m^2), la surface d'une sphère de même volume que la particule, et $S_{\text{particule}}$ (en m^2), la surface de la particule, μ_g (en Pa.s), la viscosité dynamique du gaz, ρ_g (en kg/m^3) la masse volumique du gaz, U_g (m/s) la vitesse du gaz et $d_{3,2}$ (en m), le diamètre de Sauter des particules (ou diamètre moyen en volume/surface).

Le premier terme, linéaire en U , qui correspond aux effets visqueux, prédomine pour les écoulements laminaires ($Re_{mf} < 10$). Le deuxième terme, en U^2 , représente la dissipation d'énergie cinétique et prédomine pour les écoulements turbulents ($Re_{mf} > 200$).

2.1.5. CARACTERISTIQUES DYNAMIQUES DU LIT AU MINIMUM DE FLUIDISATION

2.1.5.1. CALCUL THEORIQUE DU MINIMUM DE FLUIDISATION

La corrélation d'Ergun permet de déterminer la vitesse minimale de fluidisation. En effet, pour $U_g = U_{mf}$, les forces de traînée et les forces de pesanteur s'égalisent : le poids du lit de particules est compensé par les forces de frottement. Kunii et Levenspiel (1991) définissent ainsi l'expression suivante :

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g) g \quad \text{Eq. 3}$$

Avec ΔP (en Pa), la perte de charge due au lit de particules, H_{mf} (en m) et ε_{mf} , la hauteur et la porosité du lit de particules au minimum de fluidisation, ρ_g et ρ_p (en kg/m^3), les masses volumiques du gaz et des particules et g (en $m.s^{-2}$), l'accélération de la pesanteur.

A la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), $H_0 = H_{mf}$. La combinaison des équations 2 et 4 permet d'obtenir U_{mf} :

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s} \left(\frac{d_{3,2} U_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s^2} \left(\frac{d_{3,2} U_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right) = \frac{d_{3,2}^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad \text{Eq. 4}$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$K_1 \cdot Re_{p,mf}^2 + K_2 \cdot Re_{p,mf} = Ar \quad \text{Eq. 5}$$

Avec les termes :

$$K_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s} \quad K_2 = \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s^2} \quad \text{Eq. 6}$$

Le nombre d'Archimède (Ar) (ou nombre de Galilée (Ga)) et le nombre de Reynolds particulaire ($Re_{p,mf}$) au minimum de fluidisation, sont définis par :

$$Ar = \frac{d_{50}^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad \text{Eq. 7}$$

$$Re_{p,mf} = \frac{\rho_g U_{mf} d_{50}}{\mu_g} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec d_{50} le diamètre médian, relié au diamètre de Sauter par la sphéricité $\Phi_s = d_{3,2}/d_{50}$.

L'équation 4 ne peut pas être utilisée si ε_{mf} et Φ_s ne sont pas connus. L'équation 5 est alors utilisée en considérant K_1 et K_2 constants. Plusieurs auteurs ont proposé des valeurs empiriques pour ces constantes (cf. Tableau 9).

Tableau 9 : Valeurs des constantes $K_2/2K_1$ et $1/2K_1$ par différents auteurs [Tannous et al., 1994]

Auteurs	$\frac{K_2}{2K_1}$	$\frac{1}{2K_1}$	Domaine d'application	Fluide
Thonglimp et al., 1984	31,6	0,0425	$1600 < \rho_p < 7425 \text{ kg/m}^3$ $180 < d_p < 2125 \text{ }\mu\text{m}$	Air
Nakamura et al., 1985	33,95	0,0465	$\rho_p = 2500 \text{ kg/m}^3$ $200 < d_p < 4000 \text{ }\mu\text{m}$	N ₂
Saxena et Vogel, 1977	25,28	0,0571	$1900 < \rho_p < 2460 \text{ kg/m}^3$ $650 < d_p < 704 \text{ }\mu\text{m}$	Air
Bourgeois, 1968	25,5	0,0382	$1200 < \rho_p < 19300 \text{ kg/m}^3$ $86 < d_p < 2510 \text{ }\mu\text{m}$	Air
Grace, 1982	27,2	0,0408	/	/

Il est à noter que l'ensemble de ces corrélations ne prend pas en compte les forces de cohésion qui peuvent exister entre les particules. En tout état de cause, si on en a la possibilité, il est préférable de mesurer expérimentalement la vitesse minimale de fluidisation et la porosité du lit au minimum de fluidisation pour la poudre étudiée. Enfin, signalons que ces corrélations sont indépendantes du diamètre de la colonne de fluidisation. Ainsi, des expérimentations doivent être menées à l'échelle du laboratoire afin de tester et valider une corrélation pour une poudre donnée [Leturia et al., 2014].

2.1.5.2. METHODE DE DETERMINATION DES VITESSES MINIMALES DE FLUIDISATION ET DE BULLAGE

- La vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) peut être déterminée en se basant sur les mesures de la perte de charge en fonction de la vitesse du gaz. L'une des méthodes les plus connues est celle proposée par Davidson et Harrison (1971) : U_{mf} est la vitesse du gaz résultant de l'intersection graphique du palier horizontal de perte de charge et de la droite représentant la perte de charge à vitesse descendante (cf. Figure 23a).
- Une autre méthode proposée par Puncochar et al., (1985), consiste à suivre l'évolution de l'écart type adimensionnel des fluctuations des pertes de charge ($\sigma/\overline{\Delta P}$) en fonction de la vitesse du gaz (cf. Figure 23b). En effet, dans le cas des lits fixes, la valeur de $\sigma/\overline{\Delta P}$ est égale à zéro. Elle augmente ensuite avec la vitesse du gaz lorsque le lit est fluidisé. U_{mf} peut être définie comme la vitesse correspondant à l'intersection de la partie linéaire croissante de la courbe avec l'axe des vitesses. Des travaux utilisant cette méthode ont été réalisés par Tannous et al., (1994), Wilkinson, (1995) ou encore par Sobrino [Sobrino et al., 2008 - Sobrino¹ et al., 2008].
- Une troisième méthode consiste à mesurer les hauteurs de lit expansé pour déterminer U_{mf} (cf. Figure 23c). En traçant la variation de la hauteur du lit fluidisé en fonction de la vitesse ascendante du gaz, il est possible de déterminer U_{mf} et U_{mb} en observant une forte expansion du lit ou l'apparition des premières bulles selon l'aptitude à fluidiser de la poudre. La classification des poudres selon leur aptitude à fluidiser est décrite dans la suite de ce chapitre. Ainsi, pour des poudres du groupe B de la

classification de Geldart, la vitesse minimale de bullage U_{mb} correspond à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} . Pour des poudres du groupe A, une expansion du lit est observée à partir de U_{mf} , puis un bullage ($U_{mb} > U_{mf}$). Pour des poudres du groupe C, le comportement est non reproductible et irrégulier. Dans le cas des poudres où les forces inter-particulaires sont très fortes, que le lit fluidise très difficilement et que le gaz suit des canaux préférentiels, il est possible que l'expansion soit faible, voire nulle. Le comportement de la poudre est irrégulier et il sera difficile de déterminer U_{mf} et U_{mb} avec cette méthode.

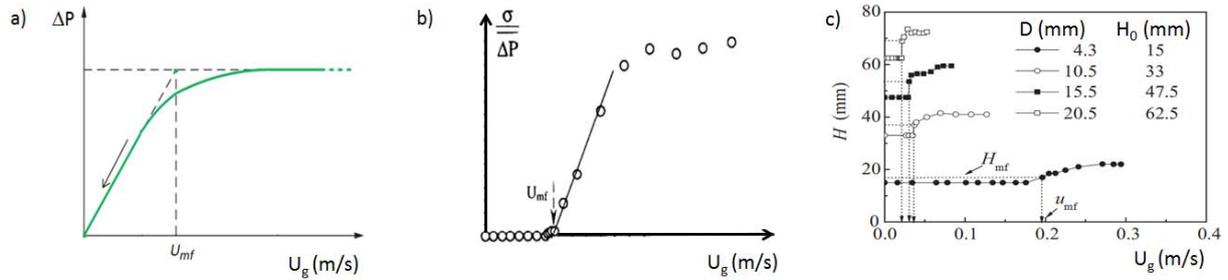


Figure 23 : Détermination de U_{mf} par la méthode de Davidson et Harrison (a) par la méthode des σP (b) [Tannous et al., 1994], et par la méthode des hauteurs de poudres (c) [Guo et al., 2009].

2.1.5.3. POROSITE DU LIT AU MINIMUM DE FLUIDISATION

La mesure de la porosité du lit ou degré de vide (ε_{mf}), au minimum de fluidisation, est calculée en se basant sur la mesure de la hauteur du lit au minimum de fluidisation [Murachman, 1990].

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_{lit}}{H_{mf} S (\rho_p - \rho_g)} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec m_{lit} la masse totale du lit de particules, S (en m^2) la section de la colonne, H_{mf} (en m) la hauteur du lit de particules au minimum de fluidisation, ρ_g et ρ_p (en kg/m^3) les masses volumique du gaz et des particules.

Une autre relation permet de déterminer la porosité du lit à partir de la perte de charge au minimum de fluidisation (ΔP_{mf}) entre deux niveaux de la couche distants de ΔH [Doichev et al., 1979]:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\Delta P_{mf}}{g (\rho_p - \rho_g) \Delta H} \quad \text{Eq. 10}$$

2.1.6. EXPANSION DU LIT

Lorsque la vitesse du gaz dépasse la vitesse minimale de fluidisation, le lit de particules s'expande à cause de la formation des bulles au sein du lit (cf. Figure 24).

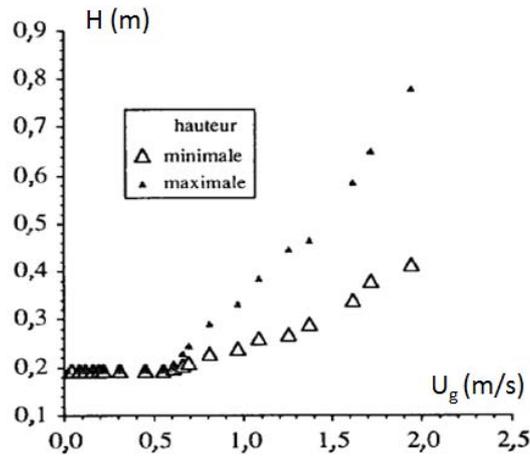


Figure 24 : Evolution de la hauteur du lit en fonction de la vitesse du gaz [Tannous et al., 1994]

L'expansion adimensionnelle du lit (H^*) est donnée par le rapport de la hauteur moyenne du lit à un instant t par la hauteur initiale du lit (H_0).

$$H^* = \frac{H_{moy}}{H_0} \quad \text{Eq. 11}$$

Ce phénomène d'expansion dépend notamment des caractéristiques des particules et du gaz fluidisant utilisé. Différents auteurs ont proposé des corrélations pour la prédiction de l'expansion des couches (cf. Tableau 10).

Tableau 10 : Corrélations empiriques pour la prédiction de l'expansion du lit fluidisé [Tannous et al., 1994]

Auteurs	Corrélation	Domaine d'application	Fluide
Thonglimp <i>et al.</i> , 1984	$\varepsilon = 1,10 Re^{0,29} Ar^{0,19} \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0,05}$	$1600 < \rho_p < 7425 \text{ kg/m}^3$ $180 < d_p < 2125 \text{ }\mu\text{m}$	Air
Chyang et Huang, 1988	$\varepsilon = 1,05 Re^{0,30} Ar^{0,17}$	$910 < \rho_p < 6860 \text{ kg/m}^3$ $699 < d_p < 6062 \text{ }\mu\text{m}$	Air- Argon
	▪ Pour $D \leq 0,0625 \text{ m}$		
Babu <i>et al.</i> , 1978	$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + \frac{0,762(U_g - U_{mf})^{0,57} \rho_g^{0,83}}{\rho_p^{0,166} U_{mf}^{0,063} D^{0,445}}$	$178,3 < \rho_p < 3924 \text{ kg/m}^3$ $70 < d_p < 2160 \text{ }\mu\text{m}$	Air, CO ₂ , N ₂ , H ₂ , Fréon
	▪ Pour $D > 0,0625 \text{ m}$		
	$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + \frac{1,957(U_g - U_{mf})^{0,738} d_p^{1,006} \rho_p^{0,376}}{\rho_p^{0,126} U_{mf}^{0,937}}$		

2.1.7. VITESSE MAXIMALE DE FLUIDISATION (VITESSE TERMINALE DE CHUTE LIBRE DES PARTICULES)

Une particule est entraînée par le gaz si la vitesse superficielle du gaz est supérieure à la vitesse terminale de chute libre (U_t) de cette particule. La vitesse terminale de chute libre est exprimée par la relation suivante:

$$U_t = \left(\frac{4 g d_p (\rho_p - \rho_g)}{3 \rho_g C_d} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 12}$$

Où C_d est le coefficient de traînée qui est fonction du nombre de Reynolds rapporté à la particule.

$$\text{Si } Re_p < 0,4 \quad C_d = \frac{24}{Re_p} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\text{Si } 0,4 < Re_p < 500 \quad C_d = \frac{10}{\sqrt{Re_p}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\text{Si } 500 < Re_p < 200\,000 \quad C_d = 0,43 \quad \text{Eq. 15}$$

La corrélation de Haider et Levenspiel (1989), permet de calculer le nombre de Reynolds particulaire pour un nombre d'Archimède (Ar) et un facteur de forme (Φ_s) donnés :

$$Re_p = \frac{Ar^{1/3}}{\left(\frac{18}{Ar^{2/3}} + \frac{2,335 - 1,744 \Phi_s}{Ar^{1/6}} \right)} \quad \text{avec } 0,5 < \Phi_s < 1 \quad \text{Eq. 16}$$

La vitesse terminale de chute est calculée par l'équation suivante :

$$U_t = \frac{\mu_g Re_p}{\rho_g d_p} \quad \text{Eq. 17}$$

2.1.8. CALCUL DES PERTES DE CHARGE

Dans une colonne de fluidisation, le gaz est injecté de façon continue par le bas, à travers le lit de particules, supporté par une grille (distributeur ou fritté), pour les mettre en suspension. La perte de charge exprime la chute de pression subie par le gaz le long du lit, due aux forces de friction entre les particules et le gaz. La perte de charge est la différence de pression entre la pression exercée par le gaz au-dessous du lit de particules et la pression au-dessus du lit de particules (cf. Figure 25).

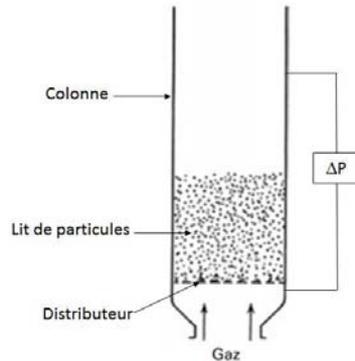


Figure 25 : Mesure de la perte de charge

Pour $U_{mf} < U_g < U_t$, lorsque la perte de charges reste constante, elle est égale au poids du lit ($m_{lit} \times g$) par unité de surface de section (S) de la colonne :

$$\Delta P_{théo} = \frac{m_{lit} \times g}{S} \quad \text{Eq. 18}$$

Souvent, pour tracer l'évolution des pertes de charge en fonction de la vitesse du gaz, ce sont les pertes de charge adimensionnelles (ΔP^*) qui sont utilisées. Elles sont le rapport entre pertes de charge expérimentales (pour lesquelles les pertes de charge du fritté ont été soustraites) et pertes de charge théoriques :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P_{exp} (-\Delta P_{fritté})}{\Delta P_{théo}} \quad \text{Eq. 19}$$

Si $\Delta P^* = 1$, alors $\Delta P_{exp} = \Delta P_{théo}$, la fluidisation atteint le palier prévu.

Si $\Delta P^* > 1$, alors $\Delta P_{exp} > \Delta P_{théo}$, possibilité d'un fritté bouché, d'une prise en masse.

Si $\Delta P^* < 1$, alors $\Delta P_{exp} < \Delta P_{théo}$, fuite du gaz, perte de poudre ou $U_g < U_{mf}$.

2.1.9. CLASSIFICATION DES POUDRES

L'état de fluidisation dépend fortement des caractéristiques des particules. Geldart (1973) a proposé un diagramme empirique (cf. Figure 26) dans lequel les solides sont répartis en quatre groupes: A, B, C, et D, selon la masse volumique des particules (plus exactement la différence entre celle des particules et celle du gaz ρ_g) et le diamètre médian d_{50} des particules.

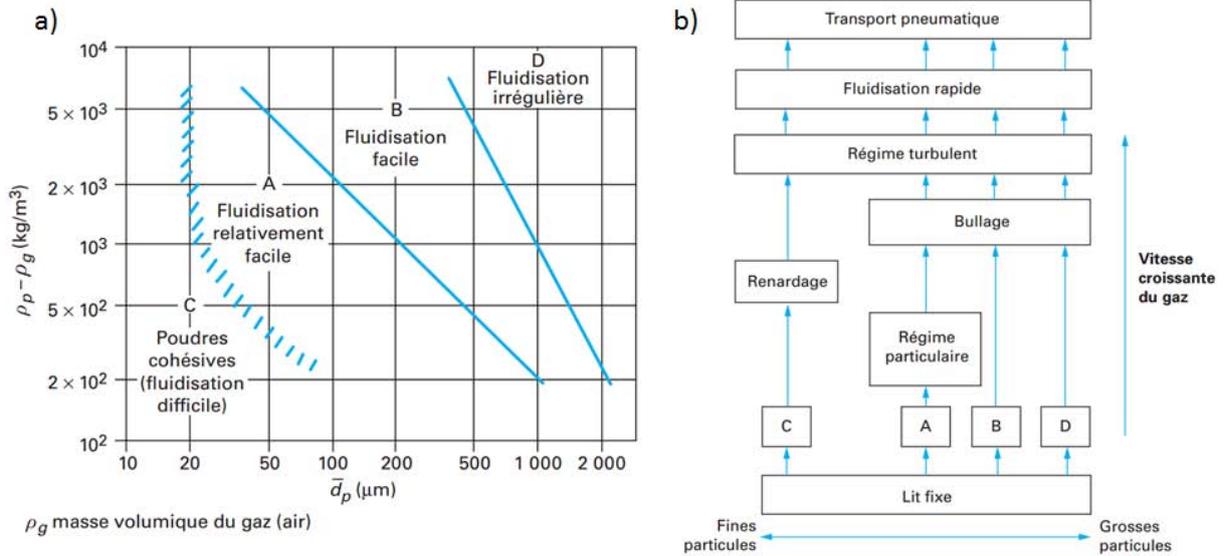


Figure 26 : Classement des particules selon Geldart (1973) (a) et régimes de fluidisation des particules selon le groupe de Geldart auquel elles sont associées(b) [Antonini, 2007].

Groupe A : Particules aérables, fluidisation facile et homogène.

Les particules regroupées dans cette catégorie sont celles pour lesquelles U_{mf} et U_{mb} sont distinctes ($U_{mb} / U_{mf} > 1$). Les particules sont de petite taille, de faible masse volumique et facile à fluidiser. Une expansion de la couche précède l'apparition des bulles. Les particules de cette catégorie ont les caractéristiques suivantes :

$$\begin{aligned} \rho_p &\leq 1400 \text{ kg/m}^3 \\ 20 \mu\text{m} &\leq d_{50} \leq 150 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Groupe B : Lit bouillonnant, fluidisation facile.

Cette catégorie regroupe la majeure partie des particules fluidisables. Le bullage commence à la vitesse minimale de fluidisation ($U_{mb} / U_{mf} = 1$). Il s'agit de poudres dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} 1400 \text{ kg/m}^3 &< \rho_p < 4000 \text{ kg/m}^3 \\ 40 \mu\text{m} &< d_{50} < 600 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Groupe C : Poudre cohésive, fluidisation difficile.

Ce sont des poudres très fines, dite cohésives (fortes interactions entre les particules) difficiles à fluidiser, et ayant tendance à s'agglomérer. Les particules sont le siège de pistonnage dans les lits de petite section et de renardage dans les lits de grande section. Ces particules sont de très faibles dimensions :

$$d_{50} < 30 \mu\text{m}$$

Catégorie D : Poudres massives, fluidisation difficile.

Ces particules denses et de grand diamètre fluidisent dans un état très hétérogène. Leur vitesse minimale de fluidisation est élevée. Cette catégorie rassemble les particules les plus grosses:

$$d_{50} > 600 \mu\text{m}$$

2.1.10. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La fluidisation peut être mise en œuvre à des températures élevées, par exemple lors de la mise en œuvre de réactions chimiques. Dans la littérature, les études montrent qu'une augmentation de la température du lit induit des variations de U_{mf} et du degré de vide ϵ_{mf} . D'après Botterill *et al.*, (1982) et Mathur *et al.*, (1986), ces variations sont majoritairement dues à l'augmentation de la viscosité et à la diminution de la masse volumique du gaz. Ces auteurs précisent que les variations de ϵ_{mf} dépendent également de la taille des particules et du régime d'écoulement : en régime visqueux (Re faible, particules fines), l'effet de la viscosité prévaut sur la diminution de la densité, ce qui induit une diminution de U_{mf} . En régime inertiel (Re plus grand, particules plus grosses), l'effet de la diminution de la densité du gaz devient prépondérant devant la viscosité et U_{mf} augmente.

De plus, d'autres auteurs [Raso *et al.*, 1992 - Rapagna *et al.*, 1994 - Formisani *et al.*, 1998] ont analysé le lien existant entre l'augmentation de la température et la modification des propriétés de surface des particules. Ces études montrent que l'augmentation de la température provoque une diminution de U_{mf} et une augmentation du degré de vide, celui-ci augmente également en absence de débit gazeux. D'après ces auteurs, le réarrangement des particules dans le lit, lié à une augmentation du degré de vide, peut avoir pour origine une modification des forces interparticules. D'après Raso *et al.*, (1992), l'augmentation de température provoque des déformations viscoélastiques du solide, augmentant ainsi les points de contact entre particules. Formisani *et al.* (1998) indiquent également que les variations du degré de vide semblent plus prononcées quand la taille des particules diminue. D'après ces auteurs, les variations de la viscosité et de la densité du gaz avec la température ne suffisent pas à expliquer l'évolution de U_{mf} et du degré de vide, les modifications des caractéristiques du solide doivent également être prises en compte.

2.1.11. PHENOMENES D'EFFETS DE BORD

Le brassage intense des particules dans le gaz, au sein d'un lit fluidisé, induit des phénomènes de frottements particules-particules et particules-parois appelés effets de bord. L'augmentation des forces de friction au sein du lit peut générer dans des cas extrêmes une diminution progressive de la taille de grains par attrition et donc une augmentation de la formation de fines, venant perturber le processus de fluidisation. Une autre conséquence de ces effets de bord et qui semble être plus probable dans le cadre de notre étude est la formation d'agglomérats au sein du lit. Ces agglomérats perturbent le brassage des particules et la fluidisation n'est plus homogène. Dans le cas d'un dépôt par le procédé de CVD, ces agglomérats génèrent une obstruction partielle du réacteur, dans certains cas une obstruction totale, qui nécessite l'arrêt du dépôt. L'identification des phénomènes d'effets de bord est donc importante pour assurer le bon fonctionnement du procédé de fluidisation. Les effets de bord dépendent :

- **Des caractéristiques du réacteur.** Certains auteurs [Potic *et al.*, 2005 - Liu X., 2008 - Doroodchi *et al.*, 2012 - Sanchez Delgado *et al.*, 2011 - Glicksman *et al.*, 1985 - Saxena *et al.*, 1988 - Guo *et al.*, 2009 - Werther, 1974] ont étudié l'influence de la diminution du diamètre de colonne sur l'augmentation des phénomènes de frottement particule-particule et particule-parois. Ces effets de bord sont d'autant plus prononcés que la nature du matériau de la colonne utilisée engendre des effets électrostatiques, comme le verre ou le plexiglas et si la nature de la poudre utilisée répond sensiblement à ces effets électrostatiques (poudre très fine). Les particules, sous l'effet de ces forces, peuvent s'agglomérer ou se coller sur les parois internes de la colonne [Sanchez Delgado *et al.*, 2011].

L'état de surface des parois de la colonne, en cas de forte rugosité, peut aussi « piéger » certaines particules. La forme de la colonne (2D ou 3D) et la masse du lit de particules (ou le rapport H_0/D), qui jouent sur la surface de contact entre les particules et les parois [Delebarre, 2004], influent aussi sur la qualité de fluidisation pour certains auteurs [Guo *et al.*, 2009 - Rao *et al.*, 2010], alors que ce n'est pas le cas pour d'autres [Liu X., 2008]. Le type de distributeur utilisé, s'il ne diffuse pas correctement le gaz au sein du lit, peut aussi engendrer une mauvaise fluidisation de la poudre.

- **Des caractéristiques des particules fluidisées.** Une augmentation du diamètre, de la densité [Delebarre, 1993 - Roche *et al.*, 2006] et une diminution de la sphéricité des particules [Delebarre *et al.*, 2004 - Liu B *et al.*, 2008] entraînent une augmentation de la surface de contact des particules, donc des points de friction plus nombreux et des effets de bord plus importants. Lorsque les particules fluidisées présentent une forte densité, l'expansion du lit et la taille des bulles sont faibles, conduisant ainsi à une augmentation des points de contact particule-particule et particule-parois [Wang Y. *et al.*, 2007].

- **Des caractéristiques du gaz fluidisant.** La nature du gaz utilisé a une influence. Notamment une faible viscosité [Rodriguez *et al.*, 2013], traduisant une faible résistance à l'écoulement, entraîne une augmentation des effets de bord.

Les études sur les effets de bord ne sont pas nombreuses, et ces phénomènes sont souvent identifiés en étudiant l'influence de la diminution du diamètre de réacteur sur la qualité de fluidisation, au travers d'études de « micro lit fluidisés », dans des tubes capillaires ou encore dans des lits 2D (c'est-à-dire des lits dont la géométrie est rectangulaire). Potic *et al.*, (2005) ont été les premiers à initier le concept de micro lit fluidisé (capillaires de 1 à 3 mm de diamètre, en utilisant de l'eau comme fluide fluidisant et des particules du groupe A de Geldart, de masse volumique de 2450 kg/m^3 et de diamètre médian allant de 60 à $250 \mu\text{m}$) et à l'assimiler à un microréacteur. Ils avaient notamment conclu que la fluidisation était satisfaisante pour des ratios diamètre de colonne sur diamètre médian de particules $D/d_{50} > 12$. Dans le cas contraire, des effets de bord perturbent la fluidisation.

Les études sur les effets de bord ont toutes été réalisées à température ambiante, avec des poudres facilement fluidisables (des groupes A ou B de Geldart). Les auteurs s'accordent à dire que les effets de bord, toujours présents au sein du lit fluidisé, deviennent significatifs pour de petits diamètres de colonne et engendrent une augmentation de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), de la vitesse minimale de bullage (U_{mb}), une modification de la porosité du lit (ϵ), une augmentation du phénomène d'hystérésis entre courbes de fluidisation et de défluidisation et une augmentation de la perte de charge du lit (ΔP). Une augmentation des phénomènes d'effets de bord traduit des frottements importants au sein du lit de particules. Les points de contact particule-particule et particule-parois sont plus nombreux, les particules sont alors moins libres de mouvement et se retrouvent « piégées », formant ainsi un lit de particules plus « compact ». Il faut alors plus de pression pour que le gaz percole au sein du lit et puisse surmonter les forces de friction au sein des particules pour pouvoir les mettre en suspension. Cela se traduit par une vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) plus élevée, avec une perte de charge plus importante en phase ascendante, augmentant alors le phénomène d'hystérésis. Certains articles signalent également un écart entre la perte de charge expérimentale et la perte de charge théorique calculée à partir de la relation d'Ergun. En effet, cette dernière ne prend pas en compte les phénomènes d'effets de bord et est par conséquent inadaptée aux petits diamètres de colonne [Guo *et al.*, 2009 - Liu X., 2008 - Rao *et al.*, 2010 - Wang F. *et al.*, 2011].

Le tableau 11 présente les travaux des auteurs ayant étudié les effets de bord. Ils ont constaté que ces derniers sont significatifs pour des diamètres de colonne inférieurs ou égaux à 20 mm selon les

conditions testées. Wang J. *et al.*, (2011) ont également montré par des simulations que le début de la fluidisation turbulente est avancé de façon significative dans les micro lits fluidisés. Au-dessus de 20 mm, le diamètre de colonne n'affecte que légèrement U_{mf} et U_{mb} .

Tableau 11 : Etudes des phénomènes d'effets de bords au sein d'un lit fluidisé

Auteurs	D étudié	d ₅₀ (µm)	ρ _p (kg/m ³)	H ₀ /D étudié	Fluide étudié	Techniques de mesure	Résultats
Liu X. <i>et al.</i> , 2008	De 12 à 32 mm	De 96,4 à 460,6 µm	2600 kg/m ³	De 0,6 à 4,2	Air	<ul style="list-style-type: none"> Mesure des ΔP en fonction de U_g et détermination de U_{mf} par la méthode de Davidson et Harrison. U_{mb} est déterminé à l'œil dès l'apparition des premières bulles dans le lit. Tracé des σP en fonction de U_g ascendante. Tracé des surpressions résultant des effets de bord ΔP_w/V_{lit} en fonction de U_g et en fonction du diamètre de colonne avec : $\frac{\Delta P_w}{V_{lit}} = \frac{\left(\frac{\Delta P}{H} - \frac{\Delta P_{Ergun}}{H}\right)}{\frac{\pi D^2}{4}}$ 	<p>U_{mf} et U_{mb} diminuent de façon significative quand D passe de 12 à 20 mm.</p> <p>Si D > 20 mm, légère affectation de U_{mf} et U_{mb}.</p> <ul style="list-style-type: none"> U_{mf} et U_{mb} augmentent de façon significative pour D = 12 mm. Les σP augmentent quand H₀/D augmente. ΔP_{w,max}/V_{lit} augmente quand D diminue. Les effets de bord sont significatifs pour le diamètre de colonne de 12 mm.
Guo <i>et al.</i> , 2009	De 4,3 à 25,5 mm	Geldart A, de 51 à 83 µm	De 2650 à 1807,5 kg/m ³	De 1,3 à 3,5	N ₂ , Air, CO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Tracé des ΔP en fonction de U_g pour comparer les pertes de charge, expérimentales avec les pertes de charge calculées à partir de la relation d'Ergun. Tracé du degré de vide ε (calculé) en fonction de H₀/D. Tracé de H en fonction de U_g pour déterminer U_{mf}. Proposition d'une corrélation pour déterminer U_{mf} dans les micro lits fluidisés : $U_{mf} = \left[\frac{H_0}{d_p} e^{-6.312+242.272/(D/d_p)} + 1 \right] \times \frac{7.169 \times 10^{-4} d_p^{1.82} (\rho_p - \rho_g)^{0.94} g}{\rho_g^{0.06} \mu^{0.88}}$ 	<ul style="list-style-type: none"> La relation d'Ergun paraît inadaptée aux petits diamètres de colonne, car elle ne prend pas en compte les effets de bord. ε augmente quand H₀/D augmente. Effets de bord prononcés pour les petits diamètres et significatifs pour D = 4,3 mm. Outre les caractéristiques des particules et du gaz, U_{mf} dépend aussi, dans les micro lits fluidisés, du rapport H₀/D.
Delebarre, 1993	/	250 à 5000 µm	De 1000 à 7500 kg/m ³	/	Air	<ul style="list-style-type: none"> Calcul de U_{mf} à partir de la relation : $Re_{mf} = 7.33 \cdot 10^{-5} 10^{[8.24(\log(Ar)) - 8.81]^{0.5}}$ Tracé de U_{mf} en fonction de la taille et de la densité des grains. 	<ul style="list-style-type: none"> U_{mf} augmente avec le diamètre et la densité des poudres.

Tableau 11 : Etudes des phénomènes d'effets de bords au sein d'un lit fluidisé (suite)

Auteurs	D étudié	d_{50} (μm)	ρ_p (kg/m^3)	H_0/D étudié	Fluide étudié	Techniques de mesure	Résultats
Sanchez Delgado <i>et al.</i> , 2011	(2D) d'épaisseur 5 à 20 mm	Geldart B : de 345,7 à 677,8 μm	2500 kg/m^3	Hauteur de lit de 10, 20 et 30 cm	Air	<ul style="list-style-type: none"> Mesure des ΔP en fonction de U_g et détermination de U_{mf} par la méthode de Davidson et Harrison pour différents H_0/D. 	<ul style="list-style-type: none"> Effets de bord négligeables quand $H_0/d_{50} > 100$. Effets des forces électrostatiques sur U_{mf}, donc influence de la nature du matériau du réacteur. Diminution des pertes de charges et de U_{mf} quand l'épaisseur du lit 2D augmente. Hystérésis entre cycle de fluidisation et de défluidisation.
Rao <i>et al.</i> , 2010	De 1,6 à 2,4 cm	Geldart B : de 100 à 600 μm	2500 kg/m^3	De 1 à 7	Air	<ul style="list-style-type: none"> Mesure des ΔP en fonction de U_g et détermination de U_{mf} par la méthode de Davidson et Harrison. Tracé du Re en fonction du H_0/D 	<ul style="list-style-type: none"> U_{mf} augmente si D diminue, ou si H_0 augmente (ou de façon plus globale si H_0/D augmente quand diamètre de colonne fixé). Effets de bord plus importants pour la colonne de 1,6 due aux forces électrostatiques et aux forces d'adhésion entre la poudre et les parois. Les effets de bord influencent U_{mf}.
Saxena <i>et al.</i> , 1988	(2D) d'épaisseur de 31,75 à 63,50 cm	De 730 à 2356 μm	/	/	Air	<ul style="list-style-type: none"> Mesure des ΔP en fonction de U_g et détermination de U_{mf} par la méthode de Davidson et Harrison. Tracé de U_{mf} en fonction des épaisseurs des lits 2D testés. 	<p>Une augmentation de l'épaisseur des lits 2D entraîne une diminution de U_{mf}</p>

Des études par simulation [Peng *et al.*, 2014 - He *et al.*, (2012) - Wang *et al.* (2013)] du comportement des particules au sein d'un lit fluidisé font apparaître la température granulaire comme un paramètre qui pourrait être relié aux effets de bord. En effet, la température granulaire, exprimée en m^2/s^2 , est basée sur la variation de vitesse des particules, ce qui permet de mesurer le comportement cinétique du système granulaire. On distingue aussi la température granulaire de bullage qui est directement reliée aux variations de vitesse des bulles au sein du lit fluidisé.

Dans un lit fluidisé, à cause des collisions inélastiques particules/particules ou particules/parois et les effets de frottement, l'énergie de température granulaire est continuellement dissipée. L'augmentation de l'intensité de forces extérieures, comme la gravité et la mise en mouvement des particules, permet donc de maintenir, voire d'augmenter cette température granulaire. Les effets de bord significatifs qui traduisent une augmentation de ces collisions et de ces phénomènes de frottements, pourraient par analogie correspondre à une augmentation de la température granulaire au sein du lit. Cependant, les travaux effectués sur ce paramètre sont majoritairement des simulations où le comportement de la température granulaire (des particules et des bulles) dépend notamment des lois de trainée et des lois aux interfaces particules/parois (aussi appelée conditions limites aux parois) sélectionnées pour le modèle étudié. De plus, il est démontré dans ces diverses études que la vitesse d'une particule suite à une collision est aussi liée à son coefficient de restitution et son angle interne de friction [Peng *et al.* 2014]. Le coefficient de restitution correspond à l'énergie liée à la collision entre deux particules. Il peut prendre des valeurs entre 0 et 1. Si $e = 1$, la collision est élastique, l'énergie cinétique est conservée et correspond notamment aux matériaux dits « durs ». Entre 0,8 et 1, il conduit donc à une plus grande expansion du lit. L'angle de talus, ou angle interne de friction, correspond à l'angle formé naturellement par une poudre mise en tas par rapport à l'horizontale. Il est caractéristique de la nature de la taille et de la géométrie des particules.

De rares travaux montrent les résultats de techniques optiques qui ont été testées pour mesurer expérimentalement la température granulaire (DWS (Diffusing Wave Spectroscopy, [Xie *et al.*, 2006]), PEPT (Positron Emission Particle Tracking, [Wildman *et al.*, 2001]) consistant à suivre le tracé d'une particule radioactive dans le lit fluidisé). Holland *et al.* (2008) et Muller *et al.* (2008) ont mesuré la température granulaire dans des lits fluidisés en utilisant la résonance magnétique, et l'ont comparée à des résultats issus de simulations avec des particules de 0,5 à 1,2 mm de diamètre et de masse volumique de 1000 kg/m^3 dans des lits 2D et 3D. Dans ces mêmes configurations, He *et al.* (2012) obtiennent par simulation numérique le profil des vitesses des particules présenté en figure 27, qui montre bien la chute des particules au-dessus du lit fluidisé et le long des parois.

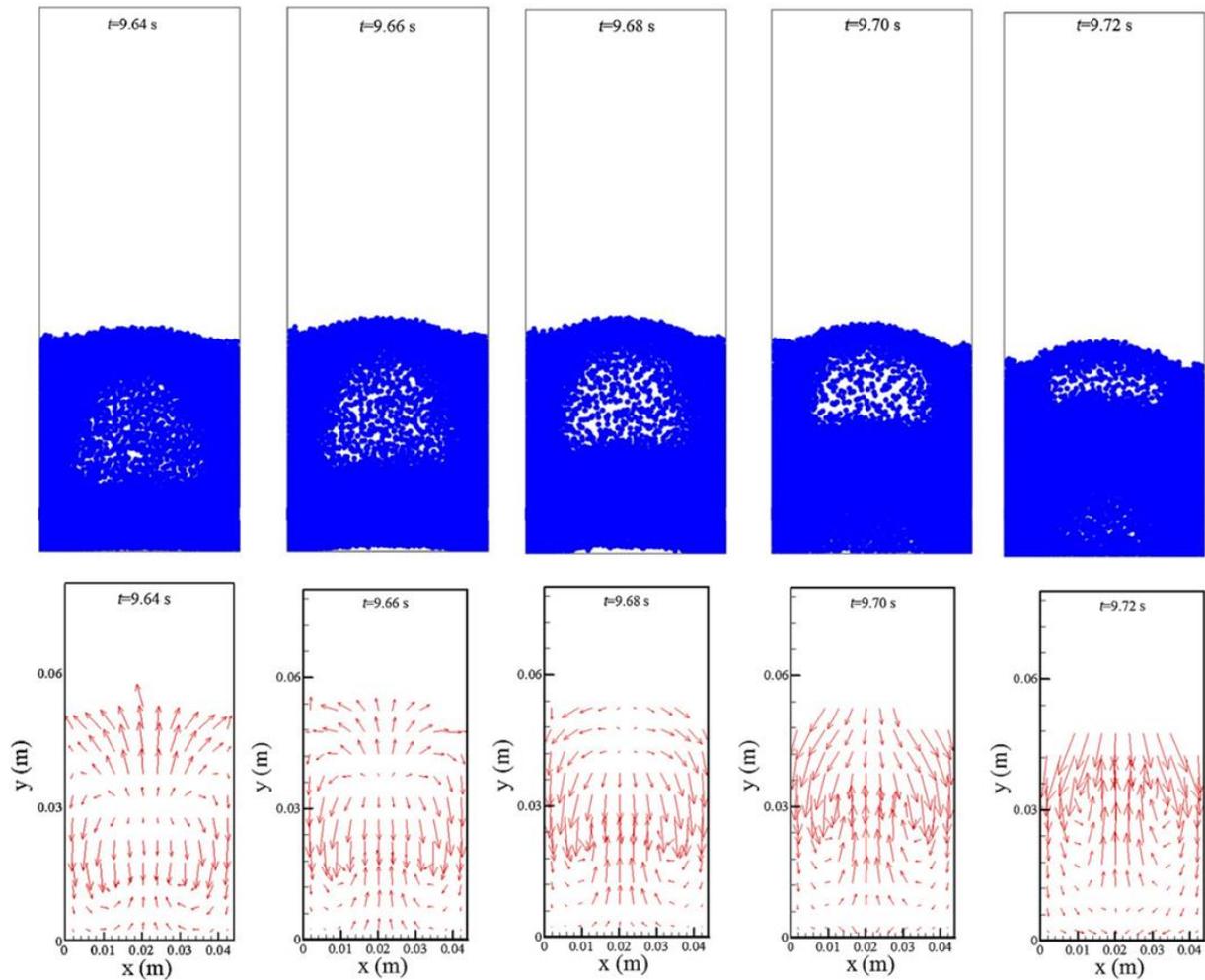


Figure 27 : Profil des vitesses des particules dans un lit fluidisé par He *et al.* (2012)

Peng *et al.* (2014) ont mis en avant le comportement anisotrope de la température granulaire au sein d'un lit fluidisé ; son comportement change en fonction des directions dans lesquelles elle est étudiée. La température granulaire proche du distributeur est généralement faible, mais devient élevée (de l'ordre de $1.10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}^2$) près du centre du lit (cf. Figure 28).

A notre connaissance, il n'y a pas de travaux dans la littérature concernant la simulation de micro-lits fluidisés en particulier ciblée sur l'étude de la température granulaire, pour estimer les effets de bord.

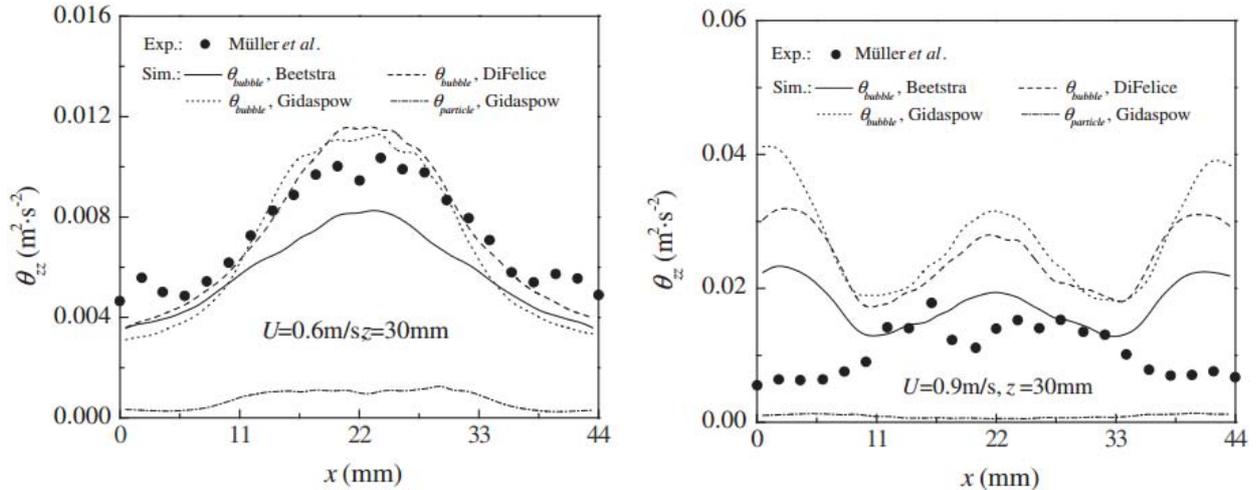


Figure 28 : Moyenne de la température granulaire pour différentes vitesses de gaz, pour différentes lois de traînée (Gidaspow, DiFelice, Beetstra) Peng *et al.* (2014)

2.1.12. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA FLUIDISATION

La fluidisation a pour avantage le brassage des particules au sein du gaz, et les particules en suspension parfaitement mélangées assurent une température homogène au sein du lit, contrairement aux lits fixes qui sont soumis à de forts gradients de température. Ainsi, les transferts de chaleur entre les particules et les parois du réacteur sont optimisés [Shakourzadeh., 2002]. La phase solide du système peut être aisément renouvelée si besoin est, même en fonctionnement. De même, la vidange et le nettoyage du lit de particules s'effectuent très facilement.

Le procédé de fluidisation ayant été présenté, il s'agit maintenant de décrire la technique de CVD appliquée à la fluidisation.

2.2. DEPOT CHIMIQUE A PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR (CVD)

Le procédé de Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur (ou CVD pour Chemical Vapor Deposition) consiste à recouvrir la surface d'un substrat solide par un matériau continu ou discontinu, directement issu d'une phase gazeuse, par le biais de réactions chimiques, sous des conditions opératoires appropriées [Choy, 2003 - Belmonte, 2010]. Le procédé s'effectue dans un réacteur qui peut être sous pression atmosphérique (APCVD) ou sous pression réduite (LPCVD) afin de favoriser l'obtention de dépôts uniformes [Caquineau *et al.*, 2008].

- Le substrat peut être une surface plane ou à motifs, des objets complexes ou des matériaux divisés, tels que des poudres disposées sur un support fixe ou mis en mouvement, mécaniquement ou par fluidisation. Il est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement des réactions chimiques à l'origine du dépôt.
- La phase gazeuse réactive peut être issue d'un ou plusieurs précurseurs disponibles soit à l'état gazeux, soit liquide vaporisé, par l'intermédiaire d'un évaporateur, ou bulleur, ou encore solide,

sublimé par l'intermédiaire d'un sublimateur. Les vapeurs des précurseurs sont généralement véhiculées par un gaz vecteur (qui peut lui-même être réactif).

Les principaux modes d'activation des réactions chimiques mis en œuvre en CVD sont la température, l'utilisation d'un plasma (radio-fréquence, micro ou laser, PECVD), et plus rarement l'utilisation de l'énergie lumineuse (PhotoCVD), et l'utilisation d'une flamme (FACVD) pour initier les réactions. A partir de conditions opératoires optimisées, la CVD permet la réalisation de dépôts uniformes aux propriétés contrôlées (morphologie, structure cristalline, pureté) et de manière reproductible.

2.2.1. PRINCIPE DU PROCÉDE DE CVD EN LIT FLUIDISÉ

La CVD peut être couplée avec différents procédés de mise en contact gaz-poudre, mais l'utilisation du lit fluidisé [Vahlas *et al.*, 2006] présente l'avantage d'un rapport surface solide/volume gazeux important, assurant un contact efficace entre les phases. En effet, le brassage intense des particules au sein de la couche fluidisée favorise l'uniformité des dépôts et des transferts de matière et de chaleur élevés. De plus, la bonne circulation des particules dans le lit diminue les zones stagnantes. La mise en fluidisation du solide divisé permet d'effectuer des opérations en mode continu et de recycler des poudres ou des gaz. Ce procédé permet un changement d'échelle assez aisé. Ces caractéristiques constituent des avantages importants pour les applications industrielles [Ruvalcaba *et al.*, 1997].

Le couplage de la CVD et de la fluidisation induit cependant un certain nombre de contraintes [Vahlas *et al.*, 2006]. La présence de bulles dans le lit fluidisé tend à réduire l'efficacité du contact gaz-solide, pouvant provoquer une conversion insatisfaisante des gaz précurseurs dans le cas d'une opération CVD. La réalisation de certains dépôts impose parfois la mise en œuvre de conditions de température et de pression contraignantes. Il n'est pas rare de constater des dépôts importants sur les parois du réacteur et sur le distributeur. La prise en masse du lit et les phénomènes de nucléation en phase homogène conduisant à la formation de composés parasites (fines) ne peuvent parfois pas être évités.

Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors d'un dépôt par CVD sont présentés en figure 29.

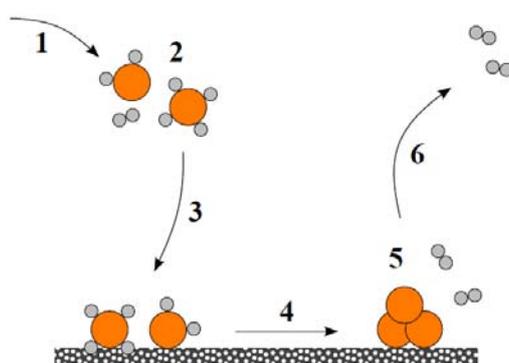


Figure 29 : Principales étapes de la CVD [Coppey., 2013] : (1) Transport par convection et diffusion au voisinage du substrat ; (2) Réactions en phase homogène ; (3) Adsorption ; (4) Diffusion ; (5) Réactions en phase hétérogène ; (6) Désorption et évacuation des sous-produits.

Dans l'objectif de réaliser un dépôt de silicium sur le combustible particulaire U(Mo) par le procédé de CVD en lit fluidisé, les parties suivantes présenteront le type de précurseur utilisé ainsi que ses réactions de décomposition.

2.2.2. CHOIX DU PRECURSEUR POUR L'OBTENTION D'UN DEPOT DE SILICIUM

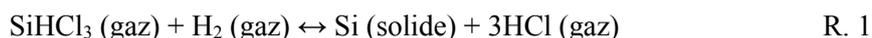
Pour réaliser un dépôt de silicium, de nombreux précurseurs peuvent être utilisés. Les principaux sont :

- Les organosilanes (Tetraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$...) [Bong- Kuk *et al.*, 1998 - Lim *et al.*, 2004], essentiellement utilisés pour des dépôts de type SiC,
- Les chlorosilanes (dichlorosilanes SiH_2Cl_2 , trichlorosilane SiH_2Cl_3 ...) [De Paola *et al.*, 1998 - Petit *et al.*, 2001] pour des matériaux ne craignant pas la corrosion,
- Les silanes [Wilke *et al.*, 1986 - Brunets *et al.*, 2007 - Kolahdouz *et al.*, 2012]. Ces derniers englobent notamment les composés de type silane (SiH_4), disilane (Si_2H_6) et trisilane (Si_3H_8).

L'utilisation du disilane et mieux encore, du trisilane permet de réduire le temps de dépôt par rapport au silane. Mais ces précurseurs sont plus onéreux et provoquent une formation de fines plus importante [Causat *et al.*, 1995]. Les procédés CVD basés sur le silane opèrent généralement entre 650 et 800°C [Jianlong *et al.*, 2011]. La température basse du silane et l'absence de réactions inverses en font le précurseur de référence. Dans le cadre de notre étude, le choix du précurseur s'est donc porté sur le silane.

2.2.3. LE PROCEDE DE DEPOT DE SI PAR CVD EN LIT FLUIDISE

Le silicium polycristallin est le matériau semi-conducteur le plus utilisé dans les industries micro-électroniques et photovoltaïques [Dahl *et al.*, 2009]. Le procédé le plus connu pour produire ce matériau est le procédé Siemens, dans lequel du trichlorosilane est décomposé à la surface d'un barreau chauffé de silicium. La température de dépôt est de 1100°C et la réaction mise en jeu est la suivante [Li *et al.*, 2011].



Les demandes en silicium polycristallin ont beaucoup augmenté dans les années 2000, grâce au développement du marché photovoltaïque. Une course pour produire en grandes quantités et à bas coût du silicium polycristallin a donc été lancée au plan mondial depuis quinze ans et devrait se poursuivre dans la prochaine décennie, puisque le marché photovoltaïque devrait continuer à se développer [Filtvedt *et al.*, 2012 - Liu et Xiao, 2014].

Le procédé Siemens n'est pas optimal car le taux de conversion du précurseur est faible, il consomme beaucoup d'énergie et il est discontinu [Li *et al.*, 2011 - Dahl *et al.*, 2009]. Une alternative au procédé Siemens est le procédé de CVD en lit fluidisé à partir de silane qui consiste à faire croître des granules de silicium. Il présente un certain nombre d'avantages par rapport au procédé Siemens : il est continu, avec possibilité de recyclage du gaz, il nécessite des températures plus faibles, autour de 600°C, que le procédé Siemens, et le taux de conversion du précurseur est plus élevé [Dahl *et al.*, 2009]. Les études à son sujet se sont donc beaucoup développées depuis quinze ans, tant expérimentalement que par simulation [Dahl *et al.*, 2009 - Li *et al.*, 2011 - Du *et al.*, 2012].

Les phénomènes complexes des mécanismes des réactions de décomposition tels que les cinétiques de réactions, les mécanismes de croissance des particules, ou les caractéristiques des produits formés peuvent être en partie prédits sur la base de modélisations CFD (Computational Fluid Dynamics) qui s'appuient sur des modèles Eulériens. Ces modèles considèrent la phase solide et la phase gaz comme

deux phases continues qui s'interpénètrent avec une résolution des équations propre à chaque phase. La CFD décrit les phénomènes d'écoulement, de transfert thermique et de matière du système avec les équations de conservation de quantité de mouvements, de masse, de chaleur entre les différentes phases. Pour optimiser le procédé, certains auteurs [Liu *et al.*, 2015 - Balaji *et al.*, 2010 - Du and Ydstie 2012 - Du *et al.*, 2012] ont pu coupler ces modèles avec un modèle de croissance des particules, le PBM (en anglais Population Balance Model) basé sur l'évolution dynamique de la granulométrie des particules.

En plus des simulations, différentes études sur les technologies des réacteurs CVD ont été effectuées dans le but d'opérer à de fortes températures (600°C et plus) en vue d'améliorer le rendement au sein du lit fluidisé. La préchauffe des particules avant leur injection dans le réacteur ou l'utilisation de micro-ondes pour chauffer le lit en sont des exemples [Jianlong *et al.*, 2011].

Le tableau 12 présente quelques études de dépôt de Si par CVD en lit fluidisé à partir de silane appliquées sur différentes natures de substrat, avec la description des paramètres étudiés et les résultats obtenus. Tous ces dépôts ont été réalisés entre 500 et 800°C.

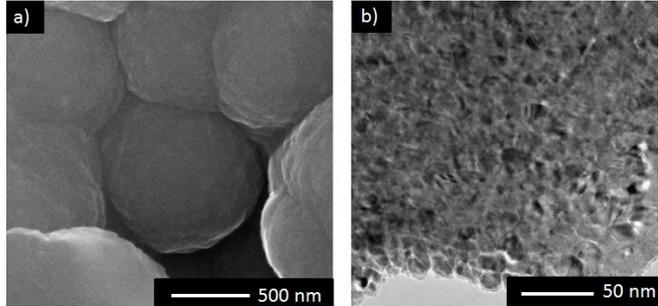
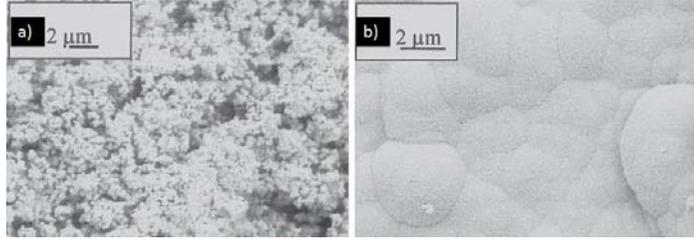
Les travaux de Dahl *et al.* (2009), Jianlong *et al.* (2011), Tejero-Ezpelata *et al.* (2004) et Du et Ydstie (2012) sont axés sur l'étude de la croissance de particules de Si. Le principe consiste à intégrer des particules de Si au sein d'un réacteur et d'injecter en même temps le silane qui va se décomposer en silicium à la surface des particules et ainsi faire augmenter le diamètre des particules durant le dépôt. C'est une variante du procédé SIEMENS, qui permet de produire des granules de Si polycristallin, en vue de fournir l'industrie du photovoltaïque. Les caractérisations des dépôts obtenus dévoilent généralement un dépôt de nature plus ou moins granuleuse selon les conditions opératoires. D'après les auteurs, la présence de « nodules » de Si constituant la couche provient de la formation de fines en phase homogène du silane.

D'autres types de substrats ont été testés comme le montrent par exemple les études de Cadoret *et al.*, (2007 ; 2009) et Coppey *et al.*, (2013), qui ont réalisé des dépôts de Si sur des poudres de TiO₂, Al₂O₃ et sur nanotubes de carbones (CNT). Les auteurs observent des perturbations thermiques lors de l'injection du silane dans le réacteur, ainsi que des perturbations de la pression, dues à une défluidisation partielle du lit. Les réactions de décomposition du silane engendreraient une agglomération partielle des particules, responsable de cette défluidisation. Tejero-Ezpelata *et al.*, (2004) ont d'ailleurs étudié les différents paramètres permettant d'étudier la stabilité du procédé, tel que la vitesse du gaz, la fraction molaire de silane en entrée du réacteur, mais aussi le diamètre des particules fluidisées.

Le dépôt de Si peut être amorphe ou cristallin, continu ou discontinu et l'épaisseur variant selon les conditions opératoires. Cependant, dans ces travaux, les informations concernant la cohésion du dépôt (ou son adhérence) sont inexistantes. En effet, les tests d'adhérence sont difficilement faisables sur de la poudre. C'est le plus souvent sur des surfaces planes que des essais d'adhésion sont effectués. On citera parmi eux, les essais de clivage, de pelage, de flexion, de cisaillement, de fluage, de traction ainsi que des essais d'indentation, qui révèlent, par le biais d'une force exercée sur le matériau adhérent, sa résistance. Dans la littérature, les résultats concernant la caractérisation mécanique du silicium sont extrêmement variés, selon notamment la nature de celui-ci. Par exemple, Chang *et al.* (2009) ont effectué des essais de nanoindentation sur la surface d'un matériau de silicium monocristallin avec un indenteur de Berkovich et ont déterminé un module d'Young de 171 GPa, avec une parfaite élasticité du matériau jusqu'à une charge maximum de 100 µN. Bursikova *et al.* (2006) ont déterminé un module élastique et une dureté de 68 GPa et 4,8 GPa pour un film de Si amorphe et de 125 GPa et 14GPa pour un film de Si microcristallin. Leurs essais ont été réalisés sur des films d'une épaisseur de 850 nm sur substrats en verre ou en PET (polyéthylène terephthalate) avec des indenteurs Vickers. Les informations concernant l'adhérence d'un dépôt sont donc extrêmement

variées, rendant difficile l'obtention de valeurs de référence. Dans le cadre de notre étude, ce sont essentiellement des essais de nanoindentation qui ont été réalisés pour appréhender la dureté et la cohésion du matériau.

Tableau 12 : Etudes de dépôts de Si par CVD en lit fluidisé

Auteurs	Paramètres étudiés	Substrat	Résultats obtenus	Caractéristiques du matériau obtenu
Dahl <i>et al.</i> , 2009	<p>Expérimental : dépôt de Si sur particules de Si.</p> <ul style="list-style-type: none"> -Température de chauffe entre 650 et 750°C. -Echantillons recuits entre 800 et 1100 °C pour comprendre l'effet d'un recuit sur leur microstructure. -Précurseur : silane 	Grains de Si	<p>Résultats des essais de dépôt :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Production de silicium polycristallin sous forme de grains ou granules par FB CVD. -Un recuit provoque une croissance importante de la taille des grains jusqu'à une taille d'environ 300 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> -Matériau semi-poreux. -Granulométrie de l'ordre de 30 nm. -Présence de nodules  <p>Figure 30 : (a) Texture des grains et (b) diamètre des grains d'environ 30 nm.</p>
Tejero-Ezpelata <i>et al.</i> , 2004	<p>Expérimental : dépôt de Si sur particules de Si.</p> <ul style="list-style-type: none"> -Design et performance du réacteur -Composition du gaz -Diamètre de particules -Grossissement des particules de Si entre 773 et 1073K (P=100 à 140kPa). -Précurseur : silane 	Grains de Si	<p>Résultats des essais de dépôt :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Présence d'agglomérats dans le lit fluidisé selon la concentration en hydrogène (gaz fluidisant), mais aussi fonction du diamètre des particules, de la fraction molaire de silane et de la vitesse du gaz. -Grossissement des particules de 350 à plus de 900 µm de diamètre selon le temps de dépôt. 	<ul style="list-style-type: none"> -Aspect granuleux mais non poreux qui change en fonction de la nature du gaz fluidisant (plus lisse en présence de N₂). -Les fines contribuent au dépôt.  <p>Figure 31 : Surface de dépôts de Si réalisés à 923K à partir de SiH₄ dilué dans du N₂ (a) et dans du H₂ (b), pour différentes conditions opératoires (pressions partielles de silane, vitesse de gaz...).</p>

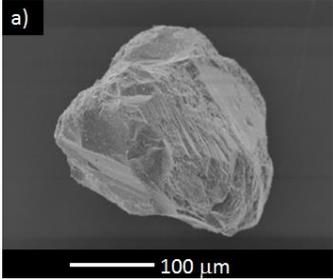
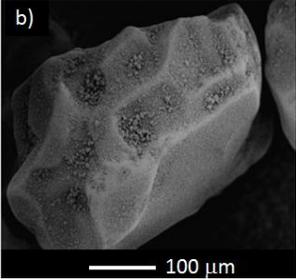
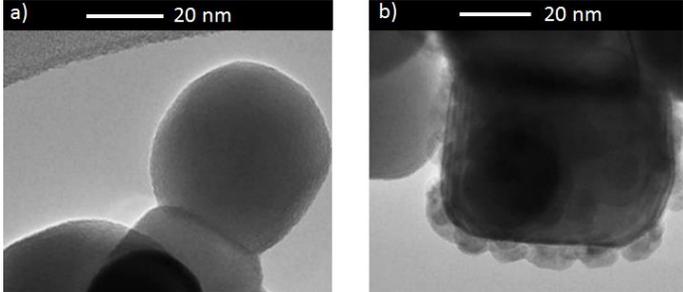
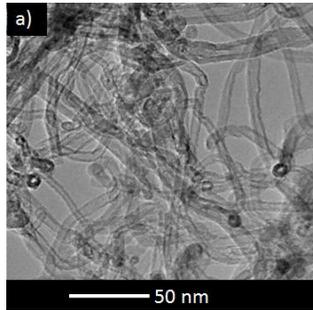
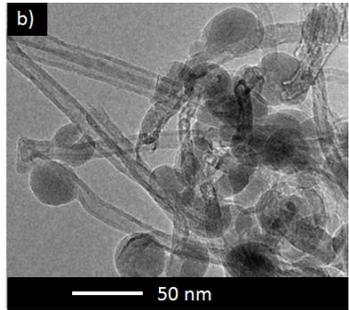
Auteurs	Paramètres étudiés	Substrat	Résultats obtenus	Caractéristiques du matériau obtenu
<p>Du et Ydstie, 2012</p>	<p>Modélisation/ Expérimental</p> <p>-Fluidisation de particules de Si dans du H₂.</p> <p>-T_{Depot} :650°C</p>	<p>Particules de Si</p>	<p>▪ Résultats des essais expérimentaux</p> <p>-Le grossissement des particules de Si est dû à la présence de fines créées par les réactions homogènes du silane.</p> <p>▪ Modélisation</p> <p>-Développement d'un modèle permettant de comprendre et d'appréhender la production de silicium en intégrant un modèle décrivant le comportement de la distribution granulométrique des particules à un modèle décrivant la dynamique des fluides (représentant le comportement de la phase gaz).</p>	<p>/</p>
<p>Cadoret et al., 2007</p>	<p>▪ Modélisation CVD en 3D et 2D pour un dépôt de Si sur particules Al₂O₃.</p> <p>-Précurseur : silane</p> <p>▪ Expérimental : dépôt de Si sur particules Al₂O₃.</p> <p>-T_{irrité} < 400°C</p> <p>-T_{Dépôt} =573 à 610°C</p> <p>-Précurseur : silane dilué dans argon.</p> <p>-Fraction massique de silane : 0,0275 à 0,1185.</p>	<p>▪ Poudres de Al₂O₃</p> <p>▪ Non poreuses</p> <p>▪ d_{3,2}= 330µm (groupe B de Geldart)</p>	<p>▪ Résultats des simulations comparées aux essais expérimentaux :</p> <p>-Taux de conversion du silane de 59,5 à 97% selon les conditions expérimentales et de 60,6 à 76,2 selon MFIX.</p> <p>-Le modèle présente des taux de conversion avec une erreur de 9% par rapport aux expériences.</p> <p>-Les modèles 3D sont plus appropriés que les modèles 2D.</p> <p>▪Résultats des essais de dépôt :</p> <p>- R_d = 50 à 140 nm/min selon les conditions</p> <p>- Répartition granulométrique non affectée par le dépôt.</p> <p>- Le taux de conversion du silane et la vitesse de dépôt augmentent avec l'augmentation de la température et la masse initiale de poudre.</p> <p>-Gradient thermique et pression différentielle perturbés parfois pour les essais réalisés avec 0.0615 à 0.1185 de fraction massique de silane. Cela serait dû à une défluidisation partielle du lit due à l'apparition de liaisons insaturées à la surface des particules pouvant générer des agglomérats lors du dépôt.</p>	<p>▪ Dépôt de Si sur Al₂O₃ :</p> <p>- Le microscope électronique à balayage révèle la présence de billes de silicium.</p> <p>- Couche continue d'une épaisseur d'une centaine de nm.</p> <p>- Analyses Raman et DRX qui montrent que la couche est majoritairement amorphe et tendrait à devenir polycristalline quand la température augmente.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>

Figure 32 : Poudres Al₂O₃ avant (a) et après dépôt de Si (b).

Auteurs	Paramètres étudiés	Substrat	Résultats obtenus	Caractéristiques du matériau obtenu
<p>Cadoret <i>et al.</i>, 2009</p>	<p>Expérimental (dépôt de Si sur particules TiO₂): -Lit soumis à des vibrations pour éviter la formation d'agglomérats -T_{fritté} = 505 à 565°C -T_{en haut du lit} = 585 à 610°C -m_{lit} = 450g (H₀/D = 5) -Pourcentage de silane dans l'azote < 4% volumique.</p> <p>Expérimental (dépôt de Si sur particules Al₂O₃): -T_{fritté} = 515 à 605°C -T_{du haut du lit} = 530 à 660°C -U_g/U_{mf} = 4 à 5 -m_{lit} = 400 à 1300g (H₀/D = 2 à 6,5)</p> <p>Modélisation CVD en 3D et 2D : Fluidisation et dépôt de Si sur Al₂O₃ : -Précurseur : silane Etude fluidisation : -m_{lit} = 800g -U_g = 5 et 40 cm/s</p>	<p>Particules de TiO₂ sphériques considérée comme cohésives (Groupe C de Geldart). -d_{3,2} = 0,48 µm -ρ_g = 4000 kg/m³</p> <p>Particules Al₂O₃ (groupe B de Geldart) -d_{3,2} = 329 µm -ρ_g = 3900 kg/m³</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dépôt de Si sur TiO₂ : -Sans vibration, les particules TiO₂, agglomérats de 2 mm près du distributeur. -Gradient thermique au sein du lit variant de 40 à 80°C selon les conditions de dépôt, mais n'influence pas l'uniformité du dépôt. -Pas d'influence claire des conditions de dépôt sur la distribution granulométrique des poudres. ▪ Dépôt de Si sur Al₂O₃ : -Conversion du silane de 17 à 87,7%. -Epaisseur calculée de 0,6 à 2,9 µm. ▪ Modélisation fluidisation de poudre Al₂O₃: Les simulations 3D sont plus proches des résultats expérimentaux que les simulations 2D, concernant les valeurs minimales maximales et les valeurs moyennes de H/H_{mf}. ▪ Modélisation dépôt de Si par CVD sur poudre Al₂O₃: Prédiction de conversion (79% et 65%) pour deux essais conformes aux résultats expérimentaux (81% et 65,5%). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dépôt de Si sur TiO₂ : -Epaisseur de Si déposé environ 10 nm. -Les analyses au spectroscopie Raman et de diffraction de rayons X montrent le caractère amorphe du Si. -Les analyses au microscope électronique à transmission montrent la présence de « billes » de Si, et que le film de Si n'est pas complètement continu. -Traitement CVD uniforme autour des grains. <div style="text-align: center;">  </div> <p>Figure 33 : Poudres TiO₂ avant(a) et après dépôt de Si (b)</p>
<p>Jianlong <i>et al.</i>, 2011</p>	<p>Etude des procédés CVD au fil des années permettant la production de Si.</p>	<p>Barre de Si (méthode Siemens)/ granules ou particules de Si.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pour le procédé Siemens : -Méthode Siemens (1100°C) et TCS en tant que précurseur. -Production discontinue et perte d'énergie. Pour réduire les pertes économiques, des améliorations sont proposées. ▪ Procédé de fabrication de polysilicium : -Croissance de particules de Si par CVD en lit fluidisé à partir de silane, en masse et en taille. -Moins de perte d'énergie car température moins importante que pour le procédé Siemens. 	<p>/</p>

Auteurs	Paramètres étudiés	Substrat	Résultats obtenus	Caractéristiques du matériau obtenu
Jianlong <i>et al.</i> , 2011 (suite)			<p>-Décomposition complète et pas de produits corrosifs formés.</p> <p>▪ Etude par simulation du procédé FB-CVD avec la méthode CFD (Computational Fluid Dynamics).</p> <p>La CVD a pour inconvénients la formation de fines pouvant être la cause d'impuretés et la formation d'un dépôt sur les parois réduisant les transferts thermiques. Des solutions ont ainsi été étudiées telles qu'un système de chauffe interne, de chauffe par micro-onde, d'un lit fluidisé circulant, etc.</p>	/
Coppey <i>et al.</i> , 2013	<p>Expérimental :</p> <p>-Etude fluidisation CNT : -colonne de 5 cm de diamètre -35g de poudre -H₀= 24 cm -Gaz fluidisant : N₂</p> <p>-Etude de dépôt de Si sur CNT : -Colonne de 0,083m de diamètre et 1m de haut. -T_{Dépôt} = 500°C -m_{lit} = 100 g -H₀ = 18,4 cm -Précurseur : silane dilué dans N₂ à 7,5% volumique. -U_g/U_{mf} = 4</p>	<p>Nanotubes de carbone (CNT) (Groupe A de Geldart)</p> <p>-d_{3,2}=340µm</p> <p>-ρ_p= 1980 kg/m³</p>	<p>▪ Etude hydrodynamique des CNT avant dépôt: -Fluidisation sans bulles, homogène pour U_g/U_{mf} <8, puis apparition de bulles probablement due à des effets de bord. -Forte hauteur d'expansion, expansion linéaire pour des vitesses de gaz > 6 U_{mf}. -U_{mf}= 1,2 cm/s (méthode de Davidson et Harrison)</p> <p>▪ Etude hydrodynamique des CNT revêtues de Si: -U_{mf} augmente car le diamètre moyen des particules ainsi que leur densité ont augmenté de par le dépôt, tandis que l'aire de surface spécifique diminue. -Pas de phénomène d'attrition après fluidisation</p> <p>▪ Etude du dépôt : -Avant dépôt, gradient thermique de 2°C dans le lit, après dépôt, gradient thermique de 10°C max. -Pression différentielle qui augmente proportionnellement lors du dépôt en fonction de la masse de Si déposée.</p>	<p>▪ Dépôt de Si sur CNT : -Les analyses au microscope électronique à balayage révèlent un aspect rugueux du dépôt sur la surface des CNT, qui est due à la présence des nanoparticules de Si. -Ces nanoparticules de Si ont une forme sphérique de taille de 30 nm environ. Le diamètre de ces nanoparticules augmente d'ailleurs avec la quantité de Si déposée. -Dépôt uniforme de Si sur les CNT.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div> <p>Figure 34 : Nanotubes de carbone avant(a) et après dépôt de Si (b).</p>

2.2.4. DEPOT DE SILICIUM A PARTIR DE SILANE : REACTIONS DE DECOMPOSITION

Lorsque la molécule de silane (SiH_4) ou monosilane se décompose, une réaction en chaîne se crée. Cette réaction en chaîne dépend de la concentration en silane, de la température, de la pression, de la température des surfaces au contact du silane et du gradient de ces variables [Filtwedt *et al.*, 2012].

En effet, la pyrolyse du silane s'effectue selon deux types de réactions chimiques mettant en jeu des phénomènes complexes, et dans des proportions qui diffèrent selon les conditions de dépôt.

- La première série de réactions est dite homogène [Onischuk *et al.*, 2000] : le silane, par l'intermédiaire de sous-produits gazeux, permet la nucléation de fines particules de Si dont une partie va contribuer au dépôt.
- La deuxième série de réactions est dite hétérogène [Zambov, 1992], et concerne les réactions de décomposition qui ont lieu directement sur la surface des particules ou des parois du réacteur.

Les réactions de décomposition ne sont pas toutes connues mais certains auteurs comme Hsu [Hsu *et al.* 1984 - Hsu¹ *et al.* 1984 - Hsu² *et al.* 1984 - Hsu¹ *et al.* 1987] ont proposé différents mécanismes concernant le dépôt de silicium dans les lits fluidisés, schématisés par Filtwedt *et al.* (2012), en comparaison avec les mécanismes proposés par Lai *et al.*, (1986) (cf. Figure 35).

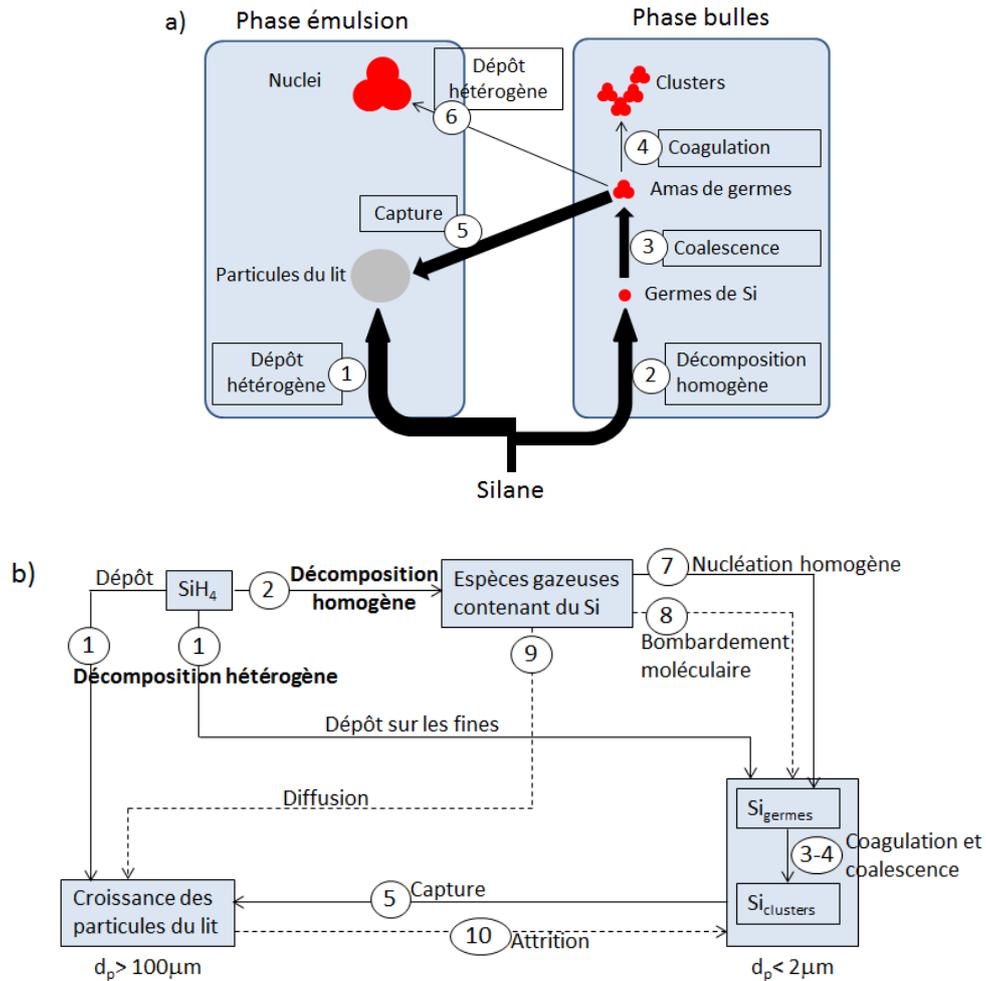


Figure 35 : Etapes de décomposition du silane par Hsu *et al.*, (1984) et Filtvedt *et al.* (2012) (a) et par Lai *et al.* (1986) (b)

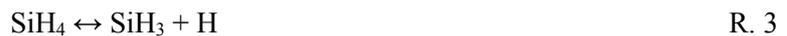
Hsu *et al.* [Hsu *et al.* 1984 - Hsu¹ *et al.* 1984 - Hsu² *et al.* 1984 - Hsu¹ *et al.* 1987] distinguent les mécanismes suivants dans les phases émulsion et bulle. Les différentes étapes de décomposition sont décrites ci-après :

- La décomposition hétérogène (N°1), aussi appelée « dépôt » hétérogène du fait de la réaction directement réalisée sur le substrat, est une décomposition directe de la molécule de silane. Ce mécanisme est considéré comme dominant d'après Hsu *et al.* dans la phase émulsion aussi appelée phase dense, c'est-à-dire la phase contenant les particules.
- L'autre voie de décomposition du silane est sa décomposition homogène (N°2) (dans la phase gaz) pouvant conduire à la formation de sous-produits et de germes de silicium. Le schéma de Lai *et al.*, (1986) souligne que la décomposition homogène du silane est traduite par la formation de précurseurs gazeux ou sous-produits intermédiaires, qui peuvent participer à la formation de fines par nucléation homogène (N°7 - 8) ou au dépôt sur les particules du lit par le biais de phénomènes de diffusion (N°9).
- La coalescence (N°3) est la formation d'un amas à partir de plusieurs germes. Le grossissement de ces amas s'effectue dans l'idée que les germes bougent selon un mouvement Brownien et que la probabilité que les germes se rencontrent dépend notamment de la densité du lit.

- La coagulation (N°4) est la formation de clusters générée par des collisions d'amas de germes entre eux. D'après Lai *et al.*, (1986), ces fines ont une taille inférieure à 2 µm.
- La capture des fines (N°5) par les particules s'effectue dans la phase émulsion par chocs avec les particules du lit.
- Le dépôt hétérogène (N°6) sur les fines, regroupées en nuclei.
- L'attrition des grosses particules (N°10) de taille supérieure à 100 µm, participant à la formation des fines, d'après Lai *et al.*, (1986).

▪ **Réactions de décomposition du silane en phase homogène**

D'après Hogness *et al.*, (1936), le silane (SiH₄) est thermiquement stable à température ambiante et se décompose très lentement à une température proche de 370 °C, alors qu'elle est plutôt de 420°C pour Walch *et al.*, (2001). A 500°C, son taux de décomposition est très élevé. Hogness *et al.*, (1936) prévoient que la pyrolyse s'effectue dans un premier temps selon deux types de réactions :



Purnell *et al.* (1966) affirment que la réaction (R.2) est la première étape de décomposition homogène avec la formation du silylène (SiH₂) et de dihydrogène (H₂) comme sous-produits, tandis que d'autres auteurs comme Ring *et al.*, (1970) préféreront la deuxième réaction (R.3). Des différences d'opinion existent entre les auteurs [Coltrin *et al.*, 1984 - Breiland *et al.*, 1986 - Ring *et al.*, 1970] mais la réaction (R.2) est aujourd'hui considérée comme probable réaction initiatrice des réactions en chaîne en phase homogène. Swihart *et al.* (1998) proposent une enthalpie (ΔH°_{1000}) et une entropie (ΔS°_{1000}) de la réaction (R.2) de 58 kcal/mol et 34,3 cal/(mol K) à 1000 K et 1 atm. Dans la littérature, l'énergie d'activation (E_a) est souvent comprise entre 51,5 et 56 kcal/mole [Robertson *et al.* (1984) - Swihart *et al.* (1998) - Tao (1993)]. Une enthalpie positive signifie que la réaction s'accompagne d'une absorption de chaleur, et est endothermique. Onishuk *et al.* (2000) ont notamment montré qu'une augmentation de la température de 600 à 660°C entraîne une diminution brutale de la concentration [SiH₄]⁰ initiale et une augmentation de la formation des fines.

Dans la réaction (R.2), le radical silylène (SiH₂) formé est très instable et réagit très rapidement avec le silane (SiH₄) présent et les polysilanes successivement apparus. Ces réactions peuvent être représentées par les équations suivantes [Coltrin *et al.*, 1989 - Giunta *et al.*, 1990 - Kleijn, 1991, Rouquet *et al.*, 1998]:



Coltrin *et al.*, 1989 ont compté jusqu'à 27 réactions mettant en jeu le silane (SiH₄), le silylène (SiH₂) et des polysilanes d'ordre n. Cependant, la contribution au dépôt des polysilanes d'ordre élevé décroît avec la diminution du temps de séjour du gaz et de la température. Cadoret *et al.* (2009) ont montré que la formation de disilane (Si₂H₆) dans la réaction (R.6) pouvait être négligée en lit fluidisé. En

effet, le silylène (SiH_2) est préférentiellement consommé en phase hétérogène du fait de la forte surface offerte par les poudres.

Le silane, via la formation de sous-produits gazeux va engendrer la nucléation de nanoparticules de Si, les fines. Une partie de ces fines va être piégée par le lit des particules et va ainsi contribuer au dépôt. Une autre partie de ces fines va être perdue, soit en restant collée aux parois du réacteur, soit en étant éliminée par élutriation. Cette partie perdue réduit donc la quantité de silicium déposée dans le lit et diminue le rendement du procédé. Si les mécanismes de formation des fines ne sont pas encore totalement élucidés, des auteurs comme Swihart *et al.* (1999) et Talukdar *et al.* (2004) ont pu quantifier la croissance et l'agrégation des fines avec un modèle basé sur des additions successives de polysilanes saturés ou insaturés, formant des polysilanes cycliques, aboutissant à des clusters de silicium hydrogénés.

Le pourcentage de ces fines croît considérablement pour de fortes concentrations en silane [Eversteijn, 1971], à de basses températures pour de petits lits et pour une vitesse de gaz élevée, mais diminue à pression réduite [Ruvalcaba, 1997]. Bien qu'elles peuvent contribuer pour une part au dépôt voire aider à son initiation, la majorité des auteurs les considère le plus souvent comme des impuretés au regard des caractéristiques attendues (dépôt polycristallin par exemple).

Onischuk *et al.*, (2000) ont effectué des expériences dans le but de comprendre la formation des fines à partir de silane. Le réacteur est équipé d'un filtre permettant la récupération de ces fines, et leurs tailles et leurs formes ont été analysées au MET (Microscope Electronique en Transmission). A 600°C , pour des réactions de courte durée, des agrégats compacts (cf. Figure 36a) sont observés (groupes de particules primaires très rapprochées). Pour des réactions de longue durée ($t > 0,22\text{s}$), ils distinguent des agrégats en forme de chaînes (cf. Figure 36b). Après la réalisation d'un dépôt, il est possible de constater sur les parois du réacteur de fines poussières d'un aspect brun, à la fois pulvérulent et collant.

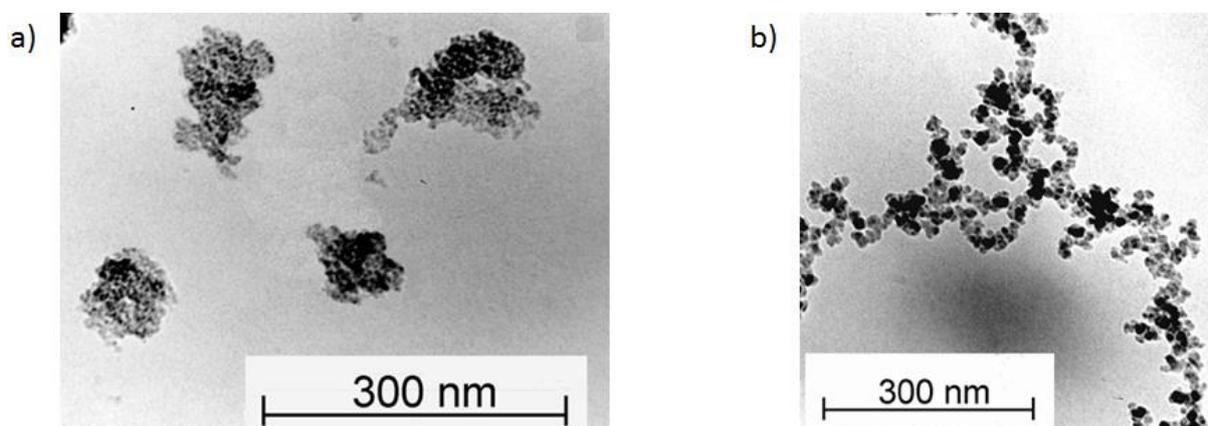


Figure 36 : Analyses au MET de fines de Si en agrégats compacts (a) et en forme de chaînes (b) [Onischuk *et al.*, 2000]

▪ Réactions de décomposition du silane en phase hétérogène

Concernant les réactions de décomposition en phase hétérogène, toutes les espèces comportant du silicium ont la possibilité de réagir pour former du silicium solide directement à la surface des substrats. Cependant, d'après Scheid *et al.* (1993), seules deux espèces, le silane (SiH_4) et le silylène (SiH_2), conduisent au dépôt de silicium de façon significative. Le silylène (SiH_2) serait

préférentiellement consommé en phase hétérogène, pour former le dépôt en raison de la grande surface spécifique du matériau. Les réactions de décomposition sont les suivantes :



Ces réactions contribuent au dépôt avec des cinétiques différentes et dans des proportions qui dépendent des conditions expérimentales, dont la concentration d'entrée du silane, la température, la surface spécifique et la nature du substrat.

2.2.5. REACTIVITE DES ESPECES CHIMIQUES FORMEES ET RISQUE DE PRISE EN MASSE

Dans le cas des réactions solide-gaz, une molécule peut se fixer à la surface des particules (adsorption) ou s'en détacher (désorption). Cette fixation réversible porte le nom de physisorption et constitue la première étape des réactions solide/gaz. Les molécules physisorbées peuvent ensuite, sous certaines conditions, donner lieu à des échanges électroniques avec le solide. Cette étape, appelée chimisorption, est une véritable réaction chimique qui produit un composé nouveau à la surface du solide initial [Lefort *et al.*, 2009].

Dans le cas du dépôt de silicium, lorsque la concentration en silane est trop forte et que sa vitesse d'écoulement est trop faible, Rohatgi *et al.*, (1982), estime que sa décomposition peut entraîner la formation d'espèces chimiques physisorbées ou chimisorbées très réactives à la surface des particules. Celles-ci pourraient agir comme un liant puissant avec les surfaces des particules proches [Caussat, 1994 - Kouadri-Mostefa, 2000].

Certains auteurs [Tejero-Ezpeleta *et al.*, 2004 - Caussat *et al.*, 1995] pensent que les particules sont rendues collantes par la présence à leur surface de liaisons insaturées. Les particules rendues momentanément cohésives vont alors s'agglomérer localement. La formation de ces agglomérats pourrait être ainsi à l'origine d'une défluidisation partielle de la couche, ce qui se traduirait par des perturbations de la température du lit fluidisé. Si les agglomérats formés grossissaient rapidement et se solidifiaient de manière irréversible, les perturbations observées s'accompagneraient dans certains cas d'une prise en masse complète de la couche: les particules rendues cohésives forment des agglomérats pérennes, les forces de désagrégation liées à l'intensité du mouvement des particules ne sont plus suffisantes pour casser les agglomérats qui croissent alors rapidement et se solidifient de manière irréversible.

Ruvalcaba *et al.*, (1999) ont observé des perturbations thermiques lors de dépôts effectués à basse température (<580°C), au moment de l'arrêt du réactif. Selon ces auteurs, la cohésivité des particules, due à leur état de surface, s'accroît quand le lit n'est plus alimenté en réactif : les liaisons pendantes à la surface des particules ne sont plus saturées par l'arrivée des molécules de silane, et sont donc plus disponibles pour créer des liens inter-particulaires.

Le colmatage du distributeur peut aussi être une cause de prise en masse du lit, qu'il faut donc limiter par le choix des conditions opératoires, par un distributeur plus adapté, ou par un système de

refroidissement plus performant à son niveau. Le choix du type de distributeur et de sa porosité est primordial pour assurer une fluidisation satisfaisante du lit. Une prise en masse est détectable par une augmentation significative de la pression sous le lit de poudre qui s'agglomère et un gradient de température apparaissant de façon significative entre le bas et le haut du lit fluidisé.

2.2.6. TAUX DE CONVERSION

Une augmentation de la conversion du silane et de la vitesse de dépôt peut être provoquée par :

- Une augmentation de la température [Causat, 1994],
- Un temps de séjour plus important du gaz dans le réacteur, soit par une baisse de la vitesse superficielle du gaz, soit par une augmentation de la masse de poudre, soit les deux à la fois. Cela permettrait aussi de diminuer la quantité de fines produites [Hsu *et al.*, 1984 - Hsu *et al.*, 1987 - Kojima *et al.*, 1992]. Cependant, la vitesse du gaz ne doit pas être diminuée de façon excessive à cause des risques de prise en masse accrues, la gamme optimale de fonctionnement se situant pour un rapport U_g/U_{mf} compris entre 3 et 8.

Une augmentation de la concentration d'entrée en silane, à suffisamment haute température, entraîne une augmentation de la conversion et de la vitesse de dépôt. Cependant la quantité de fines produites et le risque de prise en masse augmentent [Hsu *et al.*, 1984 - Hsu *et al.*, 1987 - Kojima *et al.*, 1991].

La vitesse de dépôt R_d peut être exprimée en (m/s) ou en (kg/s) selon qu'elle concerne le ratio de l'épaisseur E (en m) de la couche de silicium déposée – ou la masse totale de silicium déposée m_{Si} déposée (en kg) sur le lit de particules - par la durée de dépôt (t_d) :

$$R_d = \frac{E}{t_d} \quad \text{Eq. 20}$$

$$R_d = \frac{m_{Si \text{ déposée}}}{t_d} \quad \text{Eq. 21}$$

L'épaisseur E de la couche de Si déposée peut être mesurée par MEB (Microscope Electronique à Balayage). La masse de silicium déposée $m_{Si \text{ déposée}}$ peut être obtenue par pesée de la poudre avant/après dépôt. Les deux termes sont reliés par l'équation suivante [Cadoret, 2007] :

$$E = r_0 \left[\left(\frac{m_{Si \text{ déposée}}}{m_0} \times \frac{\rho_p}{\rho_{Si}} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Eq. 22}$$

en supposant que le silicium se dépose de façon uniforme sur toutes les particules et que celles-ci sont parfaitement sphériques et non poreuses, avec r_0 (en m) le rayon moyen des particules avant le dépôt, pris égal à la moitié du diamètre de Sauter ($d_{3,2}/2$), m_0 et $m_{Si \text{ déposée}}$, (en kg) respectivement la masse initiale de poudre et la masse de silicium déposée, ρ_{Si} et ρ_p , (en kg/m^3) respectivement les masses volumiques du silicium et des particules.

La température est le paramètre le plus influant sur la morphologie des dépôts. Hsu *et al.*, [Hsu *et al.*, 1984 et Hsu *et al.*, 1987] ont observé un dépôt plutôt granuleux et hétérogène pour de faibles températures (<600°C) alors qu'il devient plus lisse à plus forte température. Liu S. *et al.*, (2015) ont

étudié la formation de fines de silicium à partir de silane et observent aussi une influence de la température, de la pression et du temps de réaction sur la forme des agglomérats de Si (cf. Figure 37).

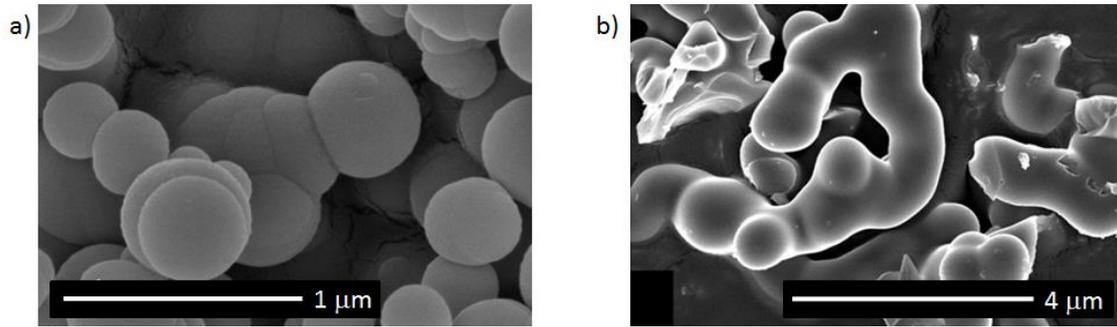


Figure 37 : Analyses au MEB de fines de Si obtenues à 650°C (a) et 1200°C (b) par Liu S. et al., (2015)

SYNTHESE DU CHAPITRE 2

Le procédé de CVD en lit fluidisé a été choisi pour revêtir les particules U(Mo) d'une couche à effet barrière, le silicium, qui pourrait réduire les phénomènes d'interaction entre combustible et matrice, sous irradiation neutronique.

Le principe du procédé de CVD appliqué à la fluidisation est de déposer, à la surface des particules en mouvement, une fine couche d'un matériau directement issu d'une phase gazeuse, dans des conditions appropriées. Ainsi, dans le cas d'un dépôt de silicium, le silane (SiH_4) a été choisi comme gaz précurseur car moins onéreux et susceptible de produire une quantité de fines moins importante que les autres candidats (disilane et trisilane). Diverses études de dépôt de silicium à partir de silane mettent en avant l'influence des conditions opératoires sur la morphologie du dépôt, ainsi que sur le déroulement du procédé avec, dans certains cas, des perturbations thermiques et des risques de prise en masse. Nous sommes repartis de cette base de résultats bibliographiques pour mener notre propre travail.

Un programme d'étude a donc été développé dans le but d'étudier la faisabilité de réaliser un dépôt de silicium à partir de silane sur particules U(Mo) par CVD en lit fluidisé. Ce programme, et les outils nécessaires à cette étude, sont décrits dans le chapitre 3.

Chapitre 3 : *OBJECTIF*

DES TRAVAUX ET METHODOLOGIE

Afin de répondre à la problématique liée à la faisabilité d'un dépôt de Si sur une poudre de forte densité comme celle d'U(Mo), ce chapitre présente les objectifs et la méthodologie d'étude qui ont été suivis sur les 3 ans de travaux qui constituent cette thèse.

Les travaux ont été réalisés au sein de deux organismes en collaboration, le LGC de Toulouse et le LCU du CEA de Cadarache, qui disposent de colonnes de fluidisation et d'installations CVD différentes, décrites dans ce chapitre. Plusieurs techniques de caractérisation ainsi que différentes techniques de mise en forme des échantillons, utilisées en vue de connaître les caractéristiques de nos poudres et de nos dépôts, y sont notamment présentées.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 3

3.1. OBJECTIF GENERAL ET DEMARCHE ADOPTEE	86
3.2. PROGRAMME D'ETUDE DE LA THESE.....	86
3.2.1. ETAT DES LIEUX AU DEBUT DE LA THESE	86
3.2.2. OBJECTIFS DES TRAVAUX	87
3.2.3. PROBLEMATIQUE, PLAN D' ACTIONS ET METHODOLOGIE	87
3.2.3.1. PREMIER AXE D'ETUDE : ETUDE HYDRODYNAMIQUE ET THERMIQUE DE LA FLUIDISATION D'UNE POUDRE DENSE	88
3.2.3.2. DEUXIEME AXE D'ETUDE : L'ETUDE DU DEPOT DE SI SUR POUDRE DENSE	89
3.2.4. SCHEMA RECAPITULATIF DU PROGRAMME D'ETUDE	90
3.3. CARACTERISTIQUES DES POUDRES DE W ET D'U(Mo) ETUDIEES.....	91
3.4. DESCRIPTION DES INSTALLATIONS CVD UTILISEES.....	92
3.4.1. DISTRIBUTEUR	92
3.4.2. COLONNES DE FLUIDISATION ET REACTEURS CVD DU LGC DE TOULOUSE.....	93
3.4.3. REACTEUR CVD GAIA DU CEA DE CADARACHE	96
3.5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES.....	101
SYNTHESE DU CHAPITRE 3.....	102

3.1. OBJECTIF GENERAL ET DEMARCHE ADOPTEE

L'objectif général de la thèse est de maîtriser le dépôt de Si par le procédé de CVD en lit fluidisé, en vue de recouvrir la poudre combustible U(Mo).

Travailler sur des quantités significatives de poudre U(Mo) présente des inconvénients, en particulier son coût élevé et la présence de risques liés à la manipulation de ce matériau nucléaire (irradiation, contamination). Par ailleurs, une grande partie de l'étude de faisabilité concerne des phénomènes indépendants du matériau U(Mo) lui-même car plutôt liés aux caractéristiques physiques de la poudre. Il a donc été décidé de choisir une poudre ayant des caractéristiques similaires à la poudre d'U(Mo) mais plus facile à mettre en œuvre.

Pour choisir une poudre ayant des caractéristiques similaires à l'U(Mo), les paramètres les plus importants à prendre en compte sont la densité, le diamètre moyen et la distribution de taille des particules. Le facteur de forme est un paramètre de second ordre même s'il est a priori plus facile de fluidiser des particules sphériques que des particules facettées. Un autre paramètre important dans le choix d'une poudre simulante est la nature chimique du matériau. En effet, afin de représenter au mieux l'affinité chimique d'un revêtement avec l'U(Mo), il est préférable de conserver le caractère métallique de l'alliage U(Mo) pour le matériau simulant.

La densité de l'U(Mo) est si importante -17,4 - que seuls quelques matériaux peuvent être candidats pour simuler de manière satisfaisante les particules U(Mo) vis-à-vis de ce critère. L'or, le tantale et le tungstène ont ainsi été des candidats potentiels. Les deux premiers candidats étant plus onéreux, le choix s'est porté sur le tungstène (W) afin de pouvoir disposer de plusieurs dizaines de kilogrammes de matière. Les caractéristiques de cette poudre seront décrites plus loin dans ce chapitre.

3.2. PROGRAMME D'ETUDE DE LA THESE

3.2.1. ETAT DES LIEUX AU DEBUT DE LA THESE

Comme indiqué dans le premier chapitre, des premiers dépôts d'alumine ont été réalisés en 2010, sur poudre de tungstène (au LGC et au CEA) [Rodriguez., 2010] et sur U(Mo) [Champion, 2013] (seulement au CEA, avec le réacteur GAIA, modifié pour l'occasion, dans un creuset de 5 cm de diamètre). La poudre d'U(Mo) a donc pu être fluidisée, ce qui conforte dans la possibilité de réalisation d'un dépôt de Si. Les résultats du dépôt d'alumine par CVD en lit fluidisé ont été satisfaisants et les épaisseurs sur U(Mo) variaient de 130 à 200 nm.

Parallèlement à cela, pour vérifier la possibilité de déposer une couche de Si à partir de silane (SiH_4) sur poudre U(Mo), le LCU a vérifié l'absence d'hydruration de l'U(Mo) lors d'un cycle thermique représentatif en thermobalance en atmosphère inerte, en présence d' H_2 (car la décomposition du silane engendre la formation d' H_2). Les résultats montrent qu'il n'y a pas d'hydruration mesurable sur l'échantillon dans les conditions testées et que la phase γ -U(Mo) reste majoritaire. Il y a eu par contre une oxydation partielle due à des pollutions, ce qui est un risque potentiel lié au procédé de dépôt.

En 2012, des premiers essais de dépôt de Si sur poudre de tungstène ont été effectués au LGC au cours d'un stage Master 2 [Montaigu, 2012], l'objectif étant d'évaluer l'effet de paramètres clés tels que la

température du réacteur (variant entre 590 et 630°C) et la fraction molaire d'entrée de silane (égale à 2,6% ou 5,2%), les durées du dépôt étant de 60 ou 120 min. Les épaisseurs des dépôts obtenus variaient de 0,3 à 1,2 μm , avec quelques expériences infructueuses à basse température (<610°C) (prise en masse, problème de débitmétrie).

La poudre d'U(Mo) étant fluidisable, un revêtement de Si ayant été déposé avec succès sur la poudre de tungstène, et la poudre U(Mo) atomisée se comportant bien pendant un cycle représentatif d'un dépôt de Si à partir de silane, il semble possible de réaliser des dépôts de Si sur poudre U(Mo) par CVD en lit fluidisé.

3.2.2. OBJECTIFS DES TRAVAUX

- L'objectif principal de nos travaux a été **d'étudier le procédé de CVD en lit fluidisé en vue de maîtriser en nature, en morphologie, en épaisseur et en adhésion, le dépôt de Si sur des poudres denses** de tungstène dans un premier temps, puis d'U(Mo) dans un deuxième temps. Les études préliminaires sur la poudre de tungstène, poudre simulant l'U(Mo), ont permis de mettre au point les conditions opératoires sur une poudre moins chère et plus facilement manipulable que le combustible.

- La maîtrise des caractéristiques du dépôt de Si et des conditions opératoires du procédé a été réalisée, **en optimisant la géométrie du réacteur de façon à réduire la taille de la charge**. L'optimisation de la géométrie du réacteur sous-entend la réduction du diamètre de celui-ci. La « taille de la charge » correspond à la « masse de poudre à traiter », et elle a été réduite, dans le but :

→ **D'étendre notre étude de faisabilité à différentes masses de poudres** et différents diamètres de réacteur. En effet, jusqu'à présent, les dépôts d'alumine réalisés sur poudre de tungstène [Rodriguez, 2010] ou sur poudre d'U(Mo) [Champion, 2013] et les dépôts de silicium réalisés sur poudre de tungstène lors du stage de Montaigu (2012) ont été effectués dans des réacteurs de 4, 5 et 5,5 cm de diamètre. Les masses de tungstène et d'U(Mo) initiales utilisées variaient de 1 250 à 1 500 g. Or, dans le cadre de notre étude, nous avons étudié la possibilité de réaliser des dépôts de Si sur des masses de poudres W et U(Mo) inférieures (ou à défaut, égales). Cela a été effectué en sachant que, pour des raisons d'hydrodynamique du lit fluidisé et de transferts thermiques, n'importe quelle masse de poudre ne peut pas être convenablement traitée dans n'importe quel diamètre de réacteur.

→ **De réduire la quantité de combustible traité à chaque expérience**. En effet, comme il s'agit d'une étude visant à étudier la faisabilité du procédé, il n'est pas nécessaire d'utiliser de grandes quantités de combustible (sachant que le procédé CVD en lit fluidisé est réputé par ailleurs extrapolable/industrialisable au besoin). Étendre ce procédé dans un but industriel à de grandes quantités de poudres est aujourd'hui une idée trop précoce mais qui n'apparaît pas comme un verrou technique. Cet aspect « industrialisation » est donc considéré comme hors-sujet de cette thèse. De plus, les petites quantités de combustible permettront de limiter les risques de contamination liés à sa manipulation.

3.2.3. PROBLEMATIQUE, PLAN D' ACTIONS ET METHODOLOGIE

Nous avons considéré deux paramètres qu'il est possible d'étudier séparément et qui constituent nos deux principaux axes d'étude. Ces deux paramètres sont la qualité de la fluidisation de la poudre de W

(ou d'U(Mo)) et la maîtrise du dépôt de Si. C'est en effet en maîtrisant ces deux aspects qu'il sera possible de répondre à l'objectif. La méthodologie de chacun de ces axes est décrite ci-après.

3.2.3.1. PREMIER AXE D'ETUDE : ETUDE HYDRODYNAMIQUE ET THERMIQUE DE LA FLUIDISATION D'UNE POUDRE DENSE

Une bonne fluidisation a constitué l'objectif premier de notre étude. Or, la poudre d'U(Mo) présente une caractéristique originale déjà évoquée : une masse volumique exceptionnelle de $17\,400\text{ kg/m}^3$ ($19\,300\text{ kg/m}^3$ pour la poudre de W). De par cette importante densité, cette poudre est considérée comme hors classification de Geldart (pour laquelle la masse volumique maximale est de $10\,000\text{ kg/m}^3$). De ce fait, le comportement de cette poudre en fluidisation reste à être étudié. De plus, dans le domaine de la fluidisation, à notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée avec une poudre d'une aussi forte densité, les plus utilisées étant des poudres de catégorie A ou B de la classification de Geldart. **Le comportement d'une poudre d'une aussi forte densité en fluidisation n'est donc pas connu, et son étude en fait un caractère original de cette thèse.**

L'étude de la fluidisation de la poudre dense a été majoritairement réalisée avec la poudre de tungstène, poudre simulant l'U(Mo), pour des raisons de coûts/sécurité comme explicité précédemment, mais aussi parce que l'obtention d'une fluidisation satisfaisante de la poudre de tungstène devrait correspondre à un comportement satisfaisant de l'U(Mo) en fluidisation. En effet, ce dernier comporte des caractéristiques (densité, morphologie) plus favorables à une bonne fluidisation, comme détaillé au paragraphe 3.3.

La totalité de ce premier axe d'étude a été réalisée au Laboratoire de Génie Chimique, qui, d'ailleurs, pour information, n'est pas équipé pour accueillir des poudres combustibles.

Ainsi, au LGC, l'étude hydrodynamique de la fluidisation de la poudre dense de tungstène a été réalisée dans les conditions suivantes :

- **Dans différents diamètres de colonnes**, de plus en plus petits, de façon à atteindre notre deuxième objectif : réduire la masse de poudre à traiter. Le but de cette étude était de définir une gamme de diamètres de colonne dans laquelle il serait possible de faire fluidiser une poudre dense de façon satisfaisante et - par conséquent - de réaliser un dépôt dans de bonnes conditions. La difficulté a résidé dans l'étude des phénomènes déterminant la survenue des effets de bord. En effet, il est rappelé que la présence d'effets de bord témoigne notamment des phénomènes de frottements particules-particules et particules-parois susceptibles d'altérer l'isothermicité du lit et l'uniformité des dépôts, voire d'engendrer la formation d'agglomérats au cours du dépôt. L'identification des phénomènes d'effets de bord a donc constitué l'objectif de ce premier axe d'étude.

- **Dans différents matériaux de colonne.** Les colonnes, de différents diamètres, et dont certaines ont été construites spécialement pour cette étude, sont soit en verre, soit en acier inox poli. Les réacteurs en verre permettent de visualiser directement le comportement de la poudre en fluidisation et de déterminer, pour une vitesse de gaz donnée, la perte de charge, la hauteur du lit fluidisé, le comportement du lit qui lui sont associés et par conséquent la vitesse minimale de bullage (U_{mb}). Pouvoir comparer la perte de charge et la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) entre des colonnes en verre et en acier permet notamment de connaître l'influence de la nature des parois (rugosité, effets électrostatiques) sur les effets de bord, et donc, sur la qualité de fluidisation.

▪ **Pour différentes masses de poudre.** Les masses de poudre utilisées lors de cette étude correspondent à des hauteurs de lit fixe d'environ 1,6 ou 3 fois le diamètre de colonne testée, soit $H_0/D = 1,6$ et $H_0/D = 3$. Lors d'études antérieures [Rodriguez *et al.*, 2013], il a été montré qu'un rapport H_0/D de 3 permettait de bons transferts thermiques entre la poudre et les parois du réacteur, durant un dépôt CVD. Tester un autre rapport H_0/D permet aussi de connaître l'influence de la masse du lit de particules (ou la hauteur du lit) sur les effets de bord.

L'étude hydrodynamique de la fluidisation de la poudre de tungstène dans les différents diamètres de réacteur a été réalisée à pression et température ambiantes. Cependant, après avoir présélectionné les conditions opératoires permettant une fluidisation satisfaisante de la poudre, il sera nécessaire d'effectuer une étude thermique proche des conditions de dépôt, c'est-à-dire faire fluidiser la poudre sous une température d'environ 600°C. Cette étude est possible avec certaines colonnes en acier équipées d'un four.

3.2.3.2. DEUXIEME AXE D'ETUDE : L'ETUDE DU DEPOT DE SI SUR POUVRE DENSE

Après avoir défini les conditions opératoires permettant une mise en fluidisation optimale de la poudre de tungstène (premier axe d'étude), il est nécessaire de définir les conditions permettant un dépôt satisfaisant. Cette étude est divisée en deux grandes parties.

Première partie : Etude des conditions du dépôt sur W à Toulouse.

Cette première partie de l'étude s'est déroulée exclusivement au LGC, uniquement sur poudre de tungstène. Un nombre important de paramètres susceptibles d'influer sur les caractéristiques du dépôt a été étudié : la température du dépôt, le diamètre du réacteur, la vitesse du gaz et la fraction molaire d'entrée de silane. Pour chaque essai effectué, l'épaisseur, la morphologie et la composition de la couche de silicium ont été analysées par MEB (Microscope électronique à balayage), EDX (Energie Dispersive de rayons X), DRX (Diffraction de rayons X) et par MET-STEM (Microscopie Electronique en Transmission et Microscopie Electronique en Transmission à balayage)... Cette première partie a permis d'étudier de façon plus globale l'influence des principaux paramètres sur le dépôt et sur les interactions W/Si possiblement existantes.

Parallèlement aux travaux effectués au LGC, le réacteur CVD GAIA du CEA de Cadarache a été équipé d'une ligne silane, ce qui, dans le cas d'une ICPE comme le laboratoire UO₂, a été réalisé en se soumettant à des exigences particulières.

Deuxième partie : Etude des conditions du dépôt sur W et U(Mo) avec le réacteur CVD GAIA du CEA de Cadarache.

La deuxième partie de l'étude concerne exclusivement les essais de dépôts effectués au CEA de Cadarache. L'expérience accumulée à Toulouse a été ainsi transposée au Laboratoire des Combustibles Uranium du CEA de Cadarache où le réacteur CVD GAIA a été équipé d'une ligne silane.

Le réacteur CVD GAIA présent au CEA est d'une conception différente des réacteurs CVD de Toulouse. De ce fait, une étude des conditions opératoires avec cette nouvelle technologie a été réalisée avec la poudre de tungstène dans un premier temps. Une fois les conditions validées, des essais de dépôts ont pu être effectués sur le combustible U(Mo). L'étude de certains paramètres comme la température de dépôt, le diamètre du réacteur et la vitesse du gaz ont permis de comparer le

comportement du réacteur GAIA avec les réacteurs CVD de Toulouse. Dans cette deuxième partie, l'étude s'est concentrée sur la faisabilité d'un dépôt de Si en tenant compte des contraintes physico-chimiques de l'U(Mo), comme la plage de température de déstabilisation de sa phase γ .

3.2.4. SCHEMA RECAPITULATIF DU PROGRAMME D'ETUDE

En figure 38, le schéma récapitulatif de la méthodologie et du programme d'étude.

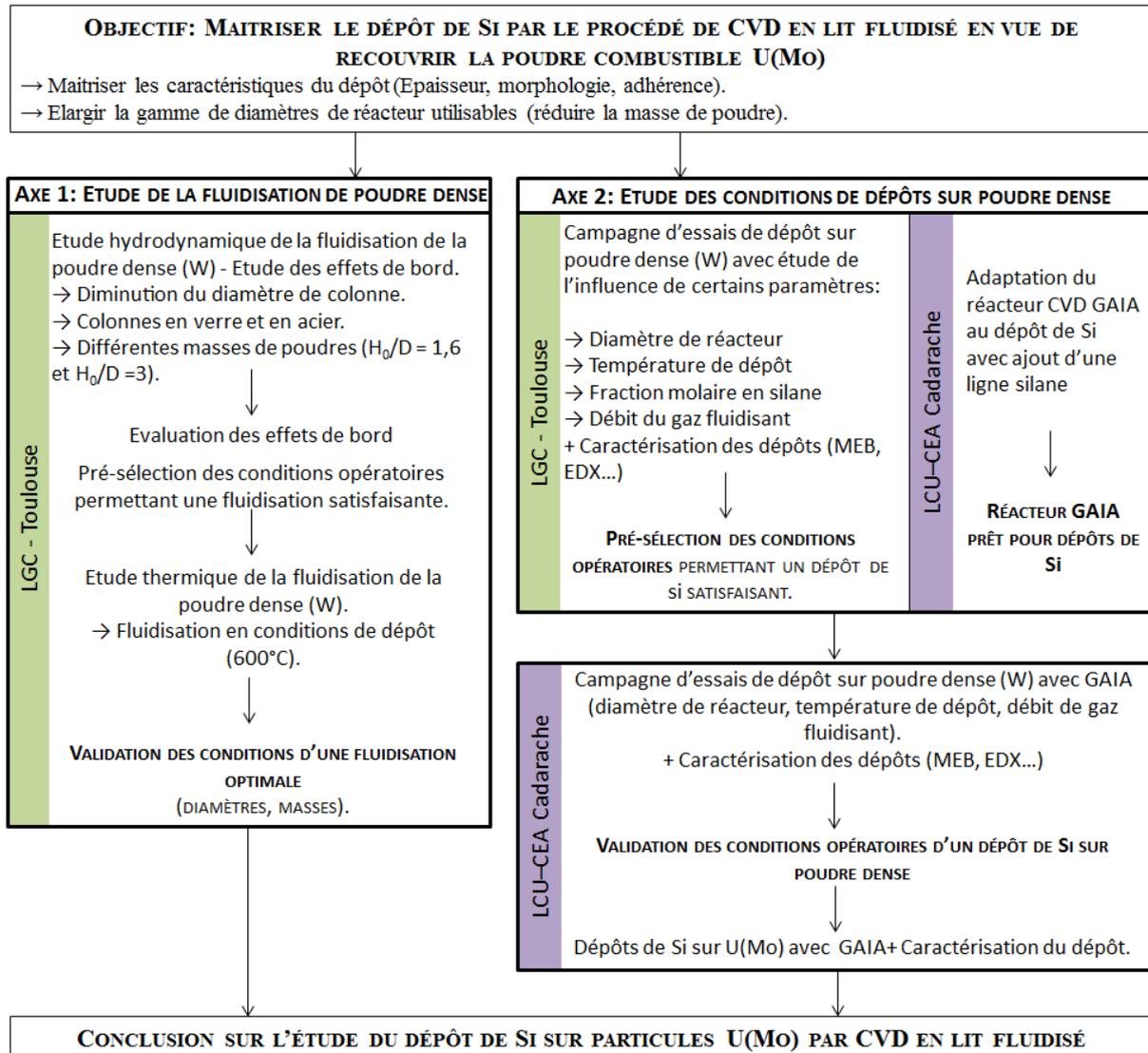


Figure 38 : Schématisation du programme d'étude

3.3. CARACTERISTIQUES DES POUDRES DE W ET D'U(Mo) ETUDIEES

La poudre de tungstène a été choisie comme poudre simulant l'U(Mo) car elle est aussi de nature métallique et dispose d'une forte masse volumique de $19\,300\text{ kg/m}^3$. Elle est disponible commercialement pour une granulométrie qui se rapproche de celle de l'U(Mo). Elle est fournie par NEYCO (CERAC, Inc. T-1220). Des observations par microscope électronique à balayage (FEI Nova Nano SEM 450) révèlent que les particules sont non sphériques et facettées (cf. Figure 39a). Des mesures par granulométrie laser en voie sèche (Malvern MasterSizer Sirocco 2000) indiquent une distribution granulométrique d_{10}/d_{90} de $50/105\ \mu\text{m}$ avec un diamètre médian de $74\ \mu\text{m}$ (cf. Figure 39b.).

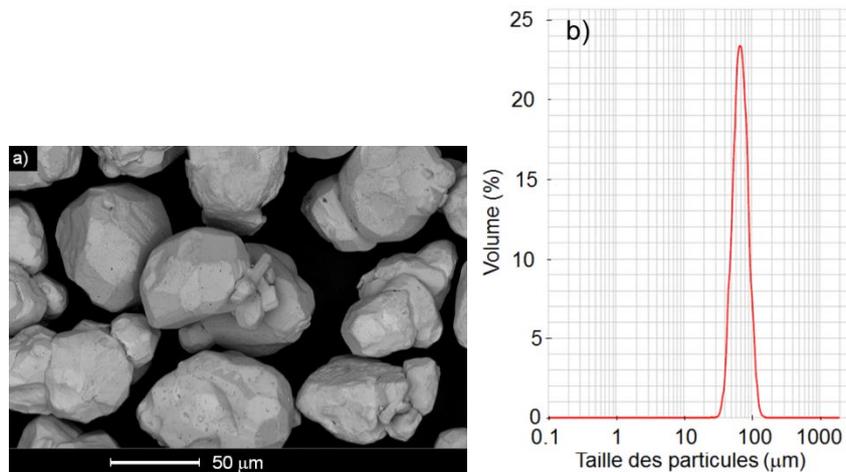


Figure 39 : Morphologie initiale des particules de tungstène observées par MEB (a) et distribution granulométrique de la poudre (b).

Le certificat d'analyse du tungstène stipule, par le biais d'analyses spectrométriques, que la poudre est pure à 99,5%, c'est-à-dire que la teneur totale d'impuretés est de 0,5%, soit 5000 ppm. Ces impuretés sont : l'Al (<0,005%), le Co (<0,005%), le Cr (<0,01%), le Cu (<0,002%), le Fe (<0,05%), le K (<0,002%), le Mo (<0,02%) et le Ni (<0,02%). La poudre est aussi pyrophorique, il faut donc la manipuler avec précaution.

La poudre U(Mo) de référence pour cette étude est la poudre atomisée fabriquée par KAERI. Les caractérisations présentées correspondent à un lot ayant servi à la fabrication de plaques pour le programme d'irradiation IRIS [Dubois *et al.*, 2007] Les particules sont sphériques (cf. Figure 40a). La masse volumique est de 17400 kg/m^3 et des mesures par granulométrie laser (en voie liquide, Beckman Coulter LS 13320) indiquent une distribution granulométrique d_{10}/d_{90} de $20/80\ \mu\text{m}$ avec un diamètre médian de $50\ \mu\text{m}$ (cf. Figure 40b).

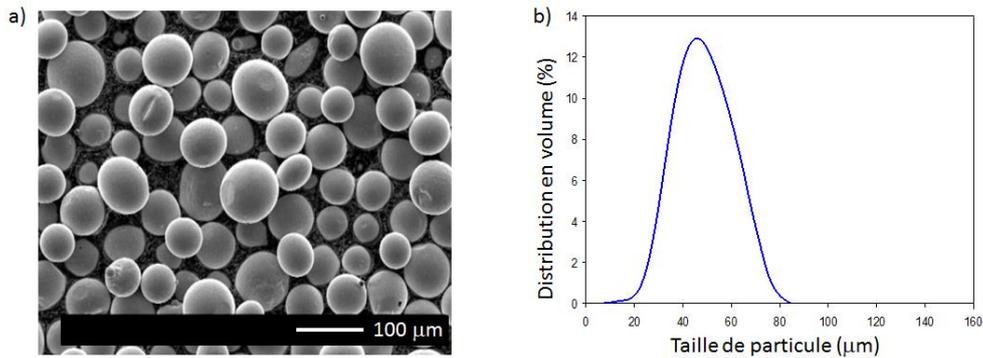


Figure 40 : Morphologie initiale des particules d'U(Mo) observées au MEB (a) et distribution granulométrique de la poudre (b).

3.4. DESCRIPTION DES INSTALLATIONS CVD UTILISEES

3.4.1. DISTRIBUTEUR

Toutes les études de fluidisation ou de dépôt, que ce soit à Toulouse ou à Cadarache, ont été effectuées avec un même type de distributeur (ou fritté). Le fritté permet de supporter les particules fluidisées tout en assurant une distribution convenable du gaz fluidisant. Dans le cas de notre étude, il s'agit d'un filtre Poral en acier inox qui a été réalisé par frittage de poudre (cf. Figure 41a, b). Ce type de distributeur résiste à de hautes températures et à la corrosion. Les poreux 40 IC60 utilisés pour notre étude ont un diamètre de 60 mm et une épaisseur de 3 mm (cf. Figure 41c). La classe 40 indique que ces frittés arrêtent, en phase gazeuse, 98% des particules inférieures ou égales à 8 µm et 99,9% des particules inférieures ou égales à 20 µm [Catalogue Federal Mogul].

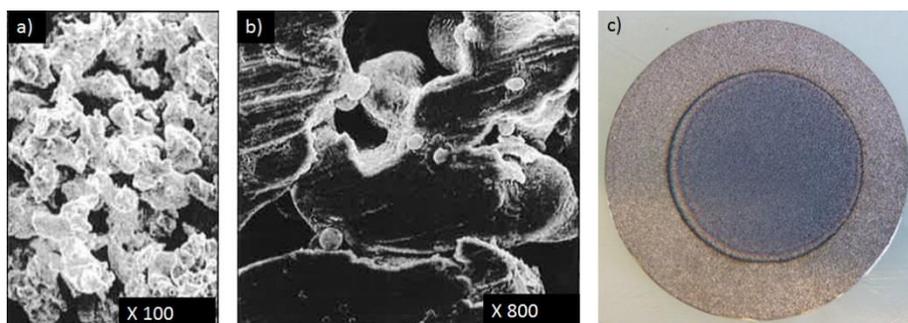


Figure 41 : Grossissement par 100 (a) et par 800 (b) d'un fritté inox [Catalogue Federal Mogul] et (c) photo d'un fritté utilisé pour nos études, ici coloré en son centre après un essai de dépôt.

L'effet de filtration d'un fritté est assuré selon deux modes : la filtration par barrière (cf. Figure 42a) où toutes les impuretés sont arrêtées à la surface de l'élément filtrant, et la filtration en profondeur (cf. Figure 42b). C'est le cas du Poral où les particules fines peuvent pénétrer dans l'épaisseur du matériau où elles rencontrent un certain nombre d'obstacles. Elles se retrouvent alors séparées du fluide [Catalogue Federal Mogul].

De plus, au cours d'un procédé de dépôt, la décomposition du silane en silicium bouche peu à peu le fritté, qui est chauffé par contact avec les poudres. Les pertes de charge augmentent en général dans les conditions de nos essais, de façon presque linéaire tout au long du dépôt. En cas de décomposition

massive du silane au niveau du fritté, l'obstruction de ce dernier peut engendrer une défluidisation du lit et donc une prise en masse rapide et complète des particules.

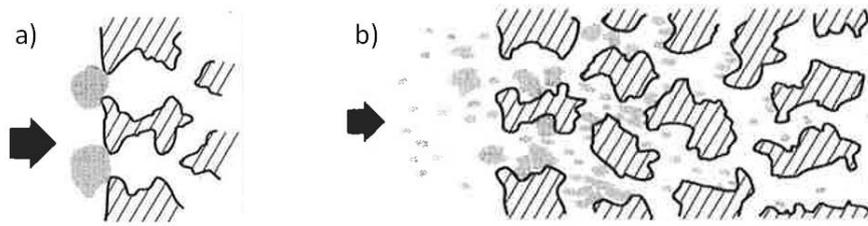


Figure 42 : Arrêt absolu (a) et arrêt en profondeur (b) de particules dans un fritté

3.4.2. COLONNES DE FLUIDISATION ET REACTEURS CVD DU LGC DE TOULOUSE

Toutes les colonnes et les réacteurs CVD utilisés au LGC ont une hauteur variant de 80 cm à 1 m. Afin d'effectuer l'étude hydrodynamique et thermique de la fluidisation de la poudre dense de tungstène, le LGC dispose des colonnes de fluidisation suivantes (cf. Tableau 13):

Tableau 13 : Colonnes de fluidisation disponibles au LGC

Colonnes en verre				
Diamètre de colonne (cm)	5,0	3,2	2,0	
Colonnes en acier				
Diamètre de colonne (cm)	5,0	3,8	3,0	2,0
Possibilité d'équiper la colonne d'un four	Oui	Oui	Oui	Non

▪ Description des colonnes utilisées pour l'étude de la fluidisation à température et pression ambiantes

Toutes les colonnes en verre et la colonne en acier de 2 cm de diamètre ont été construites sur la base du schéma de la figure 43. Leur conception est relativement simple : la colonne repose sur le distributeur, et l'étanchéité est assurée par le montage de plusieurs paliers équipés de plusieurs joints qui assurent la cohésion de l'ensemble. Il est possible de démonter cette structure (pour changer le distributeur, ou nettoyer la colonne par exemple). L'entrée du gaz fluidisant s'effectue au niveau d'une ouverture d'un des paliers, sous le distributeur. La poudre utilisée doit être versée par le haut de la colonne et sa récupération nécessite de démonter les paliers support pour transvaser librement la poudre dans un bac de récupération.

Le gaz fluidisant utilisé est l'argon (Alpha1, Air Liquide), et il est envoyé par-dessous le distributeur, traverse le lit de particules et se retrouve ensuite, en sortie de colonne, aspiré par les événements. Le débit de ce gaz est contrôlé par un débitmètre massique Aera FC-7710 CO (0 - 20slm). Le capteur de pression différentielle (GE Druck LPX S380, 0-200 mbar) mesure la différence de pression ($\pm 1,8\%$ en absolu de la mesure) entre la boîte à vent et la sortie de colonne qui est à la pression atmosphérique.

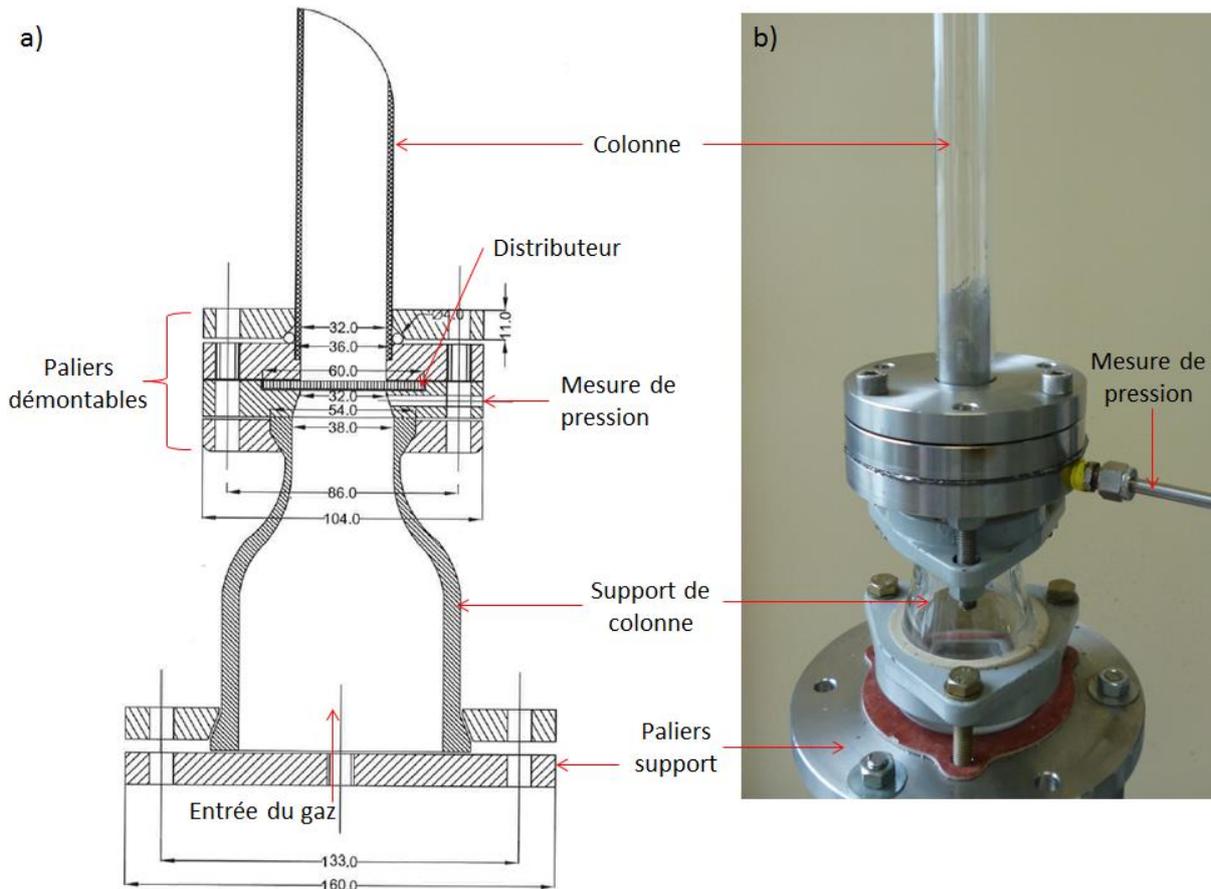


Figure 43 : Schéma d'une colonne de 3,2 cm de diamètre (a) et photo d'une colonne de fluidisation en verre de 2 cm de diamètre(b)

▪ Description des colonnes utilisées pour l'étude de la fluidisation à haute température

Lorsqu'une colonne de fluidisation est chauffée ou est utilisée pour réaliser des dépôts, le nom de réacteur CVD est plus approprié. Ainsi, les colonnes en acier de 5, 3,8 et 3 cm de diamètre interne peuvent être équipées d'un four afin de simuler des conditions de température de dépôt (cf. Figure 44).

Le four comporte deux zones de chauffe constituées de deux demi-coquilles chacune. Deux thermocouples (type K), fixés à mi-hauteur des coquilles sur les parois externes du réacteur, assurent la régulation de la température du réacteur (températures de consigne). Le long de l'axe du réacteur, cinq thermocouples (type K) sont placés à différentes hauteurs dans un doigt de gant vertical en acier de 6 mm de diamètre interne. Ils permettent de mesurer la température au sein du lit fluidisé à différentes hauteurs. Leurs noms et leurs positions exactes sont les suivants :

- Thermocouple TC2 : placé à 12 cm au-dessus du fritté.
- Thermocouple TC3 : placé à 7 cm au-dessus du fritté.
- Thermocouple TC4 : placé à 5 cm au-dessus du fritté.
- Thermocouple TC5 : placé à 2,5 cm au-dessus du fritté.
- Thermocouple TC1 : placé à 1 cm au-dessus du fritté.

Un dernier thermocouple TC6 est placé dans la boîte à vent sous le fritté. Tous ces thermocouples mesurent la température à $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$.

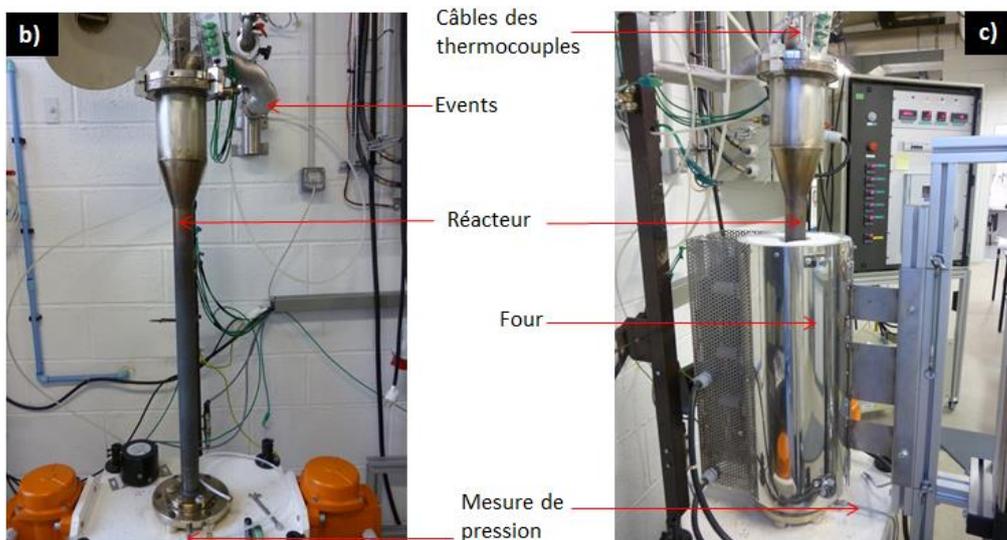
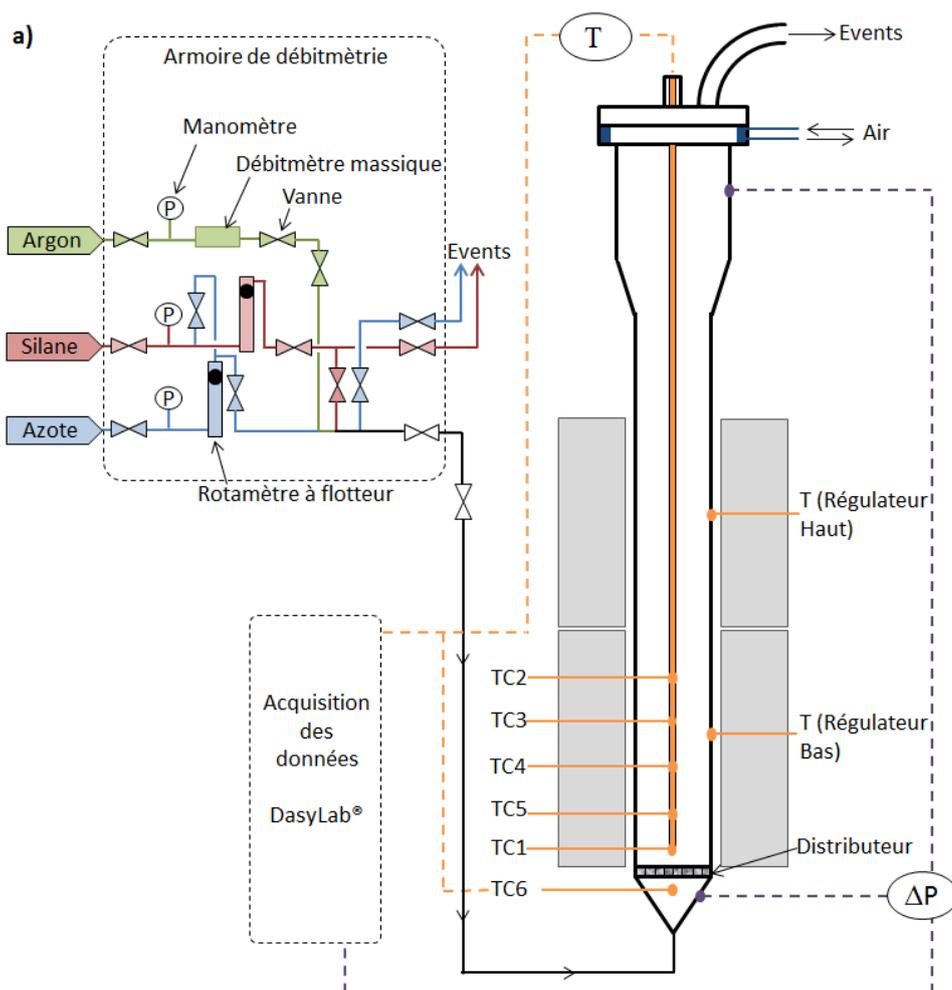


Figure 44 : Schéma (a) et photo d'un réacteur CVD de Toulouse non équipé (b) et équipé d'un four (c)

Le gaz vecteur utilisé est toujours l'argon (Alpha1, Air Liquide), envoyé par-dessous le distributeur, et contrôlé par le débitmètre massique Aera FC-7710 CO (0-20 slm). Les pertes de charge engendrées par le lit fluidisé sont mesurées par le capteur de pression différentielle GE Druck LPX S380 0-200 mbar (à $\pm 1,8\%$ en absolu de la mesure) entre la boîte à vent sous le fritté et la partie haute du réacteur.

Un capteur de pression absolu PR-21S (4 -20 mA) mesure aussi la pression sous le fritté. Il est relié à une alarme sonore, qui se déclenche en cas de colmatage du fritté ou du lit. Un système d'acquisition (DasyLab®) permet d'enregistrer les signaux de chaque capteur via un ordinateur, toutes les 30s. Le débit de silane (SiH_4) (N50, Air Liquide) est contrôlé grâce à un rotamètre à flotteur Brooks (± 1 mm) associé à un manomètre. Un débit d'air circulant dans la bride haute, au niveau de l'ouverture du réacteur, assure le refroidissement du joint d'étanchéité.

La fraction volumique de silane dans l'argon peut être contrôlée et a varié selon les études entre 0,5 et 5,2%. Pour le réacteur CVD GAIA, le mélange gazeux argon/silane a été fixé à 0,5% vol. pour des questions de sécurité.

La perte de charge du distributeur est mesurée avant chaque essai (sans présence de poudre) afin de vérifier qu'il n'est pas encrassé ou altéré. Pour des raisons de sécurité, un contrôle visuel et un test d'étanchéité de l'installation sont réalisés avant chaque essai. Toutes les étapes de démarrage et d'arrêt sont détaillées dans une check-list remplie lors de chaque essai.

Avant et après injection du silane dans le réacteur, une purge de la ligne d'arrivée du silane est effectuée avec de l'azote. Des gants et un masque sont nécessaires pour manipuler la poudre de tungstène, et la manipulation du silane exige le bon fonctionnement des extracteurs et des détecteurs hydrure dans la salle du laboratoire. Les fiches de données de sécurité de la poudre de W et du silane sont fournies en annexes A et B.

3.4.3. REACTEUR CVD GAIA DU CEA DE CADARACHE

▪ Adaptation du réacteur GAIA

GAIA a été construit en 2004 dans le but de fabriquer des particules de combustibles de type TRISO pour les réacteurs HTR (Réacteurs à Haute Température) à une température d'environ 1600°C. A l'époque, il fonctionnait en configuration « lit à jet » (cf. Figure 45).

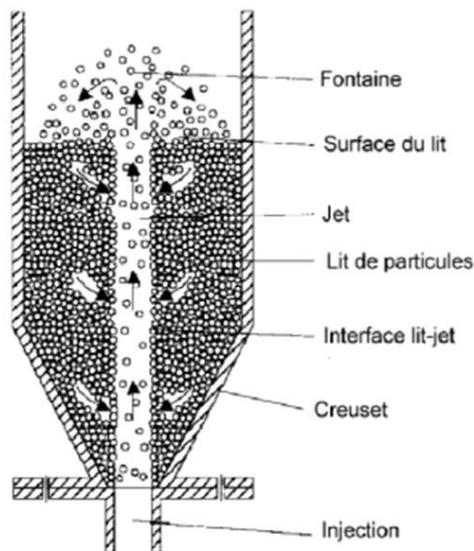


Figure 45 : Schéma d'un lit à jet [Olazar et al., 2003]

Le réacteur a ensuite été modifié dans le cadre de la réalisation de dépôts d'alumine, d'abord sur inactif (tungstène) en juin 2011, puis sur actif (U(Mo)) en mars 2013. Il est alors passé de la

configuration « lit à jet » à une configuration « lit fluidisé ». Une mise en suspension des particules U(Mo) a été préférée afin de garantir un contact efficace entre la phase gazeuse et la poudre (de façon à obtenir un dépôt homogène à la fois à l'échelle de la poudre mais également à l'échelle du lot de poudre). La configuration « lit fluidisé » s'est avérée être la meilleure option afin d'assurer une qualité de dépôt optimale [Rodriguez, 2010]. Le passage d'un lit à jet vers un lit fluidisé a donc impliqué une adaptation du réacteur CVD GAIA, notamment au niveau du creuset. En effet, un creuset cylindrique équipé d'un distributeur a remplacé l'injecteur. Les dépôts d'alumine étant réalisés à partir d'un précurseur solide (acétyl acétonate d'aluminium), il a fallu utiliser le chlorureur préexistant en tant que sublimateur. D'autres modifications ont été effectuées comme notamment la simplification et l'adaptation du contrôle-commande géré par l'automate, et la modification de l'instrumentation pour connaître notamment la température du lit et sa perte de charge.

Dans le cadre de nos travaux, le réacteur GAIA a été utilisé pour déposer une couche de silicium sur inactif (sur tungstène) puis sur U(Mo) à une température d'environ 600°C. Ce dépôt a été réalisé à partir d'un mélange gazeux composé d'argon à 99,5% vol. et de silane (SiH₄) à 0,5% vol., c'est-à-dire, une teneur inférieure au seuil d'explosivité. Ces conditions de fonctionnement ont été choisies pour réduire les risques et simplifier les adaptations de l'installation. Ainsi, contrairement au laboratoire de Toulouse où la fraction volumique de silane était un paramètre étudié pour des valeurs variant de 0,5 à 5,2% (à partir d'une bouteille de silane pur), la fraction molaire de silane a constitué un paramètre fixe dans le cadre de l'étude du dépôt avec GAIA. Le mélange gazeux était donc déjà constitué, dans une bouteille de contenance B50 soit 50 litres à 200 bars environ, entreposée à l'extérieur du bâtiment.

La société MPA, qui a conçu le réacteur GAIA et qui possède une expérience de plus de 20 ans dans les procédés CVD utilisant du silane, a été recontactée pour l'installation de la panoplie silane et des détecteurs associés, la mise à jour des IHM (Interfaces Homme-Machine), la modification du réseau gaz existant ainsi que les asservissements dans l'armoire du contrôle-commande.

▪ Description détaillée de l'installation GAIA

Le réacteur GAIA est un réacteur CVD nucléarisé, comme le montre la figure 46, qui est composé d'un système de distribution des gaz, d'un four, d'un système de filtration des gaz, d'un système de retraitement des gaz et de deux boîtes à gants destinées à la manipulation des poudres et des instruments de mesure (thermocouples).

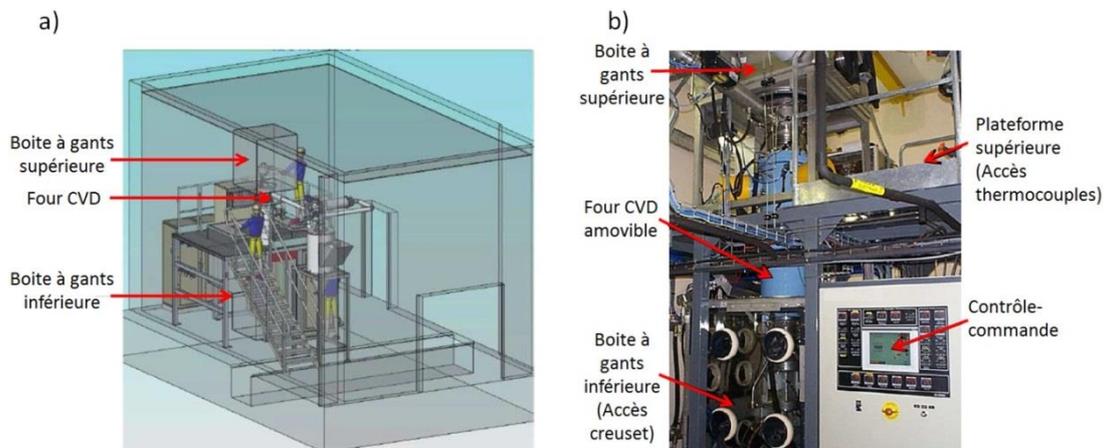


Figure 46 : Schéma de l'installation (a) et photo du réacteur GAIA (b)

Les figures 47, 48, 49 et 50 décrivent en détail ce réacteur. Les particules à revêtir sont insérées dans le creuset en graphite où elles sont fluidisées et/ou subissent un dépôt. Le creuset est fixé sur la partie inférieure du réacteur, en inox, par l'intermédiaire d'une pièce en H en graphite. Le distributeur (fritté inox) repose sur la pièce en H et un jeu de cales et de rondelles en graphite assure l'étanchéité de la zone de réaction une fois que le creuset est vissé au-dessus de l'ensemble (cf. Figure 49).

Le réacteur dispose de deux entrées pour les gaz :

- Une entrée au niveau du réacteur appelée « ligne réacteur », par le biais d'un piquage au niveau de la bride et dans lequel seul l'argon pur circule.
- Une entrée au niveau du sublimateur appelée « ligne sublimateur », et qui, au cours d'un dépôt, permet tout d'abord le passage d'argon pur, puis, par le biais de la commande d'armoire silane et du contrôle des débitmètres, de basculer du débit d'argon pur au débit du mélange argon/silane.

Dans le cadre de notre étude, la ligne sublimateur a été la plus utilisée, soit pour mener des études de fluidisation (avec argon pur), soit pour les dépôts (mélange argon/silane). Les débitmètres massiques utilisés mesurent les débits de gaz à $\pm 0,1$ L/min.

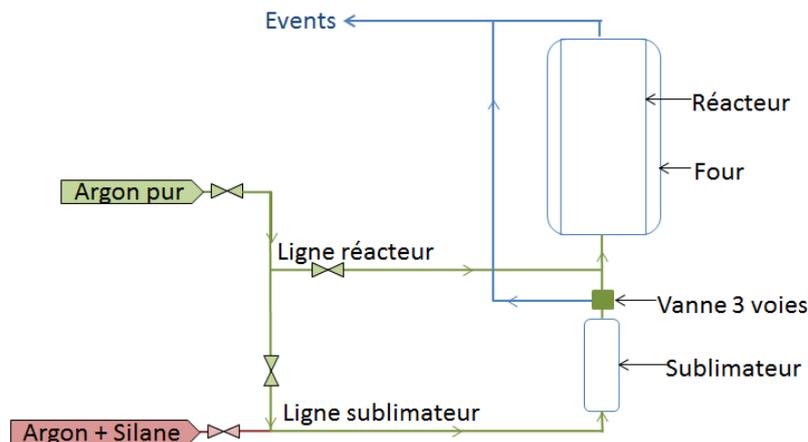


Figure 47 : Schéma simplifié des principales lignes gaz

Le réacteur CVD a une capacité égale à 15 litres. Il est supporté par un châssis tubulaire, qui comporte un corps, une bride supérieure et une bride inférieure. La partie supérieure comprend la première boîte à gants (BàG) de chargement, accessible par une passerelle. Cette BàG permet notamment d'accéder au doigt de gant en inox, placé à l'intérieur du réacteur, et qui contient trois thermocouples (TC) qui permettent de mesurer la température au sein du lit fluidisé. Avant chaque essai de dépôt ou de fluidisation, le doigt de gant est descendu dans le réacteur jusqu'à être en contact avec la surface du lit fixe de particules. Les thermocouples sont par défaut espacés de 1 cm les uns des autres, bien que pour certains essais, ces distances aient été modifiées selon les cas.

La partie inférieure du réacteur comprend la deuxième BàG de chargement, les armoires électriques et de contrôle-commande, une armoire gaz comprenant la platine de distribution des gaz (armoire reliée à l'extraction particulière). C'est sur cette partie basse du four qu'il est possible d'introduire la poudre dans le creuset, ou de la récupérer après dépôt.

Le corps du réacteur est constitué d'un creuset en graphite chauffé par des résistors en graphite. La bride en inox est refroidie par circulation d'eau cyclée. Le refroidissement du four est assuré par une boucle secondaire de refroidissement dédiée au four avec un filtre THE, et une deuxième étape de filtration sur filtre THE avant rejet cheminée. Le colmatage des filtres est contrôlé par un capteur de

pression et un clapet (pression = 0,3 bars) permettant l'évacuation des gaz par la ligne de secours équipée d'un filtre à manche. La BâG est raccordée au réseau d'extraction BâG. L'extraction des gaz passait avant par une colonne de lavage située dans un autre local, cette étape a été supprimée et un piquage a été directement effectué sur la ligne d'extraction générale. Deux diamètres du réacteur ont été testés, 4 et 5 cm, pour une hauteur de 26 cm au sein du creuset, prolongée par la partie supérieure du four d'environ 1 m de haut.

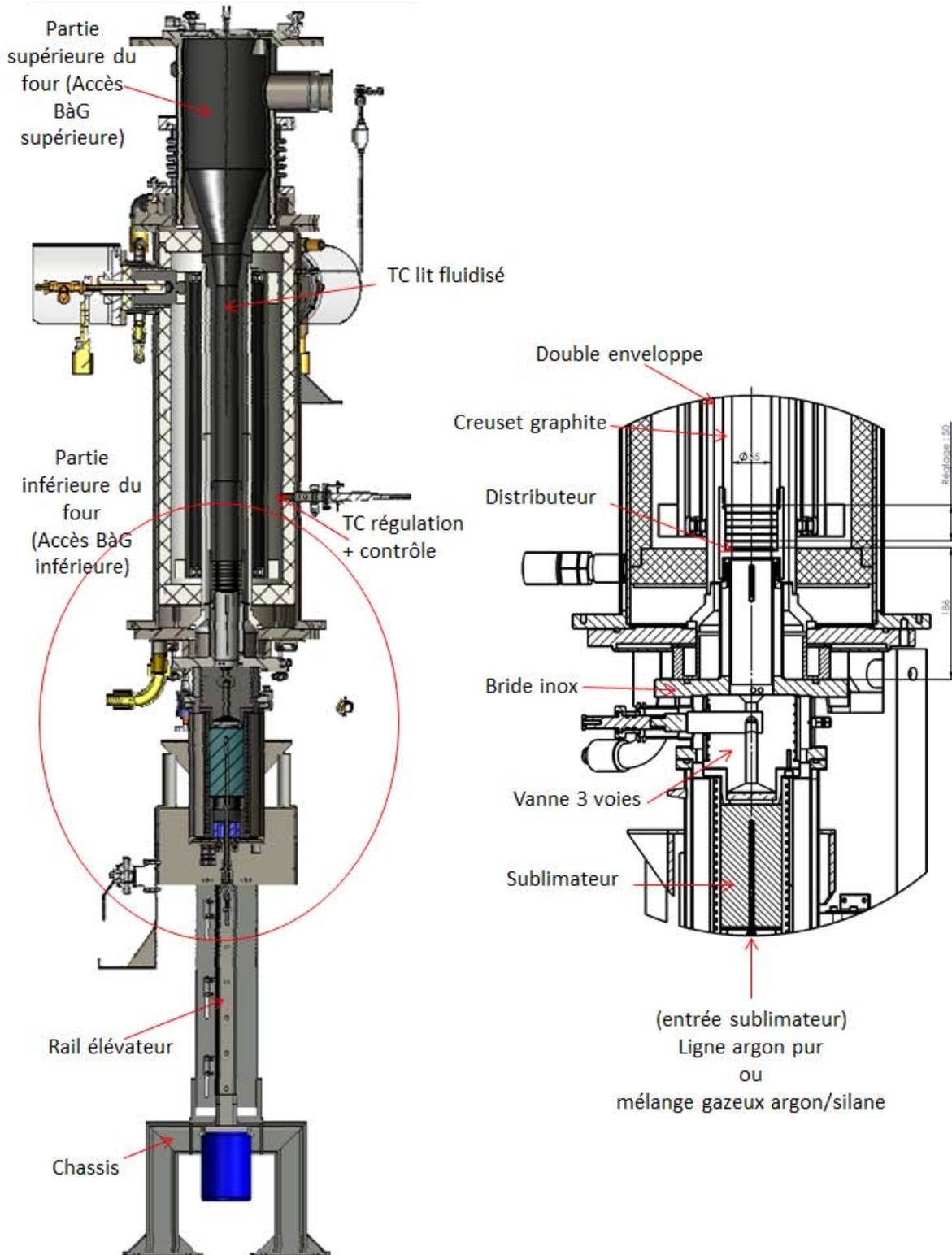


Figure 48 : Vue d'ensemble du réacteur GAIA (a) et schéma (b) de la partie inférieure du réacteur

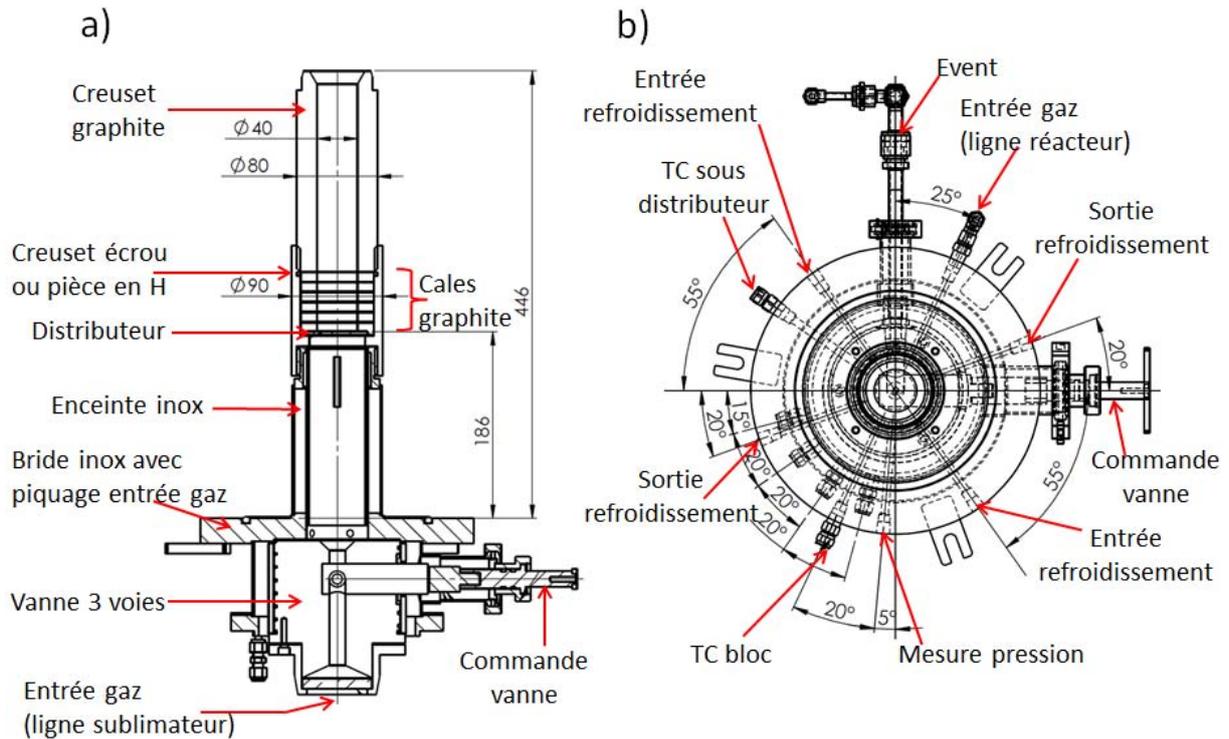


Figure 49 : Conception du réacteur, partie creuset (a) et description des piquages sur la bride (b)

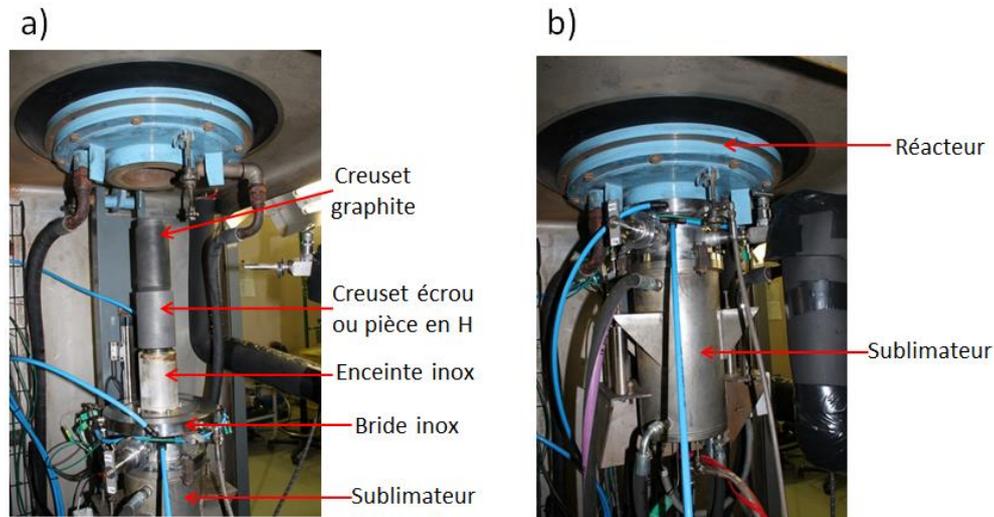


Figure 50 : Photo du réacteur en position ouverte (a) et fermée (b)

▪ Instrumentation

Comme pour les réacteurs CVD de Toulouse, le réacteur CVD GAIA dispose de trois thermocouples placés dans un doigt de gant à l'intérieur du four, pour la mesure de la température à différentes hauteurs du lit fluidisé ($\pm 1^\circ\text{C}$, comme tous les autres thermocouples). Au niveau du four, deux thermocouples permettent de renseigner la température de consigne et la régulation. Au niveau de la bride, un thermocouple sous le distributeur permet de mesurer la température à quelques millimètres du fritté. Un autre thermocouple mesure la température de la bride, qui est plus ou moins refroidie avec un courant d'eau au cours d'un dépôt. Un autre thermocouple mesure la température de l'évent. Le sublimateur est aussi équipé de thermocouples, mais cette partie du réacteur ne sera pas chauffée

lors de notre étude. Le réacteur est aussi équipé d'un capteur de pression différentielle et de pression absolue ($\pm 0,1$ mbar) au plus près du lit.

▪ **Entretien/ Sécurité par rapport au silane**

A la fin des essais de dépôt, des cycles de purges sont intégrés au fonctionnement normal du four afin d'éliminer toute trace de silane dans le réseau.

Le silane pur s'enflamme spontanément à l'air. Le silane utilisé est dilué à 0,5% dans l'argon, d'où l'absence de risque d'inflammation, spontanée ou non.

3.5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES

Après chaque essai de dépôt, il est nécessaire d'utiliser différentes techniques de caractérisation afin de déterminer:

- les caractéristiques de la couche de silicium, comme notamment sa composition, son épaisseur, sa nature cristallographique et ses propriétés d'adhérence,
- ces mêmes propriétés aux interfaces W/dépôt ou U(Mo)/dépôt.

Les techniques de caractérisation utilisées lors de ces travaux sont des techniques classiques, à savoir :

- le Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM en anglais) permettant d'obtenir des images en haute résolution des poudres, souvent associé à l'analyse des rayons X (EDX), permettant d'obtenir des informations qualitatives sur la présence d'éléments atomiques,
- le Microscope Electronique en Transmission (MET ou TEM en anglais), disposant d'une meilleure résolution que le MEB,
- la diffractométrie de Rayons X (DRX), permettant d'identifier les structures cristallines présentes dans l'échantillon,
- la granulométrie laser, permettant d'obtenir les distributions granulométriques des particules,
- la nanoindentation, permettant de connaître le module d'élasticité ou la dureté de l'échantillon.

Avant caractérisation, les échantillons ont été préparés par les moyens suivants :

- par broyage ou en forme de compact, afin de visualiser et analyser les couches déposées sur les poudres,
- en lame mince, obtenue soit grâce au crosspolisher, soit par faisceau d'ions focalisés, pour caractériser de façon plus précise le dépôt.

On trouvera les détails des analyses de caractérisations, les modèles des instruments utilisés et la description des mises en forme des échantillons en annexe C.

SYNTHESE DU CHAPITRE 3

L'objectif général de la thèse est de maîtriser le dépôt de Si par le procédé de CVD en lit fluidisé en vue de recouvrir la poudre combustible d'U(Mo).

L'étude a été réalisée dans un premier temps avec de la poudre de tungstène, poudre ayant des caractéristiques similaires à celle de la poudre d'U(Mo), comme notamment sa forte densité.

Un premier axe d'étude a concerné l'étude hydrodynamique de la fluidisation de la poudre de tungstène. Cette étude a été effectuée à température ambiante, mais aussi aux températures de dépôt (proches de 600°C). L'objectif était d'identifier et d'étudier les phénomènes d'effets de bord, dans différentes configurations, et notamment en réduisant progressivement le diamètre interne de la colonne de fluidisation. Ces résultats sont décrits au chapitre 4.

Grace à ce premier axe d'étude, de nouvelles configurations ont été sélectionnées pour de futurs essais de dépôts. Cela a constitué notre deuxième axe d'étude. Les paramètres de dépôt de silicium sur poudre de tungstène ont été étudiés dans des réacteurs CVD de Toulouse, puis ensuite dans le réacteur CVD du CEA de Cadarache qui est basé sur une technologie plus complexe. Le réacteur CVD du CEA, qui servait initialement à fabriquer des combustibles HTR, a subi depuis 2011 d'importantes modifications pour finalement permettre des dépôts de Si en configuration « lit fluidisé ».

Des caractérisations (MEB, EDX, DRX...) ont été réalisées avant et après dépôt sur nos échantillons dans le but de connaître la composition et l'épaisseur de la couche. Ces analyses ont permis de faire le lien entre les paramètres opératoires et les caractéristiques du dépôt. Ces résultats sont décrits au chapitre 5.

Chapitre 4 : *ETUDE*

HYDRODYNAMIQUE DE LA FLUIDISATION DE LA POUDRE DE TUNGSTENE

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de la fluidisation de la poudre de tungstène effectuée à température ambiante dans un premier temps, puis à une température similaire à celle d'un dépôt dans un second temps. La poudre est fluidisée dans différentes configurations de colonnes, dont le diamètre a été réduit de 5 à 2 cm, afin d'évaluer les phénomènes d'effets de bord qui pourraient, dans certaines conditions, compromettre le processus de dépôt. Les résultats de ce premier axe d'étude ont permis notamment de statuer sur des configurations de colonne qui assurent une qualité de fluidisation optimale de la poudre de tungstène et pour lesquelles un dépôt par CVD pourrait être effectué de façon satisfaisante, autant du point de vue des caractéristiques du dépôt que de celui de la conduite du procédé.

SOMMAIRE DU CHAPITRE 4

4.1. EFFETS DE LA REDUCTION DU DIAMETRE DE COLONNE SUR LA FLUIDISATION A TEMPERATURE AMBIANTE.....	105
4.1.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	105
4.1.2. EVOLUTION DES ΔP EN FONCTION DE LA VITESSE DU GAZ	106
4.1.3. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DE DAVIDSON ET HARRISON (1963).....	107
4.1.4. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DES HAUTEURS DE LIT EXPANSE	108
4.1.5. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DE PUNCOCHAR ET AL. (1985)	111
4.1.6. COMPREHENSION DES PHENOMENES D'EFFETS DE BORD	112
4.2. EFFETS DE LA REDUCTION DU DIAMETRE DE COLONNE SUR LA FLUIDISATION A 650°C	114
4.2.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	114
4.2.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS	116
SYNTHESE DU CHAPITRE 4	117

4.1. EFFETS DE LA REDUCTION DU DIAMETRE DE COLONNE SUR LA FLUIDISATION A TEMPERATURE AMBIANTE

4.1.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

▪ Mesure des pertes de charge.

L'étude hydrodynamique de la fluidisation de la poudre de tungstène a été menée dans un premier temps en traçant l'évolution des pertes de charge ΔP à vitesse ascendante et descendante du gaz, dans les colonnes en verre et en acier, de différents diamètres, à température et pression ambiante. Les essais ont été répétés 3 fois. Les pertes de charge engendrées par le distributeur ont été mesurées dans un premier temps pour chaque configuration de colonne testée, puis soustraites aux pertes de charge totales mesurées par le capteur afin de tracer seulement les pertes de charge engendrées par le lit de poudre.

Pour une vitesse de gaz donnée, la perte de charge enregistrée correspond à une moyenne des pertes de charge sur une période d'environ 10 secondes minimum, notamment lorsqu'il y a présence de fortes fluctuations.

▪ Mesure de la hauteur du lit fluidisé.

La hauteur du lit fluidisé a été mesurée dans les colonnes en verre à vitesse décroissante du gaz. Pour une vitesse donnée, la hauteur est déterminée visuellement comme la moyenne de la hauteur du lit de poudre sur une période de 20 secondes min. L'expansion du lit (H^*) sans dimension a été calculée en divisant la hauteur moyenne du lit (H_{moy}) par la hauteur initiale du lit fixe (H_0).

▪ Mesure de la vitesse minimale de bullage (U_{mb}).

La vitesse minimale de bullage (U_{mb}) a été déterminée comme étant la vitesse de gaz pour laquelle apparaissent les premières bulles dans le lit, dans les colonnes en verre.

▪ Mesure de la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}).

A température et pression ambiantes, la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) a été déterminée par la méthode de Davidson et Harrison, puis par celle des hauteurs de lit expansé, ainsi que par celle des σP .

Les essais de fluidisation ont été réalisés en utilisant deux rapports H_0/D (de 1,6 et 3) pour chaque diamètre de colonne et pour chaque type de paroi de colonne (verre et acier). Les masses de poudre de tungstène utilisées correspondantes sont données dans le tableau 14.

Tableau 14 : Rapports H_0/D et masses de poudre de W mis en œuvre à température ambiante

Diamètre interne de colonne (cm)	5,0	3,8	3,2	3,0	2,0
Type de paroi	Verre/Acier	Acier	Verre	Acier	Verre/Acier
$H_0/D \approx 1,6$	1 500 g	672 g	395 g		97 g
$H_0/D \approx 3,0$	2 827 g	1 500 g	741 g		181 g

4.1.2. EVOLUTION DES ΔP EN FONCTION DE LA VITESSE DU GAZ

La figure 51 montre des courbes représentatives des pertes de charge mesurées expérimentalement dans les colonnes en verre et en acier pour les deux rapports H_0/D testés à température ambiante. Les barres d'incertitudes comprennent les incertitudes dues aux variations des ΔP pour une vitesse de gaz donnée et les incertitudes liées au capteur de pression ($\pm 1,8\%$ en absolu de la mesure) et au débitmètre massique d'argon ($\pm 0,1$ cm/s). La ligne horizontale propre à chaque cycle de fluidisation correspond à la perte de charge théorique égale au poids du lit par unité de surface de colonne.

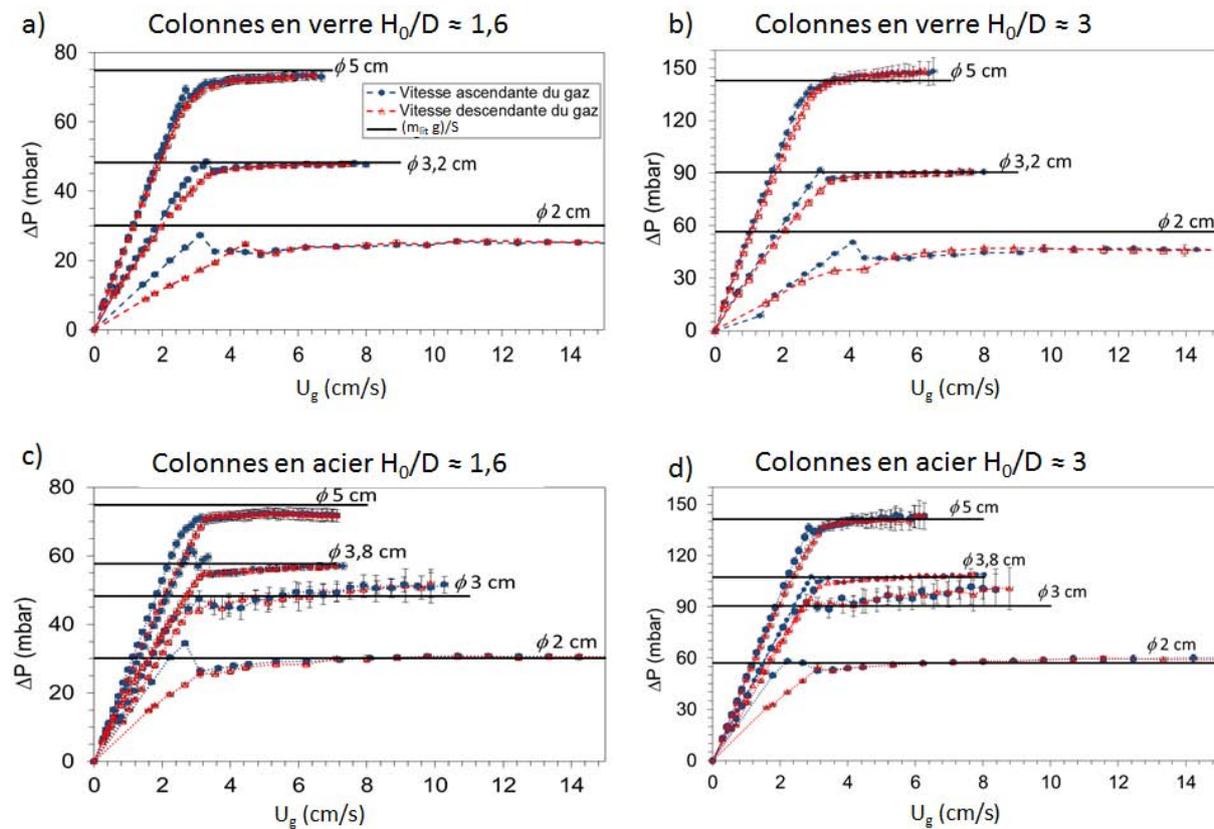


Figure 51 : Pertes de charge dans les colonnes en verre avec a) $H_0/D = 1,6$; b) $H_0/D = 3$ et dans les colonnes en acier pour c) $H_0/D = 1,6$; d) $H_0/D = 3$

Une première observation peut être faite sur le phénomène d'hystérésis entre courbes de fluidisation et de défluidisation, qui augmente lorsque le diamètre de colonne diminue, quel que soit le type de paroi de colonne et quel que soit le rapport H_0/D testé. D'autres auteurs comme Srivastava et Sundaresan (2003) et Loezos *et al.*, (2002) ont aussi observé un phénomène d'hystérésis prononcé lorsque le diamètre de colonne diminuait. Lorsque la vitesse du gaz passe de zéro à U_{mf} , la perte de charge doit vaincre, en plus du poids des particules, les forces de friction présentes au sein du lit entre particules et particules/parois. Ce comportement indique une augmentation des forces inter-particulaires au sein du lit lorsque le diamètre diminue.

La fluidisation est avérée lorsque le palier des pertes de charge expérimentales est proche, voire égal au palier des pertes de charge théoriques. C'est majoritairement le cas dans les configurations testées, sauf pour les colonnes en verre de 2 cm de diamètre, où les pertes de charge expérimentales restent en dessous du plateau horizontal théorique. Lors de l'étude, il a en effet été observé que de la poudre de tungstène restait collée aux parois en verre des colonnes (cf. Figure 52), par le biais des forces électrostatiques. Les particules collées aux parois ne contribuent plus à la masse totale du lit fluidisé, qui dans ces cas-ci est déjà très faible (97 et 181 g). Une masse plus faible entraînant de faibles pertes de charge pourrait expliquer ce phénomène et correspondrait à une perte de masse du lit de l'ordre de 16% (dans le cas du $H_0/D= 1,6$) et de 19% (dans le cas du $H_0/D= 3$) soit environ 15g et 35g respectivement. Dans le cas des colonnes de plus grand diamètre (3,2 et 5 cm), la masse de lit est plus importante et le ratio masse de poudre collée aux parois/masse de poudre fluidisée est a priori plus faible, donc négligeable.



Figure 52 : Particules de tungstène collées aux parois de la colonne en verre de 2 cm de diamètre.

Cependant, outre la perte de masse de poudre dans le lit fluidisé, l'identification de ces forces électrostatiques met en avant l'impact que pourraient avoir ces phénomènes au sein de la phase dense des lits fluidisés. En effets, ces phénomènes sont générés par des effets de friction lorsque les particules rentrent en contact avec d'autres particules ou avec les parois de la colonne. Les particules chargées peuvent ensuite s'agglomérer et accroître les phénomènes d'effets de bord, déjà évoqués par Sanchez-Delgado *et al.* (2011) lors d'expériences dans des lits 2D en plexiglas. Pour les colonnes en acier inox poli, il ne semble pas exister de tels phénomènes.

4.1.3. DETERMINATION DE U_{mf} PAR LA METHODE DE DAVIDSON ET HARRISON (1963)

La figure 53 montre les variations de U_{mf} déterminée par la méthode de Davidson et Harrison (1963), en fonction du diamètre de colonne, de la nature des parois de la colonne et du rapport H_0/D testé. Les barres d'erreurs prennent en compte, en plus des incertitudes de mesure précédemment citées, les incertitudes dues à la dispersion expérimentale et celles liées à la dispersion des points engendrée par la méthode graphique de Davidson et Harrison.

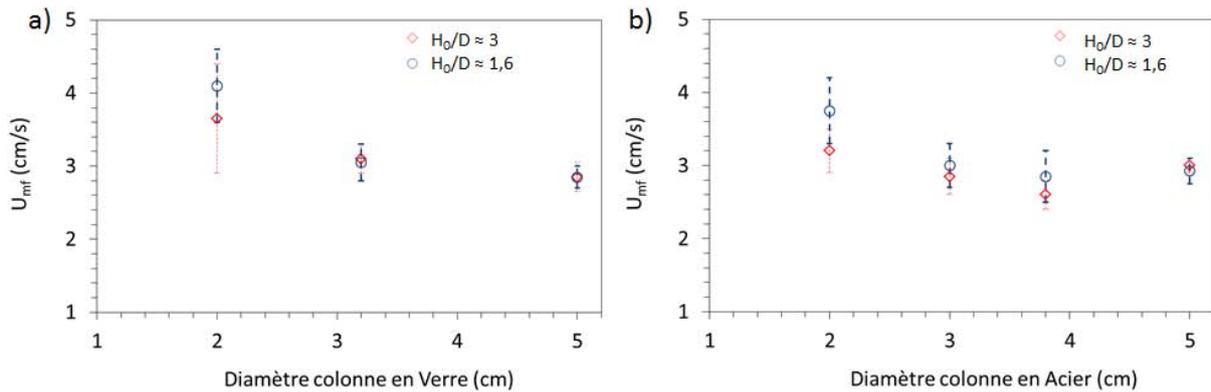


Figure 53 : Variation d' U_{mf} en fonction du diamètre de colonne en verre (a) et en acier (b)

U_{mf} est proche de 3 cm/s pour les colonnes de 5, 3,8 et 3 cm de diamètre, quel que soit le rapport H_0/D et quelle que soit la nature des parois de colonne, mais il augmente de façon significative dans les colonnes en verre de 2 cm de diamètre ($U_{mf} = 3,6$ et $4,1$ cm/s) et dans les colonnes en acier de 2 cm de diamètre ($U_{mf} = 3,2$ et $3,7$ cm/s).

Les barres d'incertitudes sont élevées pour U_{mf} déterminée dans les colonnes de 2 cm de diamètre (quelle que soit la nature des parois et le rapport H_0/D testé). Cela s'explique par le fait que, lors des cycles de fluidisation, la transition entre la droite représentant l'augmentation des pertes de charge (lit fixe) et le palier horizontal des pertes de charge (lit fluidisé) est plus arrondie et moins nette pour ce diamètre. Par conséquent, l'écart type des mesures d' U_{mf} devient important dans ces diamètres de colonne. Cela confirmerait notamment que la fluidisation est plus difficile, la diminution du diamètre de colonne entraînant un brassage non optimal des particules de tungstène et une augmentation de l'intensité des effets de bord. Les barres d'erreur diminuent lorsque le diamètre de colonne augmente.

Les effets de bord sont aussi plus prononcés dans la colonne de 2 cm en verre que dans celle en acier. Cela est lié à la nature du matériau des parois de colonne, qui semble être plus sujette aux phénomènes électrostatiques pour la colonne en verre que pour celle en acier inox poli, comme il a été précédemment expliqué. Les parois en verre semblent donc davantage retenir les particules que celles en acier, avec un impact qui semble significatif pour le plus petit diamètre de colonne.

Les incertitudes de mesures ne permettent pas de trancher sur l'influence du rapport H_0/D sur la qualité de fluidisation de la poudre. Une absence d'influence de H_0/D serait en adéquation avec les résultats de Liu *et al.* (2008). D'autres auteurs comme Guo *et al.* (2009) et Rao *et al.* (2010) ont cependant montré que l'augmentation de ce rapport accroît les effets de bord, une augmentation de la masse de poudre dans la colonne entraînant une plus grande surface de contact avec les parois.

4.1.4. DETERMINATION DE U_{MF} PAR LA METHODE DES HAUTEURS DE LIT EXPANSE

L'expansion de la poudre de tungstène en fluidisation peut être étudiée dans les colonnes en verre de différents diamètres. Pour une vitesse de gaz donnée, les fluctuations de la hauteur de poudre pouvaient être facilement identifiées à l'aide d'une règle graduée située à proximité de la colonne en verre. La figure 54 montre des photos de la poudre de tungstène fluidisée dans une colonne de 5 cm de diamètre, avec un H_0/D de 1,6 à une vitesse de gaz proche de 8 cm/s. La figure 55 montre la variation de la hauteur adimensionnelle (H^*) en fonction de la vitesse superficielle descendante du gaz, pour les rapports H_0/D de 1,6 et de 3. Les barres d'erreur comprennent les fluctuations de la hauteur de poudre

ainsi que les incertitudes liées à leur détermination qui est faite visuellement. Ainsi, dans le cas des lits fixes, la hauteur de poudre est déterminée visuellement avec une incertitude de 2 mm, le profil de poudre n'étant pas « plan » dans la colonne (c'est-à-dire qu'il comprend des creux et des bosses). L'incertitude absolue a été estimée entre 4 et 6 mm selon la vitesse de fluidisation, l'incertitude relative correspondante apparaît ainsi proportionnellement plus forte pour les faibles hauteurs de lit. La poudre de tungstène présente de faibles expansions de lit fluidisé (<20%) comparée à des poudres facilement fluidisables (groupes A et B de Geldart).

L'expansion diminue lorsque le diamètre de colonne est réduit. Cela peut signifier que la porosité (ou degré de vide) du lit diminue significativement pour de petits diamètres de colonne, à cause des phénomènes d'effets de bord. Il n'y a pas de consensus clair dans la littérature sur l'impact de la réduction du diamètre de colonne sur le degré de vide pour des diamètres de colonne inférieurs à 50 mm. Pour Guo *et al.* (2009), la porosité du lit augmente lorsque le diamètre de colonne diminue, ce qui est opposé aux résultats de Wang et Fan *et al.* (2011) dans le cas de poudres des groupes A et B de la classification de Geldart et dans une faible gamme de diamètre de colonne.

La figure 56 montre les variations d' U_{mf} déterminées à partir des courbes d'expansion de la hauteur du lit dans les colonnes en verre et pour les deux rapports H_0/D testés. U_{mf} est alors considéré comme la vitesse du gaz correspondant à l'intersection de la ligne horizontale représentant le lit fixe, avec la région d'expansion croissante du lit fluidisé.

U_{mf} est toujours proche de 3 cm/s pour les colonnes en verre de 5 et 3,2 cm de diamètre, puis augmente à 4 et 4,5 cm/s dans la colonne de 2 cm de diamètre. Ces valeurs et cette tendance sont similaires à celles obtenues pour les U_{mf} déduits des courbes des pertes de charge. Ces résultats confirment que les effets de bord sont significatifs pour la colonne de 2 cm de diamètre. Aucune influence nette du rapport H_0/D sur U_{mf} n'est observée compte tenu des incertitudes de mesures.



Figure 54 : Illustration de la fluidisation de la poudre de tungstène pour $U_g/U_{mf} = 2,66$ (Colonne de 5 cm de diamètre en verre, 1500 g de poudre)

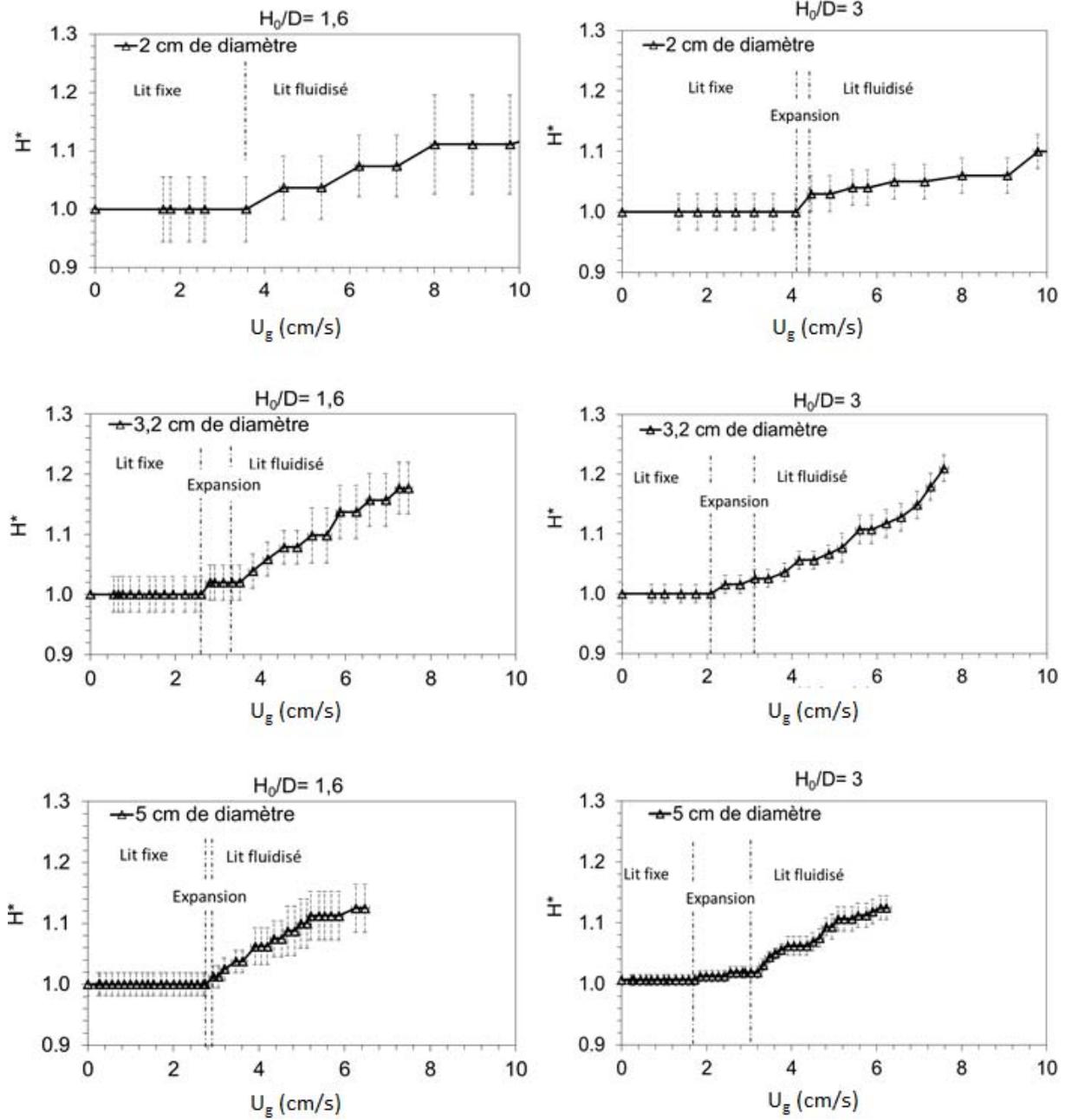


Figure 55 : Variation de la hauteur sans dimension (H^*) en fonction de la vitesse superficielle du gaz dans les colonnes en verre pour $H_0/D = 1,6$ et $H_0/D = 3$.

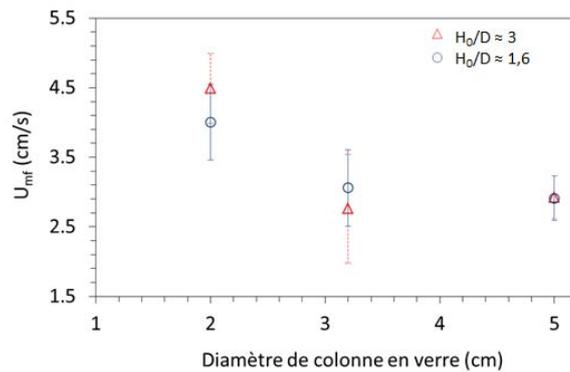


Figure 56 : Variation de U_{mf} en fonction du diamètre de colonnes et pour les deux rapports H_0/D testés.

4.1.5. DETERMINATION DE U_{mf} PAR LA METHODE DE PUNCOCHAR ET AL. (1985)

L'analyse des fluctuations de pression est une méthode fréquemment utilisée pour la caractérisation des lits fluidisés. La méthode de Puncochar *et al.* (1985) consiste à mesurer l'écart-type des fluctuations de pression σ_P en fonction de la vitesse de gaz. La courbe $\sigma_P = f(U_g)$ est ainsi utilisée pour déterminer la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}). En effet, dans le cas d'un lit fixe, σ_P reste proche de zéro. Lorsque le lit est fluidisé, σ_P augmente de façon linéaire avec la vitesse de gaz. U_{mf} peut être définie comme la vitesse correspondant à l'intersection entre la partie linéaire croissante de la courbe et l'axe des abscisses.

La figure 57 montre des exemples de courbes de σ_P pour des cas de fluidisation de la poudre de tungstène dans des colonnes en verre et en acier de 2 à 5 cm de diamètre et pour un rapport H_0/D de 1,6 et de 3. Pour chaque vitesse de gaz donnée, les pertes de charges ont été enregistrées à une fréquence de 100 Hz durant environ 7 min. Pour un même H_0/D et un même diamètre de colonne, qu'elle soit en verre ou en acier, les σ_P restent du même ordre de grandeur.

Les σ_P augmentent lorsque la vitesse du gaz augmente (même si cette augmentation n'est pas linéaire), puisqu'elle engendre une augmentation du nombre, de la taille et/ou de la vitesse de bulles, comme obtenu par Bi et Chen (2003). Les variations de σ_P sont aussi plus importantes pour un H_0/D de 3 que pour un H_0/D de 1,6, que les colonnes soient en verre ou en acier. Une masse plus élevée de poudre entraîne des variations plus importantes des pertes de charge (taille, nombre, vitesse des bulles plus élevées), comme l'ont prouvé Liu *et al.* (2008). Pour un même H_0/D , les σ_P augmentent lorsque le diamètre de la colonne augmente, car la masse de poudre augmente.

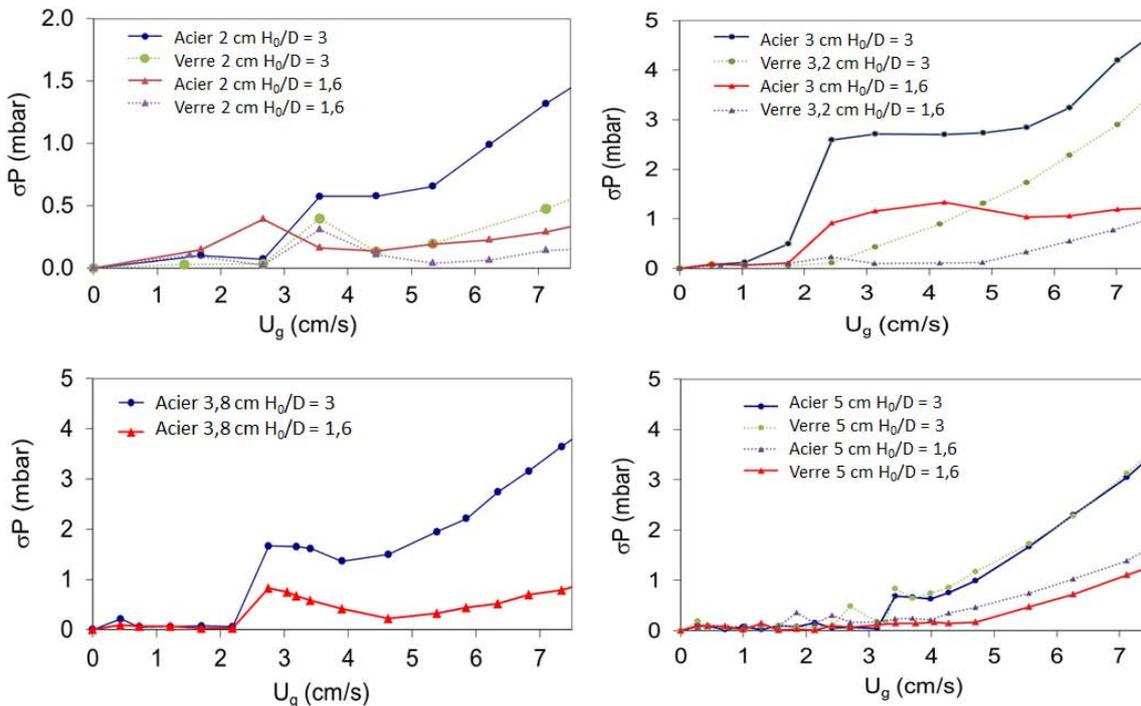


Figure 57 : Variation des σ_P dans différents diamètres de colonnes en verre et en acier et pour deux rapports H_0/D .

Les courbes obtenues avec la poudre de tungstène n'évoluent pas linéairement, nous ne pouvons pas déterminer U_{mf} , comme réalisé par Puncochar *et al.* (1985) ou Sobrino *et al.* (2008). Wilkinson *et al.*

(1995) avaient notamment pu faire la comparaison entre l'évolution des σ_P et l'évolution des ΔP qui permettait de déterminer U_{mf} , ce qui dans notre cas semble plus difficile. Pour ces auteurs, U_{mf} correspond donc à la vitesse à partir de laquelle les σ_P s'annulent car dans un lit fixe, σ_P est proche de zéro. Dans le cadre de notre étude, entre zéro et U_{mf} , les σ_P ne sont pas toujours égaux à zéro, ce qui rend difficile l'identification de U_{mf} . Cela traduit notamment l'existence de surpressions (très visibles dans le cas de la colonne de 2 cm de diamètre) en adéquation avec les observations faites dans les paragraphes précédents : la pression du gaz doit pouvoir vaincre le poids des particules ainsi que les forces d'interactions au sein de la poudre. Contrairement à des poudres des groupes A et B de Geldart, le nombre et la taille des bulles ainsi formées, responsables de la variation des ΔP et donc des σ_P , ne sont pas proportionnels à la vitesse du gaz pour la poudre de tungstène. Ces mêmes résultats ont été retrouvés par Liu *et al.* (2008) dans des colonnes de 12 à 32 mm de diamètre, pour des poudres du groupe B de Geldart. La réduction du diamètre de colonne combinée à la très forte densité de la poudre génère donc une mise en fluidisation non conventionnelle, pour laquelle la méthode de Puncochar est inadaptée.

4.1.6. COMPREHENSION DES PHENOMENES D'EFFETS DE BORD

L'augmentation significative de U_{mf} dans les diamètres de colonne de 2 cm révèle l'importance de la présence des effets de bord dans ces petits lits fluidisés. Avec la méthode de Davidson et Harrison et celle des hauteurs de lit expansé, il a été trouvé qu' U_{mf} était significatif pour une colonne de 2 cm de diamètre. Pour comprendre comment et pourquoi ces effets de bord apparaissent, nous avons comparé nos résultats avec ceux de la littérature. Le tableau 15 détaille les conditions d'expérimentations que nous avons testées avec celles d'autres auteurs qui ont aussi étudié les effets de bord. Toutes les études ont été effectuées avec des poudres des groupes A ou B de la classification de Geldart et tous ces auteurs trouvent un diamètre de colonne critique (pour lequel apparaissent significativement les effets de bord), qui est bien inférieur au nôtre.

Tableau 15 : Comparaison de nos conditions opératoires avec celles de la littérature

Auteurs	Diamètre de colonne (mm)	Diamètre médian des particules (μm)	Masse volumique de grain (kg/m^3)	H ₀ /D	Gaz de fluidisation et viscosité dynamique* (Pa.s)	Nature des parois de colonne	Diamètre de colonne critique (mm)
Liu <i>et al.</i> (2008)	12 à 32	96 à 460	2600	0,6 à 4,2	Air ($1,17 \cdot 10^{-5}$)	Verre	12
Guo <i>et al.</i> (2009)	4,3 à 25,5	30 à 83	1807 et 2650	1,3 à 3,5	N ₂ , Air, CO ₂ ($1,66 - 1,17 - 1,37 \cdot 10^{-5}$)	Plexiglas	5,5
Sanchez Delgado <i>et al.</i> (2011)	5 à 20 (lits 2D)	345 à 678	2500	0,5 à 6	/	Verre	10
Rao <i>et al.</i> (2010)	16 à 24	100 à 550	1250 et 2500	1 à 7	Air ($1,17 \cdot 10^{-5}$)	Acrylique	16
Wang et Fan (2011)	0,7 à 5	53	1400	/	Air ($1,17 \cdot 10^{-5}$)	Plexiglas	/
Notre étude	20 à 50	75	19300	1,6 et 3	Ar ($2,10 \cdot 10^{-5}$)	Verre/Acier	20

*A 1 bar et 0°C

Les rapports H_0/D étudiés par ces auteurs sont similaires aux nôtres. Guo *et al.* (2009) ont utilisé un diamètre médian de particules proche de celui de la poudre de tungstène (les autres auteurs ayant utilisé des poudres d'un diamètre médian jusqu'à 9 fois supérieur à celui du tungstène), et ont vu les effets de bords apparaître pour de plus petits diamètres que dans le cas de notre étude. Les gaz de fluidisation sont différents mais d'une viscosité assez proche de celle de l'argon. La principale différence entre les conditions opératoires de la littérature et les nôtres concerne la densité de la poudre, qui est 7 à 10 fois plus importante dans le cas du tungstène. Deux paramètres sont omis dans ce tableau, la sphéricité des particules, qui est d'une importance de second ordre, et la nature même des particules (métallique, plastique...) qui pourrait interagir avec la nature du matériau constituant les parois de la colonne (rugosité, effets électrostatiques...).

Le comportement à hystérésis de la poudre de tungstène et sa faible expansion en lit fluidisé signifient que son aptitude à fluidiser est plus faible que celle des poudres des groupes A ou B de la classification de Geldart. Par conséquent, les forces inter particulaires et les effets de bord sont plus intenses pour cette poudre, ce qui explique que le diamètre critique déterminé est plus important que ceux obtenus pour des poudres des groupes A ou B de la classification de Geldart.

Sur la base de leurs expériences, Guo *et al.* (2009) ont proposé une corrélation empirique pour calculer U_{mf} pour les micros lits fluidisés. Le tableau 16 montre les résultats déterminés avec cette corrélation et avec d'autres corrélations bien connues appliquées à notre poudre de tungstène.

Tableau 16 : Equations empiriques de la littérature et valeurs d' U_{mf} pour la poudre de tungstène

Auteurs	Domaine d'application	Equation	U_{mf} (cm/s)
Wen et Yu (1966)	Groupe A et B de Geldart Pas de limite	$Re_{mf} = \sqrt{33,7^2 + 0,0408 \frac{d^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2}}$ $- 33,7$	3,07
Todes et Goroskhov (1957)	Pas de limite	$Re_{mf} = \frac{Ar}{1400 + 5,22Ar^{0,50}}$	3,42
Guo <i>et al.</i> (2009)	Micro-lits fluidisés	$U_{mf} = \left[\frac{H_0}{d_p} e^{-6.312 + 242.272/(D/d_p) + 1} \right]$ $\times \frac{7.169 \times 10^{-4} d_p^{1.82} (\rho_p - \rho_f)^{0.94} g}{\rho_g^{0.06} \mu^{0.88}}$	7,8 pour $D=2$ cm et $H_0/D=1.6$ 11,9 pour $D=2$ cm et $H_0/D=3$

Avec les relations de Wen et Yu (1966) et de Todes et Goroskhov (1957), la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) calculée est proche de 3 cm/s, ce qui serait conforme aux valeurs expérimentales obtenues pour les colonnes de 5 à 3 cm de diamètre. Cependant ces relations ne sont a priori pas applicables à des petits diamètres de colonne car elles ne prennent pas en compte l'impact des effets de bord directement générés par la réduction de ce diamètre. Pour ces raisons, Guo *et al.* (2009) ont établi une corrélation spécifique. Les valeurs d' U_{mf} obtenues dans le cas d'une colonne de 2 cm de diamètre et pour les deux rapports H_0/D testés sont très élevées par rapport à nos valeurs expérimentales. Cela signifie que cette corrélation est probablement plus adaptée à des poudres du groupe A de la classification de Geldart. La valeur élevée de U_{mf} découle probablement du poids relatif trop important des particules de tungstène dans cette équation.

En comparant notre étude avec celles issues de la littérature, comme expliqué précédemment, la principale différence concerne clairement la densité de la poudre. Dans un lit fluidisé, les particules sont soumises à trois forces majeures, la force gravitationnelle (ou poids), la force exercée par le fluide sur les particules, et la force d'interaction particule-particule ou particule-paroi. D'après Wang *et al.* (2007), quand des particules de forte densité sont fluidisées, la force gravitationnelle domine les autres forces, amenant par conséquent à augmenter la viscosité apparente du lit. De ce fait, l'expansion du lit est faible et la taille des bulles dans ce lit est faible aussi. Quand le diamètre de colonne est réduit, le rapport de la surface de contact entre la poudre et les parois est accru, ce qui génère une augmentation des interactions particules-parois et de la viscosité apparente du lit. Cela explique que les effets de bord sont observés et cela pourrait expliquer la diminution du nombre et de la taille des bulles, comme observé lors de l'étude de l'expansion du lit.

Pour les diamètres de colonne supérieurs à 2 cm, les courbes d'expansion ont montré la présence d'une plage de vitesse de gaz, entre le lit fixe et le lit fluidisé, pour laquelle l'expansion du lit est homogène, c'est-à-dire sans bulles. La vitesse minimale de bullage (U_{mb}) est par conséquent plus importante que la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), ce qui indique que la poudre de tungstène se comporte dans ces conditions comme une poudre du groupe A de la classification de Geldart, probablement du fait de son faible diamètre médian de particule. Cependant, la différence entre U_{mf} et U_{mb} diminue quand le diamètre de colonne est réduit et dans la colonne de 2 cm de diamètre, U_{mb} est similaire ou égal à U_{mf} . Cela pourrait être expliqué par la faible présence de gaz dans le lit comme détaillé précédemment, à cause des effets de bord.

4.2. EFFETS DE LA REDUCTION DU DIAMETRE DE COLONNE SUR LA FLUIDISATION A 650°C

La première partie de l'étude à température ambiante a montré que l'utilisation d'une colonne de 2 cm de diamètre dans laquelle les effets de bord sont importants pourrait diminuer les transferts thermiques et de matière au sein du lit. Cela entraînerait un risque de dépôt non uniforme ainsi qu'une agglomération de la poudre. C'est pourquoi, dans cette deuxième partie de l'étude, les diamètres de colonne supérieurs à 2 cm ont été étudiés à haute température.

Ainsi, l'impact de la réduction du diamètre de colonne sur la fluidisation a été analysé pour des conditions de températures proches de celles du dépôt, soit supérieures à 600°C. Le principal objectif a été de réduire la masse du lit de poudre de tungstène (alors que la température moyenne du lit fluidisé doit rester proche de 650°C) avec un minimum de gradient thermique. La chauffe doit être effectuée sans excéder 800°C au niveau des parois du réacteur de façon à ne pas détériorer les équipements.

4.2.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Après avoir placé la poudre dans le réacteur, la vitesse superficielle du gaz a été fixée à $4 U_{mf}$, soit proche des conditions d'un dépôt. Le four a ensuite été mis en chauffe jusqu'à obtenir une température moyenne proche de 650°C au sein du lit fluidisé. Les rapports H_0/D testés et les masses de poudre correspondantes sont détaillés dans le tableau 17. Trois diamètres de colonne de 5 à 3 cm de diamètre ont ainsi été étudiés. Après 80 minutes de chauffe, les températures des parois, du lit fluidisé et le

gradient thermique ont été relevés selon deux méthodes (expliquées ci-après), comme détaillé dans le tableau 17.

Tableau 17 : Rapports H_0/D et masses de poudre de W utilisés dans les colonnes en acier à 650°C

Diamètre interne de colonne (cm)	H_0/D	Masse de poudre (g)	Température des parois (°C)	1 ^{ère} méthode		2 ^{ème} méthode	
				Température moyenne du lit fluidisé (°C)	Gradient thermique au sein du lit fluidisé (°C)	Température moyenne du lit fluidisé (°C)	Gradient thermique au sein du lit fluidisé (°C)
5,0	1,6	1 500	740	362	6	363	2
3,8	3	1 500	738	637	2	641	1
3,0	3	741	780	640	15	641	8

La première méthode consiste à définir la température moyenne comme la moyenne des températures mesurées par les 4 thermocouples placés entre 1 et 7 cm au-dessus du distributeur (cf. Figure 58). Le gradient thermique est ensuite défini comme la différence entre la température maximale généralement mesurée par le thermocouple situé à 7 cm au-dessus du fritté (TC3) et la température minimale généralement mesurée par le thermocouple situé à 1 cm au-dessus du fritté (TC1). Les résultats sont reportés dans le tableau 17.

La deuxième méthode consiste à définir la température moyenne comme la température enregistrée par le thermocouple situé approximativement à $61\%_{-5\%}^{+2\%}$ de la hauteur du lit fixe (cf. Figure 58) (soit TC3 ou TC4 selon le diamètre de colonne). Le gradient thermique est considéré alors comme la différence de température enregistrée par les thermocouples placés approximativement entre $61\%_{-5\%}^{+2\%}$ et $11\%_{-2,3\%}^{+1\%}$ de la hauteur du lit fixe. Les températures moyennes et les gradients thermiques obtenus avec cette méthode sont similaires, à quelques degrés près, à ceux obtenus avec la méthode précédente (cf. Tableau 17).

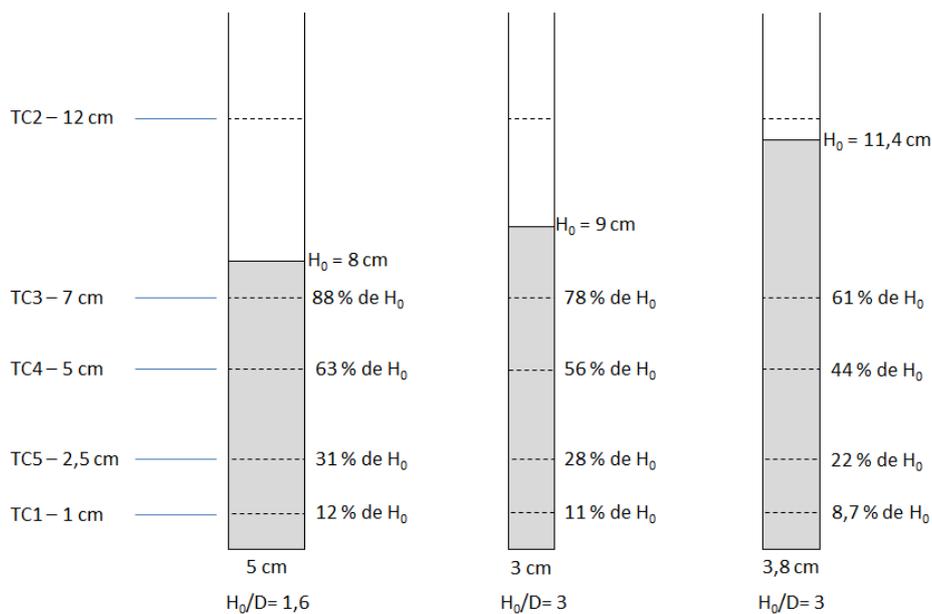


Figure 58 : Hauteurs de lit fixe dans différents diamètres de colonne et différents H_0/D et placement des thermocouples

4.2.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour la première expérience dans le réacteur de 5 cm de diamètre, un rapport H_0/D de 1,6 a été utilisé, correspondant à une masse de poudre de tungstène de 1500 g. Après 80 min de chauffe, la température moyenne du lit fluidisé n'a pas excédé 362°C pour une température aux parois proche de 740°C. En fait, la hauteur du lit en contact avec les parois du réacteur chauffées s'est révélée être trop faible pour assurer un transfert thermique des parois vers le lit fluidisé, dans le cadre de la configuration testée. Cela est dû, d'une part à la faible expansion du lit fluidisé de la poudre de tungstène et d'autre part, à la partie basse du réacteur proche du distributeur qui ne doit pas trop chauffer car le silane, au cours d'un dépôt, se décomposerait prématurément au niveau du distributeur et engendrerait une prise en masse/un bouchage.

La même expérience a été répétée dans un plus petit diamètre, de 3,8 cm, avec un H_0/D de 3, correspondant à une masse de poudre de W de 1500 g. Après 80 min de chauffe, pour une température de parois de 738°C, la température moyenne au sein du lit fluidisé obtenue a été de 650°C et le gradient thermique de 2°C, considéré comme négligeable. Ces conditions, qui avaient déjà été testées lors de l'étude d'un dépôt de Si sur particules W dans le cadre du stage de Master de Montaigu (2012), sont favorables à un dépôt satisfaisant par CVD. En effet, des études antérieures [Rodriguez *et al.*, 2013] ont montré que le rapport H_0/D de 3 garantit de bons transferts thermiques entre les parois du réacteur et la poudre, assurant une température homogène dans tout le lit.

Ce rapport H_0/D de 3 étant satisfaisant, il a donc été gardé pour la troisième étape, consistant à réduire le diamètre du réacteur de 3,8 à 3,0 cm, avec une masse de poudre correspondant à 740g. Après 80 min de chauffe, les résultats montrent que la température moyenne au sein du lit fluidisé a atteint 650°C, avec une température aux parois de 780°C, et un gradient thermique au sein du lit d'environ 15°C. Cela peut être expliqué par le fait que le comportement hydrodynamique du lit est moins satisfaisant dans ce diamètre de réacteur et que les transferts thermiques entre les parois du réacteur et la poudre sont de moins bonne qualité que dans le réacteur de 3,8 cm de diamètre. La présence du doigt de gant au sein du réacteur pourrait aussi perturber le comportement thermique du lit, même si à température ambiante, les courbes de ΔP ne montrent pas forcément un tel effet.

L'étude hydrodynamique à température ambiante a montré qu'il n'y avait pas de variation significative de U_{mf} entre les colonnes de 5 et 3 cm de diamètre. Ces résultats montrent qu'il y a des effets de bord dans la colonne de 3 cm de diamètre, nettement moins intenses que dans celle de 2 cm de diamètre. Par conséquent, le comportement thermique du lit fluidisé semble être plus sensible à la diminution du diamètre de réacteur que la différence de pression et l'expansion étudiées à température ambiante.

Rodriguez *et al.* (2013) ont montré qu'un gradient thermique maximal de 40°C était acceptable pour obtenir un dépôt uniforme par CVD. Pour cette raison, deux configurations peuvent être choisies pour un dépôt de Si par CVD en lit fluidisé : des diamètres de colonne de 3,0 et 3,8 cm, en respectant un rapport H_0/D de 3. Les masses de poudre de tungstène à traiter par CVD peuvent donc être égales à 1500 g mais aussi être diminuées à 740 g.

SYNTHESE DU CHAPITRE 4

L'étude hydrodynamique et thermique de la fluidisation de la poudre de tungstène a été menée au LGC à Toulouse. Les résultats de l'étude de la fluidisation à température ambiante indiquent que la nature des parois de colonne et son diamètre ont un impact sur le comportement des particules en fluidisation. Il a ainsi été montré que les forces électrostatiques des parois en verre gênaient l'adhésion d'une partie de la poudre fluidisée sur les parois, qui pourrait réduire la perte de charge engendrée par le lit notamment lorsque la masse de poudre initiale est faible (97 et 181 g dans la colonne de 2 cm de diamètre).

La diminution du diamètre de colonne entraîne un phénomène d'hystérésis de plus en plus important lié à une augmentation des interactions inter-particulaires et particules/parois. Cela est notamment observé par l'évolution des σ_P qui ne sont pas égaux à zéro pour des valeurs de vitesse de gaz proches d' U_{mf} . Les valeurs d' U_{mf} déterminées avec les méthodes de Davidson et Harrison et des hauteurs de lits expansés montrent qu' U_{mf} est significativement plus important pour un diamètre de colonne de 2 cm, notamment pour celle en verre. Cela est établi quel que soit le rapport H_0/D . Une valeur élevée d' U_{mf} montre que le gaz percole difficilement au sein du lit pour parvenir à le faire fluidiser. L'apparition des effets de bord dans un diamètre plus important que pour ceux déterminés par d'autres auteurs de la littérature montre que la forte densité de la poudre de tungstène a un impact non négligeable sur la qualité de sa fluidisation. L'étude a permis d'écarter la colonne de 2 cm de diamètre pour lequel il y aurait, par ces phénomènes de frottement trop importants, des risques d'agglomération lors d'un dépôt.

L'étude de la fluidisation de la poudre effectuée ensuite à une température de 650°C (température similaire à celle d'un dépôt), montre qu'un dépôt serait possible pour un diamètre de colonne supérieur ou égal à 3 cm pour un rapport H_0/D de 3 qui assure des transferts thermiques satisfaisants entre les parois du réacteur et la poudre fluidisée.

L'optimisation de la géométrie du réacteur et la réduction de la taille de la charge ayant été étudiées dans ce premier axe d'étude, le chapitre 5 suivant concerne l'étude du dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé dans les configurations de colonne présélectionnées.

Chapitre 5 : *ETUDE DU*

DEPOT DE SILICIUM SUR POUDRE DENSE PAR CVD EN LIT FLUIDISE

Ce chapitre comporte deux grandes parties. La première partie est consacrée à l'étude du dépôt de silicium sur poudre de tungstène dans le réacteur CVD du LGC, et la seconde porte sur l'étude du dépôt dans le réacteur GAIA du LCU, d'abord sur poudre de tungstène puis sur U(Mo).

Dans la première partie, l'étude du dépôt permet de comprendre l'influence que peuvent avoir certains paramètres sur la nature et l'épaisseur du dépôt, ainsi que sur le comportement du procédé. Ces paramètres sont : le diamètre du réacteur, la vitesse du gaz fluidisant, la température moyenne du lit lors du dépôt et la fraction volumique d'entrée de silane. Les dépôts ont ensuite été analysés avec les techniques de caractérisation présentées en annexe C.

La seconde partie décrit la mise en œuvre d'un dépôt de silicium sur poudre de tungstène dans le réacteur GAIA, qui ne présente pas exactement la même configuration, et donc le même comportement, que les réacteurs du LGC. L'objectif était de déterminer des conditions de dépôt appropriées pour l'installation GAIA et de vérifier la faisabilité d'un tel dépôt sur la poudre U(Mo).

SOMMAIRE DU CHAPITRE 5

PARTIE A : ETUDE DU DEPOT DE Si SUR Poudre DE TUNGSTENE AU LGC	120
5.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	120
5.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PROCEDE DE DEPOT	121
5.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE D'ENTREE DE SILANE SUR LE PROCEDE DE DEPOT	128
5.4. ETUDE DE L'INFLUENCE DU DIAMETRE DU REACTEUR ET DE LA VITESSE DE GAZ SUR LE PROCEDE DE DEPOT	132
5.5. COMPOSITION, CRISTALLINITE, DURETE ET ADHERENCE DU DEPOT DE Si OBTENU SUR LES PARTICULES DE TUNGSTENE	134
5.6. CONCLUSION INTERMEDIAIRE	137
PARTIE B : DEPOT DE Si SUR Poudres Denses dans le Reacteur GAIA	139
6.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE	139
6.2. ETUDE DE LA FLUIDISATION DE LA Poudre DE TUNGSTENE DANS LE REACTEUR GAIA	140
6.3. ESSAIS THERMIQUES DANS LE REACTEUR GAIA	141
6.4. ETUDE DU DEPOT DE Si SUR Poudre DE W DANS LE REACTEUR GAIA	144
6.5. ETUDE DE LA FLUIDISATION DE LA Poudre D'U(Mo)	147
6.6. ETUDE DU DEPOT DE Si SUR Poudre D'U(Mo).....	148
SYNTHESE DU CHAPITRE 5	153

Partie A : Etude du dépôt de Si sur poudre de tungstène au LGC

Le chapitre précédent a permis d'étudier la fluidisation d'une poudre dense dans différentes configurations et de finalement sélectionner les colonnes de 3,8 et 3,0 cm de diamètre et un H_0/D de 3 pour permettre une fluidisation et des transferts thermiques optimisés de la poudre. Ces configurations ont donc été ré-utilisées dans le cadre de l'étude du dépôt de Si par CVD en lit fluidisé à partir de silane. Au LGC, des dépôts de Si ont donc été réalisés dans ces configurations (un rapport H_0/D de 3 dans des réacteurs en acier de 3,8 et 3,0 cm de diamètre correspond respectivement à des masses de poudre de W de 1 500 g et 740 g, soit une hauteur de lit fixe de 11,4 et 9 cm respectivement). L'influence de certains paramètres sur les caractéristiques du dépôt et sur le comportement du procédé a été étudiée :

- **La température moyenne du lit au cours d'un dépôt** a varié, selon les essais, de 610 à 650°C. Des températures plus élevées auraient risqué d'endommager les réacteurs du LGC. Ainsi, avant de faire des essais à ces températures, des études thermiques des réacteurs ont été réalisées en amont, afin d'établir le lien entre les températures de consigne et les températures mesurées au sein du lit fluidisé. Cette étude est présentée en annexe D et montre qu'une température moyenne de 645°C peut être obtenue au sein du lit tout en respectant l'intégrité des réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre.
- **La vitesse de fluidisation** est exprimée par rapport à la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}). U_{mf} a été déterminée égale à 3 cm/s dans nos conditions, par l'étude de la fluidisation à température ambiante de la poudre de tungstène sous argon. La vitesse totale du gaz, selon les essais de dépôt, a varié de 4,7 à 6 U_{mf} . Un rapport de fluidisation proche de 5 assure un contact gaz-poudre approprié pour effectuer un dépôt CVD sur ces poudres [Rodriguez *et al.*, 2013]. L'inconvénient d'une hausse du rapport de fluidisation concerne le temps de séjour du gaz, qui est proportionnellement réduit.
- **La fraction volumique d'entrée du silane (SiH_4)**, qui selon les essais de dépôt, a varié de 0,5 à 5,2%.

La durée du dépôt, qui a varié de 60 à 180 min selon les essais, a été choisie pour assurer des épaisseurs de Si de l'ordre du micron, qui est la borne haute d'épaisseur visée pour revêtir l'U(Mo). D'autre part, une épaisseur importante facilite les caractérisations. Les temps de chauffe et de refroidissement du réacteur impliquent qu'un essai se déroule généralement sur une journée.

5.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Au cours de chaque essai de dépôt, après que la poudre de tungstène a été placée dans le réacteur, le débit d'argon sélectionné est fixé, permettant une mise en fluidisation de la poudre. Le réacteur est ensuite chauffé par le four jusqu'à obtenir la température moyenne désirée au sein du lit. Les températures sont mesurées par les six thermocouples placés dans le réacteur et sont enregistrées en temps réel par un système d'acquisition, ainsi que les mesures de pression différentielle, comme décrit au chapitre 3. Lorsque la température visée est atteinte, le silane est injecté dans le réacteur et le débit

d'argon est réduit en proportion pour maintenir un rapport de fluidisation constant. Dans ce même but, à l'arrêt du silane, le débit d'argon est augmenté à nouveau pour maintenir le rapport de fluidisation constant. Ce débit n'est arrêté que lorsque la température moyenne du lit est inférieure à 200°C. Une fois la poudre à température ambiante, le réacteur incluant le distributeur est démonté, puis la poudre est versée dans un bac pour être pesée et analysée.

Le taux de conversion du silane est calculé par le rapport de l'épaisseur réelle de la couche mesurée au MEB (ou de la masse déposée mesurée par pesée) sur l'épaisseur théorique de la couche (ou sur la masse de Si théorique) :

$$\tau = \frac{m_{Si \text{ déposée}}}{m_{Si \text{ théo}}} = \frac{E_{\text{mesurée}}}{E_{\text{théo}}} \quad \text{Eq. 23}$$

La masse de Si théorique correspond à la masse de silicium injecté dans le réacteur, calculée à partir du débit de silane et de la durée du dépôt. Grâce à l'équation 22 du chapitre 2, il est possible, à partir de cette masse, de déterminer l'épaisseur théorique ($E_{\text{théo}}$).

5.2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PROCÉDE DE DEPOT

Le tableau 18 détaille les conditions opératoires et les résultats obtenus pour les essais effectués à des températures moyennes de lit visées variant de 610 à 645°C, dans les conditions suivantes : le diamètre du réacteur est de 3,8 cm, la fraction volumique de silane est fixée à 2,6% et la vitesse du gaz fluidisant est fixée à 4,7 U_{mf} . Pour chaque essai, le dépôt s'effectue durant 120 min sur 1500 g de poudre de tungstène.

Tableau 18 : Températures moyennes du lit visées et résultats obtenus par pesée
($D = 3,8 \text{ cm}$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $m_0 = 1500 \text{ g}$, $t_d = 120 \text{ min}$)

Essai	Température moyenne visée du lit (°C)	Masse de Si déposée (g)	Vitesse de dépôt (g/min)	Epaisseur équivalente de Si déposée (µm)
W7bis	610	/	/	/
W8	625	14,3	0,12	0,87
W9	635	16,4	0,13	0,99
W10	645	14,2	0,12	0,87

Les températures moyennes réelles obtenues, avant, pendant et après dépôt, sont données en annexe E pour tous les essais réalisés à Toulouse. Elles correspondent à la moyenne des températures mesurées par les 5 TC présents dans le réacteur. Ces mesures nous indiquent que les températures moyennes mesurées dans le lit au cours du dépôt sont très proches, à une dizaine de degrés près, de celles qui ont été prévues.

La masse de silicium déposé lors de l'essai W7bis n'a pas pu être mesurée du fait d'un problème de balance. Pour les autres essais, elle reste proche de 15 g, quelle que soit la température moyenne visée, montrant que pour les conditions testées, le procédé est probablement limité par l'apport de silane et non par la cinétique du dépôt.

La vitesse de dépôt est égale à environ 0,12 g/min et correspond à des épaisseurs équivalentes de silicium déposé de l'ordre de 0,9 micron pour une durée de dépôt de 120 min, proche de la cible visée.

Pour tous ces dépôts, la masse de silicium déposée est supérieure à la masse de silicium envoyée (11 g). Ceci peut s'expliquer par le fait que le débit de silane est contrôlé par un rotamètre à flotteur dont la précision est limitée. Le taux de conversion du silane ne peut donc pas être calculé précisément.

Des exemples caractéristiques de profils thermique et de pression différentielle sont donnés en figures 59 et 60 pour un dépôt effectué à 645°C (W10).

La figure 59 montre l'évolution des températures mesurées par les six thermocouples (de TC1 à TC6). La température du thermocouple TC6, placé sous le fritté, reste inférieure à 200°C tout au long du dépôt, ce qui permet d'éviter toute décomposition précoce du silane. Le gradient de température au sein du lit avant injection du silane est d'environ 10°C (hors TC2 qui se trouve dans le franc bord), du fait de l'absence de calorifugeage de la boîte à vent pour la maintenir aussi froide que possible. L'injection du silane dans le réacteur perturbe les températures au milieu du lit, comme illustré plus en détails sur la figure 61.

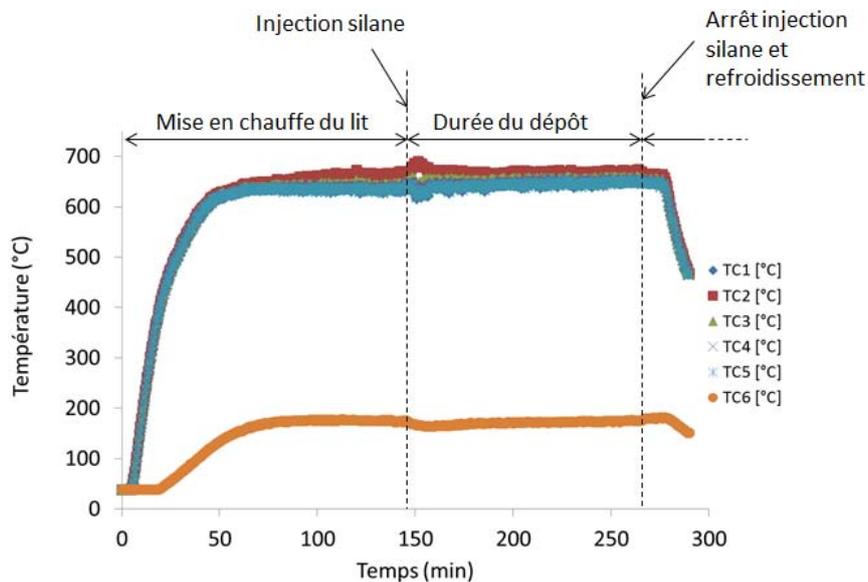


Figure 59 : Profil des températures pour l'essai W10.

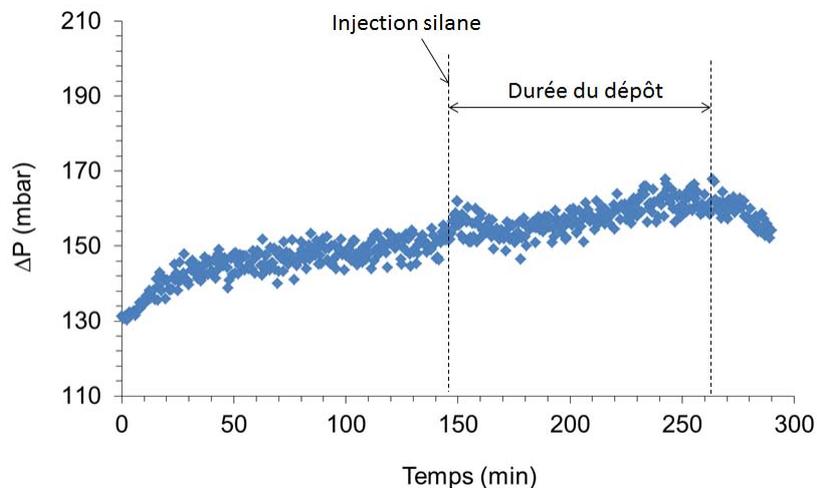


Figure 60 : Profil de perte de charge pour l'essai W10.

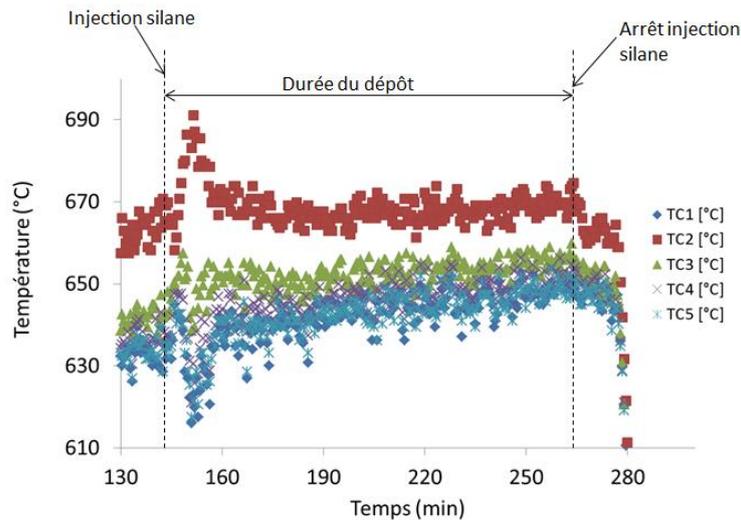


Figure 61 : Détail des profils de températures pour l'essai W10.

Lorsque le silane est injecté au sein du réacteur, un gradient thermique apparaît entre le bas et le haut du lit fluidisé, avec la présence de pics durant les 10 à 12 premières minutes. Les thermocouples initialement présents au sein du lit fixe (TC1, TC3, TC4 et TC5) enregistrent une chute de la température au sein du lit plus ou moins importante selon la position du thermocouple par rapport au distributeur (plus il est proche du fritté, plus la chute de température qu'il enregistre est importante). Le thermocouple le plus éloigné du distributeur (TC2 à 12 cm au-dessus du fritté) enregistre une augmentation de température. Ces perturbations ont aussi été observées par d'autres auteurs tels que Rohatgi *et al.* (1982), et Caussat *et al.*, (1995). Elles peuvent être expliquées par le fait que, lors des premières minutes de la décomposition endothermique du silane, ce dernier entraînerait la formation d'espèces chimiques très réactives à la surface des particules de tungstène, qui agiraient comme un liant puissant avec les surfaces des particules voisines. Cela aurait pour conséquence la formation d'agglomérats éphémères au sein du lit fluidisé. Ces agglomérats perturberaient ainsi la fluidisation de la poudre qui assure normalement l'isothermicité du lit. Cette défluidisation partielle pourrait entraîner une baisse de l'expansion du lit et ainsi expliquer la hausse de température mesurée par TC2, qui se retrouverait en vision directe des parois chaudes du réacteur. Le gradient thermique tend à diminuer au cours du dépôt, probablement parce que la réactivité de surface et le caractère agglomérant des poudres se stabilisent après une phase transitoire intense.

Si l'on compare ces résultats à ceux de la littérature obtenus pour des poudres du groupe B de Geldart [Caussat *et al.*, 1995], ce phénomène de gradient thermique est clairement exalté par l'utilisation de la poudre de tungstène. La très forte densité de la poudre et sa faible expansion favorisent certainement la formation des agglomérats éphémères précités.

En plus de ce phénomène de gradient thermique, l'apparition d'un pic de pression différentielle simultanément à celui de la température (cf. Figure 60) confirme l'hypothèse de la formation d'agglomérats éphémères dans le lit. Ces agglomérats obstruent partiellement le réacteur et conduisent à une hausse de pression. Ces phénomènes traduisent un risque de prise en masse du lit qui pourrait générer un dépôt non uniforme sur les particules, la formation d'agglomérats pérennes, voire un colmatage du réacteur. Les différents essais décrits ci-après ont permis de sélectionner les conditions opératoires permettant de réduire le risque de prise en masse tout en assurant un dépôt aux caractéristiques satisfaisantes.

La perte de charge théorique du lit est égale à 130 mbar, valeur effectivement mesurée à température ambiante. On observe (cf. Figure 60) que lors de la chauffe du réacteur, la perte de charge mesurée augmente et se stabilise à environ 148 mbar, probablement à cause de la chauffe et de la dilatation du fritté métallique qui devient moins poreux.

La figure 62 montre l'évolution des gradients thermiques au cours des dépôts réalisés à différentes températures. On appelle ici gradient thermique la différence entre les températures enregistrées par les thermocouples TC1 et TC3 placés à 1 et 7 cm au-dessus du distributeur au sein du lit fluidisé. La figure 63 montre l'évolution de la perte de charge du lit pour ces mêmes essais.

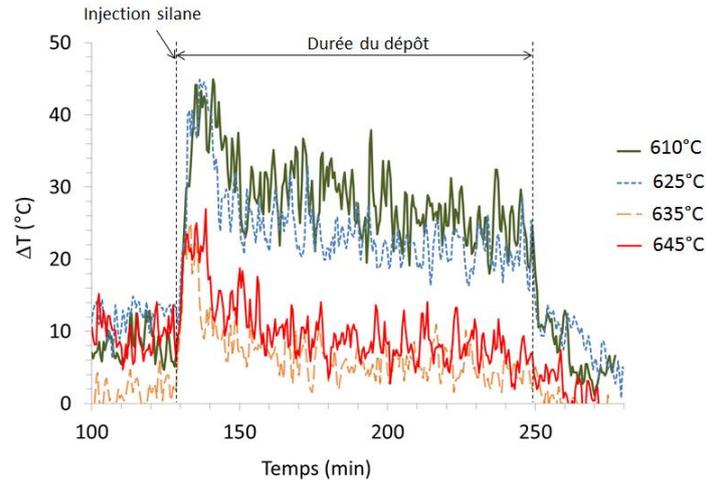


Figure 62 : Evolution du gradient thermique en fonction de la température moyenne visée du lit.

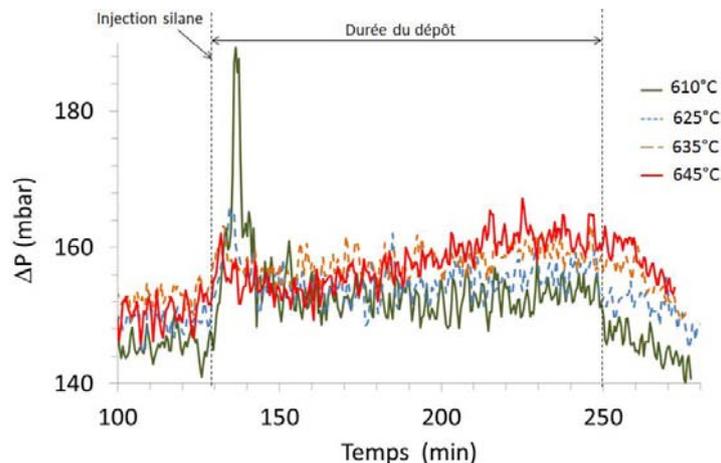


Figure 63 : Evolution de la perte de charge en fonction de la température moyenne visée du lit.

La température moyenne de dépôt a une influence nette sur le gradient thermique et sur le « pic » de pression différentielle. Avant injection du silane, pour tous les essais, il existe un faible gradient thermique au sein du lit fluidisé d'une dizaine de degrés, tandis que la pression différentielle est proche de 150 mbar.

Pour un dépôt effectué à relativement basse température, c'est-à-dire 610°C, l'injection du silane engendre un gradient thermique entre le bas et le haut du lit fluidisé d'environ 45°C et une surpression maximale d'environ 40 mbar, tandis que pour un dépôt effectué à relativement haute température,

c'est-à-dire 645°C, l'injection du silane génère un gradient thermique d'environ 20°C et une surpression maximale d'une dizaine de mbar maximum. Une faible température de dépôt (proche de 600°C plutôt que 650°C) engendre donc un risque de prise en masse plus élevé. Il est possible que les espèces chimiques à l'origine de la défluidisation partielle du lit soient moins présentes ou se stabilisent plus vite à 645°C qu'à 610°C.

La figure 64 montre la poudre de tungstène revêtue de silicium (en gris-bleu) récupérée après dépôt (la poudre de tungstène non revêtue a une couleur grise initialement). A l'ouverture du réacteur, ce dernier est plus ou moins encrassé par une poudre marron, sur les parois du réacteur au-dessus du lit, sur la tige des thermocouples, et sur une partie des tubes qui mènent le gaz à l'évent. Cette poudre marron est mélangée à la poudre de tungstène lors de la vidange du réacteur.

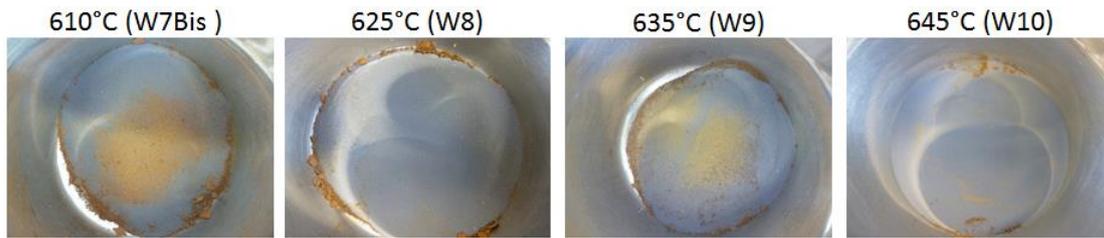


Figure 64 : Etat de la poudre après essais pour différentes températures de dépôt ($D = 3,8 \text{ cm}$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $m_0 = 1500 \text{ g (W)}$).

Cette poudre est constituée de fines, probablement de silicium hydrogéné, issues de la décomposition homogène du silane ou d'une décomposition imparfaite du silane dans des zones plus froides du réacteur. La quantité de fines, bien que difficile à récupérer et à peser, paraît d'autant plus élevée que la température du dépôt est faible. La présence de ces fines indique qu'une partie du silane ne s'est pas décomposée sur les particules de tungstène et que le taux de conversion du silane dans le lit n'est pas maximal. De plus, la présence de ces fines pourrait aussi s'expliquer par le mauvais contact gaz-poudre engendré par la défluidisation partielle du lit, d'autant plus forte que la température du lit est faible.

Des analyses granulométriques ont été menées après chaque essai afin d'éventuellement repérer des agglomérats, puisque l'un des risques liés au dépôt est la prise en masse partielle du lit. Les courbes de distribution granulométrique présentées en figure 65 montrent qu'il n'y a pas eu d'évolution sensible de la distribution en taille de la poudre avant/après dépôt.

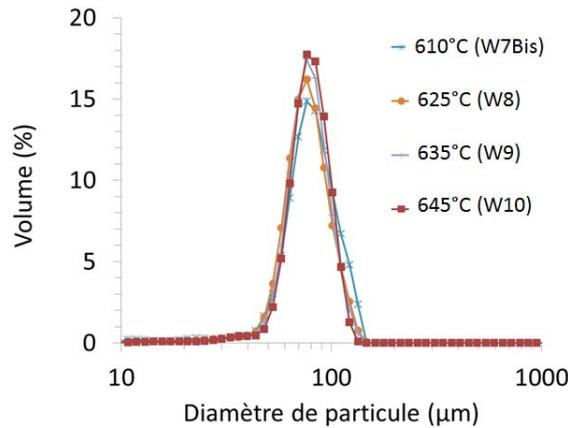


Figure 65 : Distribution granulométrique de la poudre après essais pour différentes températures de dépôt ($D = 3,8 \text{ cm}$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $m_0 = 1500 \text{ g (W)}$).

Pour analyser les caractéristiques du dépôt de Si (épaisseur, nature, morphologie, composition), certains échantillons ont été enrobés dans une matrice d'Al puis polis, et d'autres ont été en partie broyés, comme cela a été expliqué au chapitre 3. Les analyses du dépôt de silicium sur les particules de tungstène par MEB révèlent que le dépôt est composé de nodules de silicium comme le montre la figure 66a, ce qui serait en adéquation avec les observations faites par Cadoret *et al.*, (2007 – 2009) pour des dépôts réalisés entre 585 et 660°C et Bolivar *et al.*, (2006) pour des dépôts réalisés entre 520 et 580°C. Le dépôt pourrait être formé à la fois par décomposition hétérogène du silane à la surface des poudres et par capture de fines formées dans les bulles du lit, comme décrit au chapitre 2 (cf. Figure 35).

Nous n'avons pas observé d'influence de la température de dépôt sur la morphologie de surface des couches de Si.

Les images MEB réalisées sur les échantillons broyés et sur coupes polies permettent d'estimer l'épaisseur des couches de silicium (cf. Figure 66b et tableau 19). La couche est continue autour des particules et d'épaisseur plutôt uniforme.

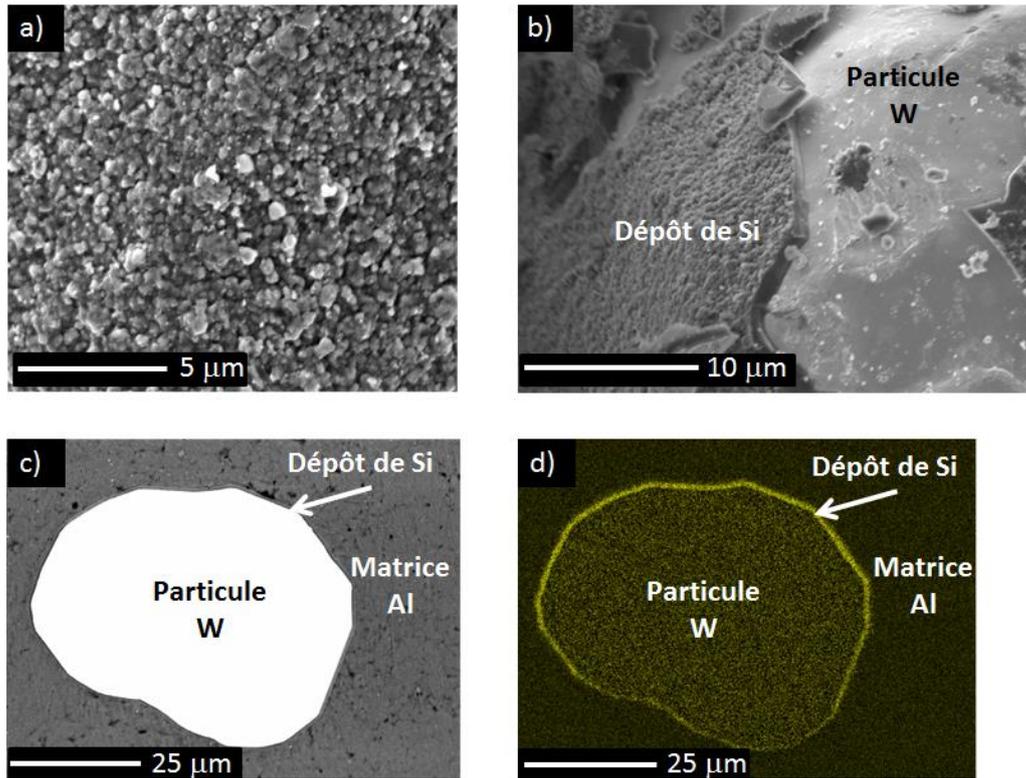


Figure 66 : Surface du dépôt de Si composé de nodules de silicium (a), dépôt de Si sur une particule de W broyée (b), épaisseur de la couche sur particule de W polie par MEB (c) et EDX (carte X du Si) (d) (échantillon W9).

Le tableau 19 détaille les épaisseurs moyennes de couche mesurées par MEB et la vitesse moyenne de dépôt qui en découle. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par pesée (cf. Tableau 18). A nouveau le taux de conversion en silane ne peut pas être calculé en raison de l'imprécision du rotamètre à flotteur.

Une vitesse de dépôt qui reste proche de 0,13 g/min pour des températures de dépôt variant de 610 à 645°C montre la bonne stabilité du procédé pour cette plage opératoire. Le risque de prise en masse (traduit par un gradient thermique et un pic de pression différentielle élevés) est clairement moins marqué lorsque le dépôt a lieu à 645°C. Cette température a donc été retenue pour les essais qui ont suivi.

Tableau 19 : Epaisseurs moyennes mesurées par MEB et vitesses de dépôt

Essai	Température moyenne visée du lit (°C)	Epaisseur moyenne mesurée au MEB (µm)	Vitesse moyenne de dépôt calculée (g/min)
W7 bis	610	1,03	0,14
W8	625	0,91	0,13
W9	635	0,94	0,13
W10	645	1,04	0,14

5.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE D'ENTREE DE SILANE SUR LE PROCEDURE DE DEPOT

Le tableau 20 détaille les conditions opératoires et les résultats de pesée du lit de tous les essais effectués à 645°C et pour lesquels la fraction molaire d'entrée en silane a varié de 0,5 à 5,2%, dans le réacteur de 3,8 cm de diamètre et pour une vitesse de gaz de 4,7 U_{mf} . Le rapport H_0/D de 3 qui d'après l'étude du chapitre 4, permet de meilleurs transferts thermiques, implique une masse initiale de poudre de W de 1500 g dans la colonne.

Tableau 20 : Conditions opératoires et résultats de pesée des essais à fraction molaire d'entrée de silane variable (645°C, $D=3,8$ cm, $U_g/U_{mf}=4,7$, $m_0=1500$ g)

Essai	Fraction molaire d'entrée en silane (y_{silane}) (%)	Durée du dépôt (min)	Masse de Si déposée (g)	Vitesse de dépôt (g/min)	Epaisseur équivalente de Si déposé (μm)
W14	0,5	120	/	/	/
W10	2,6	120	14,2	0,12	0,87
W12	4,0	60	8,1	0,14	0,50
W11	5,2	60	15,4	0,26	0,94

La balance n'a pas pu détecter de différence de masse avant/après dépôt pour l'essai W14. La vitesse de dépôt déduite de la pesée augmente avec la fraction molaire d'entrée en silane, confirmant que le procédé est limité par l'apport en silane. Les épaisseurs équivalentes de dépôt varient entre 0,50 et 0,94 microns, proches de la cible. Le taux de conversion en silane est de l'ordre de 93% pour l'essai W12 et ne peut pas être calculé pour les essais W10 et W11, car à nouveau la masse de silicium déposé est supérieure à celle injectée du fait de l'imprécision du rotamètre à flotteur du silane. Si l'on compare le taux de conversion de l'essai W12 avec ceux décrits dans la littérature pour des conditions similaires voire des fractions molaires d'entrée en silane supérieures [Cadoret *et al.*, 2009], on observe que l'utilisation de la poudre de W tend à réduire le taux de conversion en silane, probablement à cause d'un contact gaz-poudre moindre que dans le cas de poudres des groupes A et B de Geldart.

La figure 67 montre l'évolution du gradient thermique au cours des essais, pour les quatre fractions molaires d'entrée en silane étudiées. On rappelle que le gradient thermique est la différence entre les températures enregistrées par les thermocouples TC1 et TC3 placés à 1 et 7 cm au-dessus du distributeur au sein du lit fluidisé. Le gradient thermique n'excède pas 15°C avant injection du silane. Dès injection de silane, un pic de gradient apparaît pendant les 10 à 12 premières minutes, qui varie entre 25°C et 50°C, selon les essais. Ce pic augmente clairement avec la fraction molaire d'entrée en silane. Le gradient diminue ensuite progressivement au cours du dépôt, comme observé précédemment lors de l'étude de l'influence de la température moyenne du lit. Pour l'essai réalisé avec 0,5% de silane en entrée, il n'y a pas de gradient thermique, la quantité de silane injectée est donc trop faible pour perturber le lit.

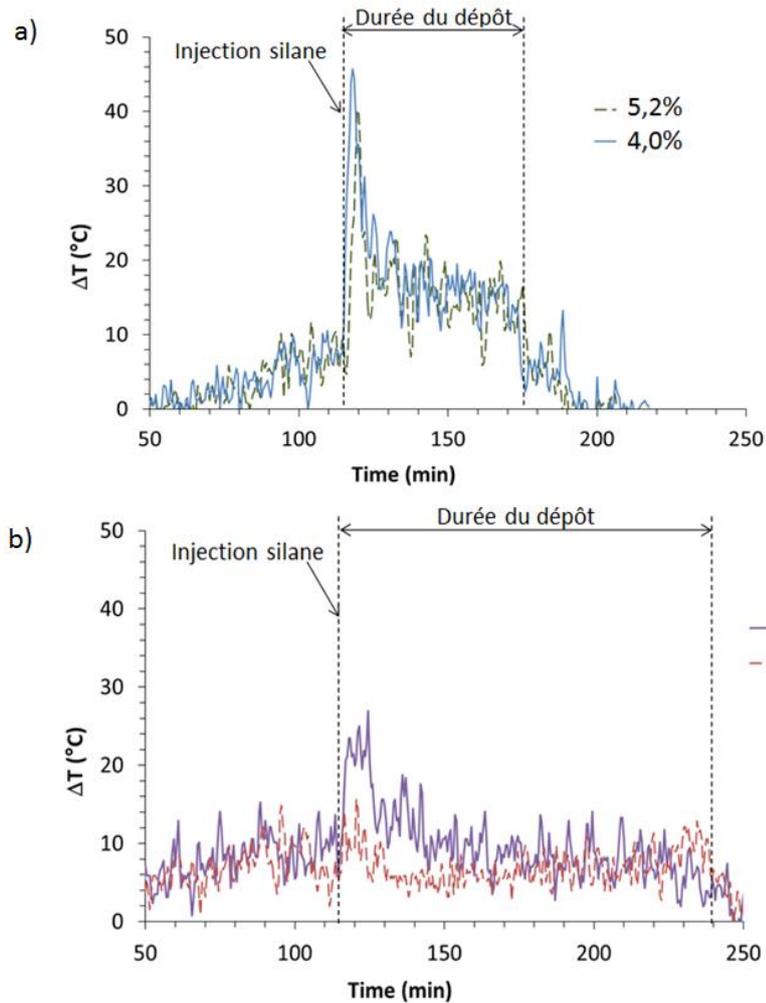


Figure 67 : Evolution du gradient thermique en fonction de y_{silane} qui est égal à 4 et 5,2 % pour le graphe (a) et égal à 0,5 et 2,6% pour le graphe (b) ($D = 3,8 \text{ cm}$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, 645°C , $m_0 = 1500 \text{ g}$).

Il paraît logique que l'augmentation de la fraction molaire d'entrée en silane accroisse la défluidisation partielle du lit due à la création d'agglomérats éphémères, puisque la quantité d'espèces chimiques pouvant agir comme liant inter-particules, dues à la présence de silane, est plus élevée.

Des observations similaires ont été faites par Ruvalcaba *et al.* (1999) et Tejero-Ezpelata *et al.* (2004) pour de faibles vitesses de gaz fluidisant ($U_g/U_{mf} = 2$ à 4) et pour des fractions volumiques de silane supérieures à 7%. Comme expliqué précédemment, la forte densité et la faible mobilité des particules de tungstène accentuent ce phénomène, si l'on compare à des poudres du groupe B de Geldart généralement traitées par ce type de procédé, et dont la densité est presque 6 fois plus faible que celle de la poudre de tungstène.

On a aussi observé pour ces essais un pic de pression différentielle simultané au pic de gradient thermique, d'autant plus intense que la fraction molaire du silane est élevée. Avant injection du silane, la pression différentielle est d'environ 140 mbar comme pour les essais précédents. Après injection, le pic de perte de charge tend à augmenter avec la fraction molaire de silane injecté.

Cette deuxième observation permet de confirmer qu'une augmentation de y_{silane} entraîne un risque de prise en masse accru. Une concentration plus importante du silane entraînerait une augmentation des forces d'interactions inter-particules au sein du lit. L'augmentation du nombre de liaisons réactives ou

insaturées par unité de surface de la poudre, due à la formation de Si, engendrerait des perturbations thermiques par le biais d'une défluidisation partielle du lit. Le risque de prise en masse paraît cependant négligeable pour 0,5% vol. de silane en entrée, résultat important en vue de transférer le procédé sur poudre U(Mo).

La figure 68 montre la poudre de tungstène revêtue de silicium récupérée après CVD. La poudre de tungstène, initialement grise, devient gris bleuté après les dépôts sauf pour l'essai à 0,5% de silane pour lequel elle est plus foncée. La quantité de fines formées et l'encrassement du réacteur augmentent avec la fraction molaire en silane. Ce résultat a déjà été observé par Filtvedt *et al.* (2012). Pour l'essai effectué avec $y_{\text{silane}} = 0,5\%$, l'échantillon ne contient visiblement aucune pollution, indiquant que tout le silane a été converti dans le lit, résultat à souligner là aussi en vue de transférer le procédé sur poudre U(Mo). Les analyses par granulométrie laser présentées en figure 69 montrent l'absence d'agglomérats au sein de la poudre après ces essais.

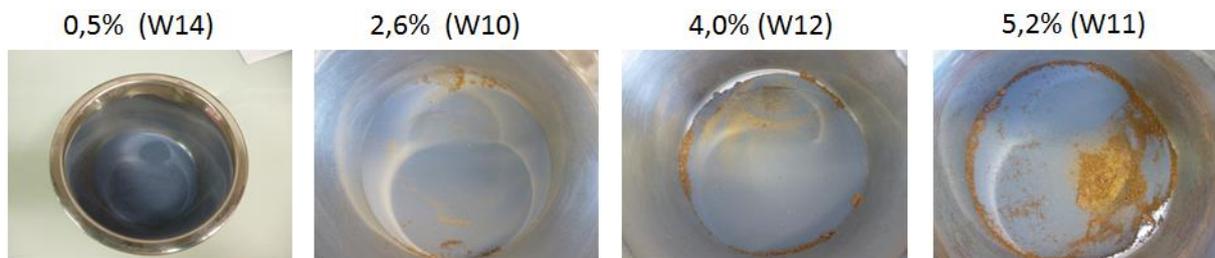


Figure 68 : Etat de la poudre après dépôt pour différents y_{silane} (645°C , $D = 3,8\text{ cm}$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $m_0 = 1500\text{ g}$).

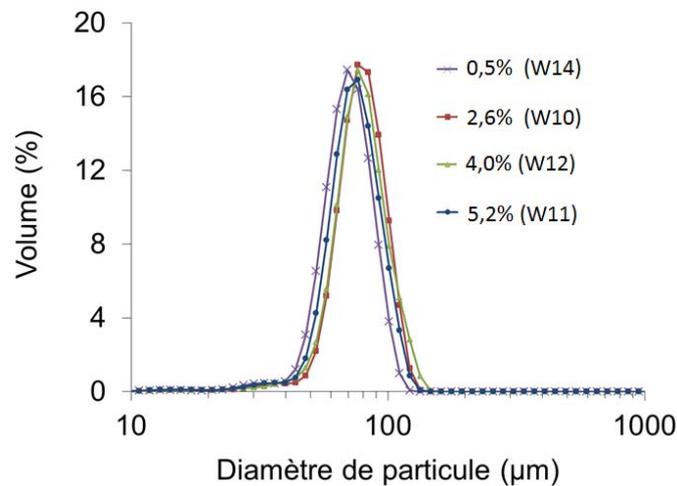


Figure 69 : Distribution granulométrique de la poudre après essais pour différents y_{silane} (645°C , $D = 3,8\text{ cm}$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $m_0 = 1500\text{ g}$).

Des analyses par MEB et EDX sur échantillons polis et broyés montrent que le silicium a recouvert toutes les particules de tungstène comme le montrent les figures 70 a, b, c. Avant dépôt, la surface des particules de tungstène est lisse, avec quelques nodules submicroniques (cf. Figure 70d). Après dépôt avec 0,5% de silane, la surface de la particule de tungstène est recouverte d'une couche de silicium dont les nodules semblent être plus lisses (cf. Figure 70e) que pour un essai réalisé avec 5,2% de silane (cf. Figure 70f), pour lequel la rugosité de surface est très marquée.

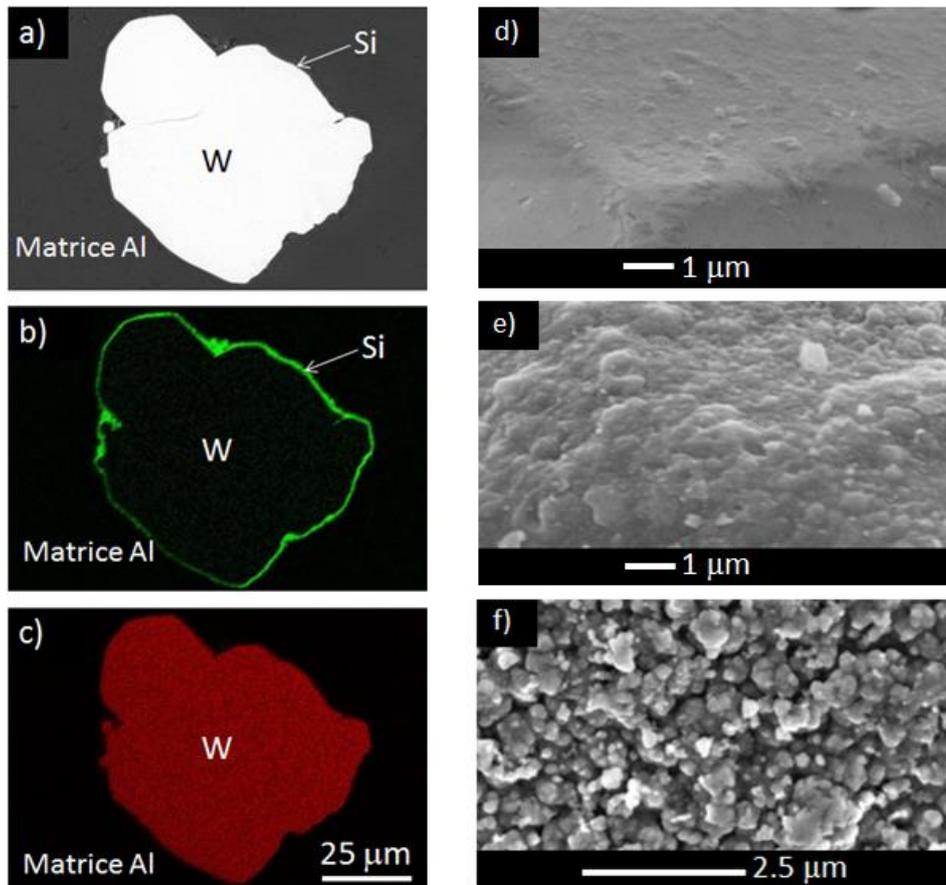


Figure 70 : Analyses EDX de la couche de Si sur une particule de tungstène de l'essai W11. (a) Image électronique ; (b), carte X du Si ; (c) carte X du W. Vues MEB de la surface des particules de tungstène avant dépôt (d) et après dépôt avec un y_{silane} de 0,5% (e) et 5,2% (f).

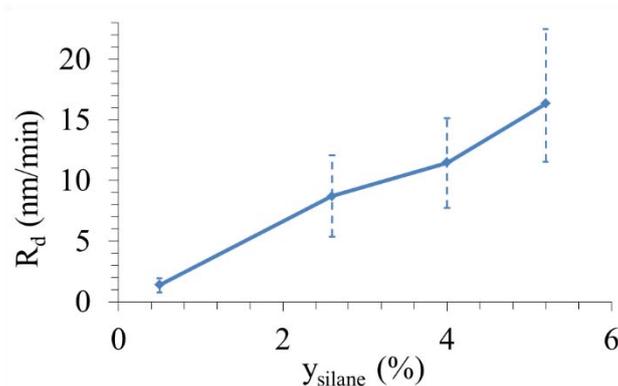
La rugosité de surface du dépôt et son caractère nodulaire paraissent donc augmenter avec la fraction molaire d'entrée en silane. Le dépôt n'est cependant pas poreux, comme nous le montrerons un peu plus loin. Si l'on transfère ces conditions de dépôt à l'U(Mo), on peut s'interroger à propos de l'impact de ce caractère fortement nodulaire sur la propriété barrière recherchée et sur sa durabilité dans le temps, une fois que la poudre sera mise en forme dans une matrice aluminium.

Pour les dépôts réalisés avec une fraction molaire supérieure à 0,5% en silane, l'aspect granuleux de la couche pourrait être expliqué par le fait que le mécanisme par capture de fines contribue davantage au dépôt. Cette hypothèse est en accord avec la présence accrue de fines à l'ouverture du réacteur. A 0,5% de silane, il est possible que la décomposition hétérogène du silane sur les particules de W soit la voie de dépôt principale, conduisant à un taux de conversion de 100%.

Les mesures par MEB confirment qu'une augmentation de la fraction volumique de silane a directement un impact sur l'épaisseur du dépôt obtenu, et donc, sur la vitesse du dépôt, comme le montrent le tableau 21 et la figure 71. Les valeurs obtenues sont assez proches et suivent la tendance de celles déduites de la pesée.

Tableau 21 : Epaisseurs moyennes mesurées au MEB et vitesses de dépôt

Nom de l'essai	Fraction volumique de silane (y_{silane}) (%)	Epaisseur moyenne mesurée au MEB (μm)	Vitesse de dépôt (g/min)
W14	0,5	0,17	0,02
W10	2,6	1,04	0,14
W12	4,0	0,68	0,19
W11	5,2	0,98	0,27

**Figure 71** : Vitesse de dépôt déduite des mesures par MEB en fonction de la fraction molaire de silane ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, 645°C , $m_0 = 1500\text{g}$)

La vitesse de dépôt augmente de façon quasi linéaire avec la fraction molaire de silane. Les barres d'erreur sont importantes au-delà de 0,5% de silane, car les dépôts présentent des « creux » et des « bosses » liés à la surface granuleuse de la couche. La vitesse de dépôt varie donc entre 1 et 16 nm/min à 645°C .

Une augmentation de la fraction molaire de silane peut donc permettre d'augmenter la productivité en termes de vitesse de dépôt. En contrepartie, elle accroît à la fois la formation de fines qui polluent la poudre, le caractère nodulaire du dépôt et le risque de prise en masse traduit par l'apparition de gradients thermiques et de pics de pression différentielle. Pour toutes ces raisons, l'intérêt de travailler avec 0,5% de silane en entrée est donc très fort. La suite de l'étude utilise cette fraction molaire de 0,5%.

5.4. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU DIAMÈTRE DU REACTEUR ET DE LA VITESSE DE GAZ SUR LE PROCÉDE DE DÉPÔT

Le tableau 22 détaille les conditions opératoires et les résultats des examens par MEB des essais effectués à 645°C et pour lesquels la fraction volumique de silane a été fixée à 0,5%, dans des colonnes de 3,8 et 3,0 cm de diamètre et pour des vitesses de gaz variant de 4,7 à 6 U_{mf} . Un rapport H_0/D de 3 a été imposé, impliquant des masses initiales de poudre W de 1500 et 740 g, dans les colonnes de 3,8 et 3,0 cm de diamètre respectivement.

Tableau 22 : Conditions opératoires et résultats issus des analyses MEB (645°C , $y_{\text{silane}} = 0,5\%$).

Essai	Diamètre de réacteur \varnothing (cm)	Durée du dépôt (min)	Rapport de fluidisation (U_g/U_{mf})	Masse de poudre W initiale (mg) (g)	Epaisseur moyenne mesurée au MEB (μm)	Vitesse moyenne de dépôt à partir de l'épaisseur MEB (g/min)	Vitesse moyenne de dépôt à partir de l'épaisseur MEB (nm/min)
W14	3,8	120	4,7	1500	0,17	0,02	1,4
W15	3,0	180	4,7	740	0,36	0,02	2,0
W16	3,0	180	6	740	0,38	0,02	2,1
W17	3,8	180	6	1500	0,30	0,03	1,7

La pesée du lit après dépôt n'a pas permis d'obtenir de résultat fiable, étant donné que les masses de silicium théoriques étaient plus faibles que précédemment, de l'ordre de 2 g pour les essais W14 à W16 et de 4 g pour W17, du fait de la faible fraction molaire d'entrée en silane et malgré l'augmentation de la durée de dépôt pour les essais W15 à W17.

La figure 72 montre l'évolution des gradients thermiques au sein du lit pour ces expériences.

Une augmentation de la vitesse du gaz fluidisant permet un meilleur brassage des particules et par conséquent de meilleurs transferts thermiques et de matière. Cependant, cette augmentation de vitesse réduit le temps de séjour du gaz dans le lit et pourrait conduire à la formation de davantage de bulles ou à des bulles plus grosses, ce qui pourrait générer une baisse du taux de conversion du silane et la formation d'une quantité accrue de fines.

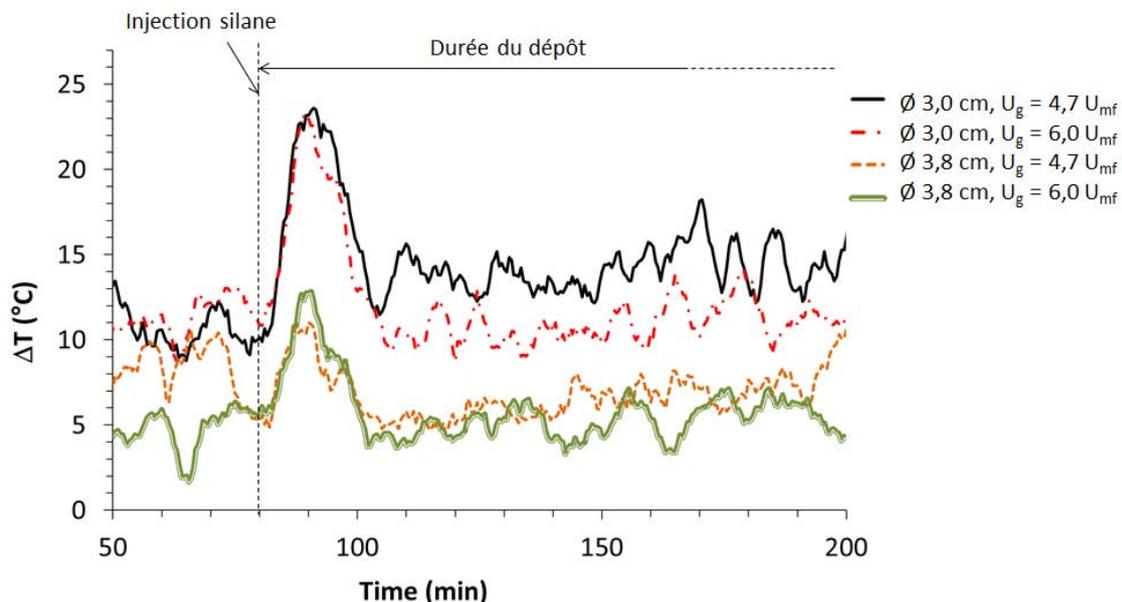


Figure 72 : Evolution du gradient thermique au sein du lit fluidisé pour des diamètres de réacteur et des vitesses de gaz différents ($y_{\text{silane}} = 0,5\%$, 645°C).

Sur les courbes, il apparaît qu'en augmentant la vitesse du gaz fluidisant de 4,7 à 6 U_{mf} , en particulier pour le diamètre de 3 cm, le gradient thermique peut être réduit de quelques degrés durant le dépôt, probablement car le contact particules-parois chauffées du réacteur est meilleur. En raisonnant par extrapolation approximative, si l'on souhaite réduire de 10°C le gradient, l'augmentation de la vitesse

du gaz devrait être environ deux fois plus importante (soit environ $9 U_{mf}$) pour avoir un réel impact sur la thermique du lit fluidisé. Ceci ne paraît cependant pas raisonnable, étant donné le coût des gaz et l'impact possible sur la conversion du silane et la formation de fines.

Une réduction du diamètre de réacteur de 3,8 à 3,0 cm (quelle que soit la vitesse de gaz fluidisant) engendre une augmentation du gradient thermique d'environ 10°C durant les dépôts. Cela signifie donc qu'il y a un risque de prise en masse plus élevée dans le réacteur de 3 cm de diamètre. Ce résultat confirme les conclusions réalisées au chapitre 4, montrant l'augmentation des effets de bord pour les petits diamètres de colonne, avec des phénomènes de friction particules/parois qui diminuent le contact gaz/poudre dans le lit.

La pression différentielle est restée stable pour tous ces essais, grâce à la faible fraction molaire de silane (0,5%) utilisée. Une très faible quantité de fines a été observée pour les essais W15 et W16 dans le réacteur de 3 cm de diamètre, tandis qu'elles semblaient être absentes pour les essais W14 et W17 réalisés dans le réacteur de 3,8 cm de diamètre. Ce résultat confirme que le contact gaz-poudre est de moindre qualité dans le réacteur de 3 cm en comparaison avec celui de 3,8 cm.

Concernant les caractéristiques des dépôts, il ne semble pas que la vitesse de gaz fluidisant et/ou le diamètre du réacteur influent sur la morphologie, l'agencement ou l'épaisseur du dépôt. L'influence, si elle existait, serait d'ailleurs plutôt indirecte : une diminution de la taille du réacteur pourrait exalter les effets de bord et donc éventuellement générer des dépôts non uniformes sur le lot de poudre et/ou sur chaque particule. Mais les analyses au MEB fournissent des résultats proches de ceux observés pour l'essai W14 à 0,5% de silane et ne montrent aucune influence : le dépôt est uniforme sur toutes les particules de tungstène et assez lisse.

Les vitesses de dépôt déduites des épaisseurs moyennes mesurées par MEB (cf. Tableau 22) indiquent que dans le réacteur de 3,8 cm, la vitesse de dépôt augmente avec le rapport de fluidisation. Il est donc probable que le contact gaz-poudre soit amélioré par une augmentation du rapport de fluidisation, sans accroître le by-pass du gaz dans les bulles. Cette tendance est moins nette dans le réacteur de 3 cm, probablement à cause des effets de bord.

Pour les deux essais effectués à $4,7 U_{mf}$, le diamètre de réacteur n'influe pas sur la vitesse de dépôt. Par contre à $6 U_{mf}$, la vitesse de dépôt est 1,5 fois plus élevée dans le réacteur de 3,8 cm que dans celui de 3 cm. L'effet bénéfique d'une augmentation de la vitesse de fluidisation dans le réacteur de 3,8 cm est donc confirmé.

Ces vitesses sont logiquement proches de celles de l'essai W14 avec 0,5% de silane. Le taux de conversion en silane n'a à nouveau pas pu être calculé à partir de ces mesures. Les épaisseurs déposées sont inférieures à la cible que nous nous étions fixée pour l'étude expérimentale, soit $1 \mu\text{m}$. Si l'on considère l'essai W16, le temps de dépôt devrait être augmenté jusqu'à environ 8 h pour atteindre l'épaisseur cible.

Les résultats des analyses par granulométrie laser indiquent l'absence d'agglomération. Des examens au MEB et EDX et les courbes granulométriques sont données en annexe F.

5.5. COMPOSITION, CRISTALLINITE, DURETE ET ADHERENCE DU DEPOT DE SI OBTENU SUR LES PARTICULES DE TUNGSTENE

Des analyses par DRX ont pu être réalisées seulement sur les dépôts présentant des épaisseurs élevées (entre 300 nm et 1 μm). En dessous, les résultats sont difficilement exploitables, la couche de Si étant trop faible pour être identifiée par les détecteurs. La figure 73 montre un diffractogramme DRX de la couche de Si obtenu avec un angle d'incidence rasante de 2° (épaisseur du dépôt environ 1 μm).

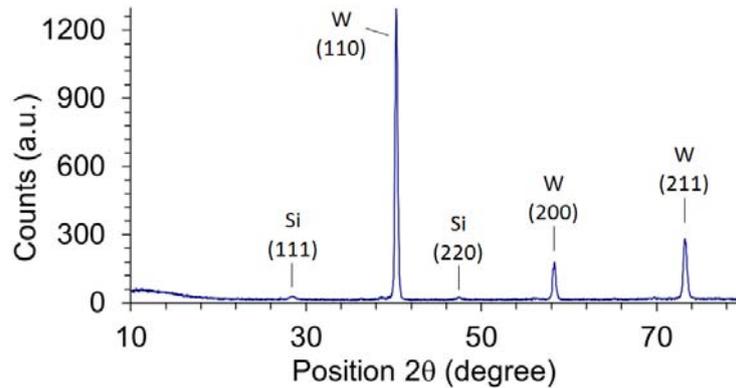


Figure 73 : Analyse DRX du dépôt de Si pour l'essai W10 (645°C , $D = 3,8 \text{ cm}$, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$)

Le tungstène est représenté par les trois pics à $40,3^\circ$, $58,2^\circ$ et $73,2^\circ$ correspondant aux plans $\{110\}$, $\{200\}$ et $\{211\}$ respectivement. Le diffractogramme confirme aussi la présence du silicium qui est majoritairement cristallisé selon les plans $\{111\}$ à $28,4^\circ$ et $\{220\}$ à $47,3^\circ$. Dans la littérature, certains auteurs comme Gao *et al.* (2012) et Schicho *et al.* (2012) observent, dans le cas du silicium, un dernier pic à $56,1^\circ$ correspondant au plan $\{311\}$ qui ne semble pas visible dans notre cas. Le large pic au début du diffractomètre pourrait correspondre au support en plastique amorphe de la poudre utilisée lors des caractérisations. Dans la littérature, certains auteurs comme Li Y. *et al.* (2013) et Qi *et al.* (2012) trouvent un large pic à 23° témoignant de la présence d'une phase amorphe de silicium oxydée qu'il est difficile d'identifier dans notre cas.

Il y a très peu d'informations sur les propriétés cristallographiques attendues pour la couche de silicium afin que celle-ci permette d'inhiber ou de modifier la CI entre les particules U(Mo) et la matrice Al. En effet, la CI développe un caractère complètement amorphe dans le cas des combustibles irradiés à une température inférieure à 200°C (Allenou, 2011). Cependant, à plus haute température, cette CI pourrait se cristalliser. Il est ainsi assez difficile de statuer sur l'efficacité que pourrait avoir le caractère amorphe, ou en l'occurrence ici, le caractère majoritairement cristallin, de la couche de Si sur cette CI. Il semblerait que la nature même de la couche importe davantage.

Des analyses au MET dans des conditions de très haute résolution ont été effectuées sur une lame mince FIB dans l'échantillon comportant la plus grande épaisseur de couche de Si (essai W10, épaisseur du dépôt environ 1 μm). Une section transverse de la couche est révélée, et il est clairement montré la présence de plans cristallographiques disposés dans des domaines (nano-grains) de plusieurs dizaines de nanomètres, confirmant les résultats de DRX sur la cristallinité du dépôt (cf. Figure 74a).

L'absence de porosité du dépôt à l'échelle nanométrique est également démontrée.

La figure 74b a été prise en mode STEM et révèle des « veines » sombres, qui remontent perpendiculairement à l'interface W/Si jusqu'à environ la moitié de l'épaisseur de la couche. Des analyses EDX pointées sur ces « veines » (cf. Figure 74c), montrent qu'elles sont riches en tungstène et qu'elles ne contiennent pas d'oxygène. Ce résultat indiquerait que le tungstène diffuse au travers de la couche de Si durant le procédé de dépôt. Des profils EDX réalisés à l'interface W/Si montrent la présence d'une couche riche en oxygène d'une épaisseur d'environ 20 nm. Cela signifie que la poudre était oxydée au préalable. Cependant, il est impossible d'affirmer s'il s'agit d'un oxyde de tungstène, de silicium, ou d'un mélange des deux.

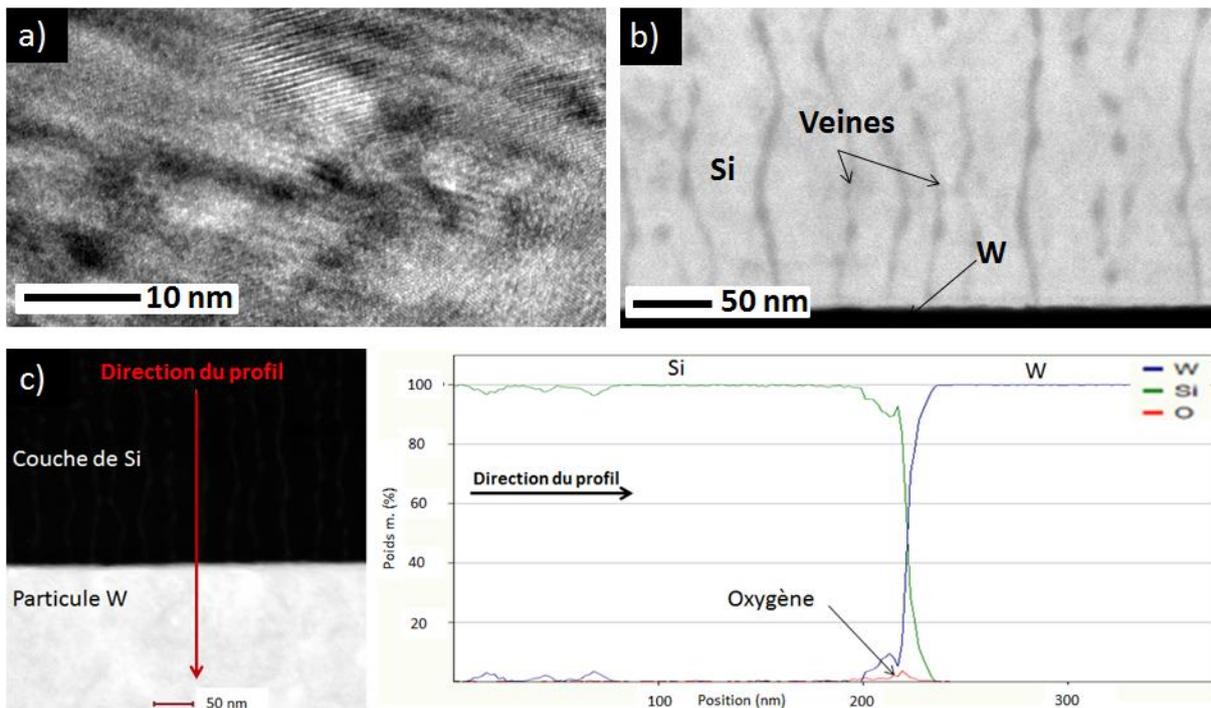


Figure 74 : Micrographies MET de la couche de Si obtenue à 645°C ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, 645°C, $y_{silane} = 2,6\%$). (a) Image MET en haute résolution, (b) image STEM. (c) Analyse EDX des « veines ». (d) Analyse EDX à l'interface W/Si.

Il n'y a pas de couche intermédiaire visible à l'interface substrat/couche dans les échantillons. La présence de certains siliciures est mentionnée dans les travaux de Yoon *et al.* (2006) et Lee *et al.* (2004), résultant de l'interaction entre le tungstène et le Si à l'interface, avec la formation de WSi_2 et W_5Si_3 . Cependant leurs études ont été réalisées à de plus hautes températures, aux alentours de 1300°C.

A l'interface substrat/couche, quelques impuretés comprenant de l'Al, de l'O, du Fe, du Cr et du Ca et quelques porosités sont parfois retrouvées. La présence de ces éléments pourrait être expliquée par la présence d'impuretés déjà existantes sur la poudre initiale ainsi que sur les parois du réacteur.

Afin de qualifier la dureté de la couche de Si, de premiers essais de nanoindentation ont été réalisés à l'INSA de Rennes sur des compacts W+Al polis. Ces mesures ont été réalisées sans succès, à cause de la trop fine épaisseur de la couche et du manque de planéité dû au polissage. Des tests en ultrananoindentation avec un indenteur Berkovitch ont ensuite été réalisés sur ce même échantillon par la société Anton Paar. Ils ont permis d'estimer, sur la base d'une moyenne d'environ 9 mesures, la dureté de la couche H_{IT} à 12,9 GPa correspondant à une dureté équivalente Vickers de 1200 HV, et le module de Young, ou module d'élasticité, E_{IT} , à 223,7 GPa. D'après ces résultats, le Si aurait une

dureté très importante. Ces résultats sont tout de même à prendre avec précaution, il est en effet possible que l'ultrananoindenteur surestime les propriétés mécaniques du matériau.

Des essais d'ultra-nanoindentation ont été refaits au LCU sur un échantillon de la même poudre préparé au crosspolisher. Pour le dépôt W7bis ($D = 3,8\text{cm}$, 610°C , $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $U_g/U_{\text{mf}} = 4,7$), le module réduit E_r , grandeur proche du module d'Young, est égal à 127 GPa et la dureté égale 19,9 GPa. Pour le dépôt W10 ayant été réalisé à 645°C ($D = 3,8\text{cm}$, $y_{\text{silane}} = 2,6\%$, $U_g/U_{\text{mf}} = 4,7$), le module réduit E_r est égal à 174 GPa et la dureté égale à 21 GPa. Il est à noter que ces résultats sont assez dépendants du positionnement de la pointe de l'indenteur par rapport à l'interface, et que ce type d'échantillon préparé au crosspolisher, présentant une meilleure planéité de surface qu'un compact, dispose tout de même de certaines irrégularités.

Dans la littérature, les données concernant la dureté de dépôts Si sont très dispersées, sa pureté impacte d'ailleurs fortement ses propriétés mécaniques. Ueda *et al.* (2002) trouvent par exemple que la dureté du Si augmente significativement lorsqu'il est dopé par implantation en N ou en C. Certains auteurs comme Rao *et al.* (2007), mentionnent aussi une transformation de phase du Si, sous la pression de l'indenteur, dépendant bien sûr de la charge appliquée, de l'état cristallin initial, etc..., ce qui peut compliquer l'analyse des résultats. Les valeurs du module d'Young mesurées au LCU sont assez proches de celles mesurées par Chang *et al.* (2009), et Bursikova *et al.* (2006). Des essais d'indentation ont également été réalisés à l'interface particule/dépôt. Ils ont permis de montrer que même avec un déplacement important de l'indenteur, on ne délamine pas franchement le dépôt et que les fissures se propagent aussi dans le dépôt lui-même et pas seulement à l'interface (cf. Figure 75). Cela indiquerait plutôt une bonne adhérence du dépôt.

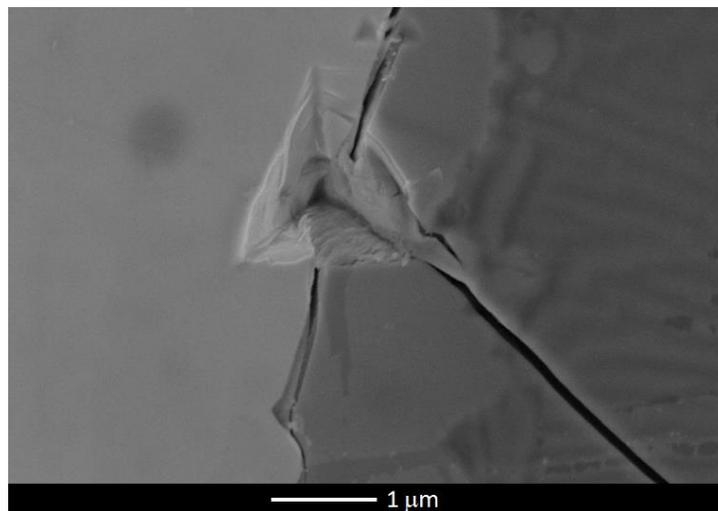


Figure 75 : Empreinte de nano-indentation obtenue sur l'échantillon W10 à l'interface particule/dépôt.

5.6. CONCLUSION INTERMEDIAIRE

Cette première partie montre qu'un certain nombre de paramètres a été étudié pour déposer du Si sur poudre de tungstène, dans les réacteurs de CVD en lit fluidisé du LGC de Toulouse. Ces résultats montrent qu'un dépôt uniforme est possible dans les réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre, avec des masses de poudre de 1500 et 740 g respectivement. La quantité de poudre traitée peut donc être réduite, ce qui est positif si l'on souhaite transférer ce procédé au revêtement de l'U(Mo), pour lequel il faut pouvoir mettre en œuvre des batchs de taille modulable, notamment de masse réduite.

La température de dépôt et la fraction molaire d'entrée en silane, dans les gammes étudiées ici, ont une influence importante sur le comportement du procédé et sur les caractéristiques du dépôt, contrairement à la vitesse du gaz et au diamètre du réacteur qui influent assez peu en comparaison. Une température de dépôt basse (610°C) et une fraction molaire de silane élevée (5,2%) augmentent le risque de prise en masse du dépôt, que l'on identifie grâce au comportement des températures et de la pression différentielle du lit au cours du dépôt.

Selon les conditions, l'épaisseur du dépôt de Si réalisé varie entre 100 nm et 1 µm, ce qui correspond à la gamme d'épaisseur visée pour l'U(Mo). Cette épaisseur dépend directement de la fraction molaire de silane injecté et de la durée de dépôt. Les particules de tungstène sont toutes revêtues. La couche est relativement uniforme, non poreuse et continue et elle est composée de Si pur, sans présence de couche de siliciures intermédiaires à l'interface, mais comprenant tout de même quelques impuretés ainsi qu'un film d'oxyde interfacial.

Ces résultats sont donc très encourageants quant à la faisabilité d'un dépôt de Si sur poudre U(Mo), notamment si l'on considère les caractéristiques du tungstène *a priori* plus pénalisantes que celles de l'U(Mo) (plus forte densité, particules moins sphériques, ...) pour le procédé de CVD en lit fluidisé.

Afin de réaliser des dépôts de Si sur le combustible U(Mo), nous avons dû équiper le réacteur GAIA d'une ligne silane et des dispositifs de sécurité associés. La fraction molaire d'entrée en silane a été fixée à 0,5% pour des raisons de sécurité et aussi au regard des résultats obtenus à Toulouse (procédé plus stable, formation de moins de fines, dépôt moins rugueux). Le réacteur GAIA est un dispositif plus lourd à mettre en œuvre et plus complexe que les réacteurs CVD de Toulouse. Afin de s'assurer de la bonne marche de l'installation et d'appréhender le comportement du réacteur, les essais de dépôt de Si à partir de silane ont débuté sur la poudre de tungstène.

Partie B : Dépôt de Si sur poudres denses dans le réacteur GAIA

6.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le réacteur GAIA peut être équipé de creusets (contenant le lit fluidisé) de différents diamètres. Dans un premier temps, des études de fluidisation, des essais thermiques et des essais de dépôts ont été effectués dans un creuset de 4 cm de diamètre (référence initiale pour les études de dépôt à Toulouse) avant de passer à un creuset de 3 cm de diamètre (le plus petit diamètre pour lequel un bon comportement en fluidisation et dépôt a pu être démontré).

Un rapport H_0/D de 3 a été utilisé pour tous les essais. Ceci correspond à une masse de poudre de tungstène fixée à 1395 g dans un creuset de 4 cm de diamètre, contre 1500 g à Toulouse pour un diamètre de 3,8 cm. Cette différence de masse provient simplement d'un arrondi de la densité apparente non tassée du tungstène, prise égale à 10 dans le cas des calculs de masse de Toulouse, tandis qu'elle a été affinée au LCU à 9,3 à l'aide de mesures expérimentales. On peut néanmoins considérer que dans les deux cas, les rapports H_0/D sont proches de 3 quelle que soit la densité prise comme référence.

Dans le cas du creuset de 3 cm de diamètre, la masse de poudre de tungstène a été fixée à 589 g (contre 741 g utilisé à Toulouse). Pour la poudre d'U(Mo), d'une densité apparente non tassée de 10,5, la masse a été estimée à 668 g pour ce même diamètre de réacteur afin d'obtenir un rapport H_0/D de 3.

Avant chaque essai de dépôt, dans les creusets de 4 puis 3 cm de diamètre, des essais de fluidisation de la poudre de tungstène ont été effectués à température ambiante, en vue de déterminer le palier des pertes de charge et la valeur de la vitesse au minimum de fluidisation (U_{mf}) par la méthode de Davidson et Harrison. Ces valeurs ont ensuite été comparées avec celles obtenues dans les réacteurs de Toulouse, pour notamment permettre de fixer les rapports U_g/U_{mf} . Ces vitesses peuvent avoir une influence sur l'épaisseur du dépôt, comme montré dans la partie A.

Des essais thermiques ont ensuite été effectués à différentes températures, entre 550 et 670°C, dans ces creusets de 4 et 3 cm de diamètre, avec la poudre de tungstène, en vue d'appréhender le comportement du réacteur. Cela a notamment été nécessaire pour révéler que la conception du four GAIA pouvait être problématique, de par l'emplacement du distributeur (fritté). Ce dernier est en effet surchauffé en comparaison des distributeurs utilisés dans les réacteurs CVD de Toulouse. Les problèmes engendrés seront décrits plus loin dans ce chapitre.

Enfin, des essais de dépôt de Si sur poudre de tungstène ont été réalisés dans les creusets de 4 puis 3 cm de diamètre, en vue de préparer les essais de dépôt sur la poudre d'U(Mo). L'emplacement du fritté dans le réacteur GAIA a été un facteur limitant dans la définition des paramètres opératoires. Ces essais avec la poudre de tungstène ont permis d'asseoir tous les paramètres pour les essais de démonstration consistant à faire un dépôt de Si sur les particules de combustible U(Mo).

Le comportement de fluidisation de la poudre U(Mo) a été évalué dans le creuset de 3 cm de diamètre, qui est le diamètre retenu pour les dépôts sur U(Mo). Ce diamètre permet de minimiser la quantité de matière mise en œuvre. Cette étude a révélé une meilleure qualité de fluidisation de la poudre U(Mo) comparée à la poudre de tungstène. Aucun essai thermique n'a été réalisé avec le combustible, dans le but de ne pas déstabiliser le matériau. Des essais de dépôt de Si ont donc directement été menés dans le creuset de 3 cm de diamètre.

6.2. ETUDE DE LA FLUIDISATION DE LA POUDRE DE TUNGSTENE DANS LE REACTEUR GAIA

Des cycles de fluidisation ont été effectués à température ambiante avec de l'argon en utilisant la « ligne sublimateur » dans les creusets de 4 et 3 cm de diamètre avec 1395 et 589 g de poudre de tungstène respectivement. Des courbes représentatives de ces cycles sont présentées en figure 76. La perte de charge théorique est respectivement égale à 109 mbar et 82 mbar dans ces creusets. Elle correspond aux paliers de perte de charge horizontaux mesurés.

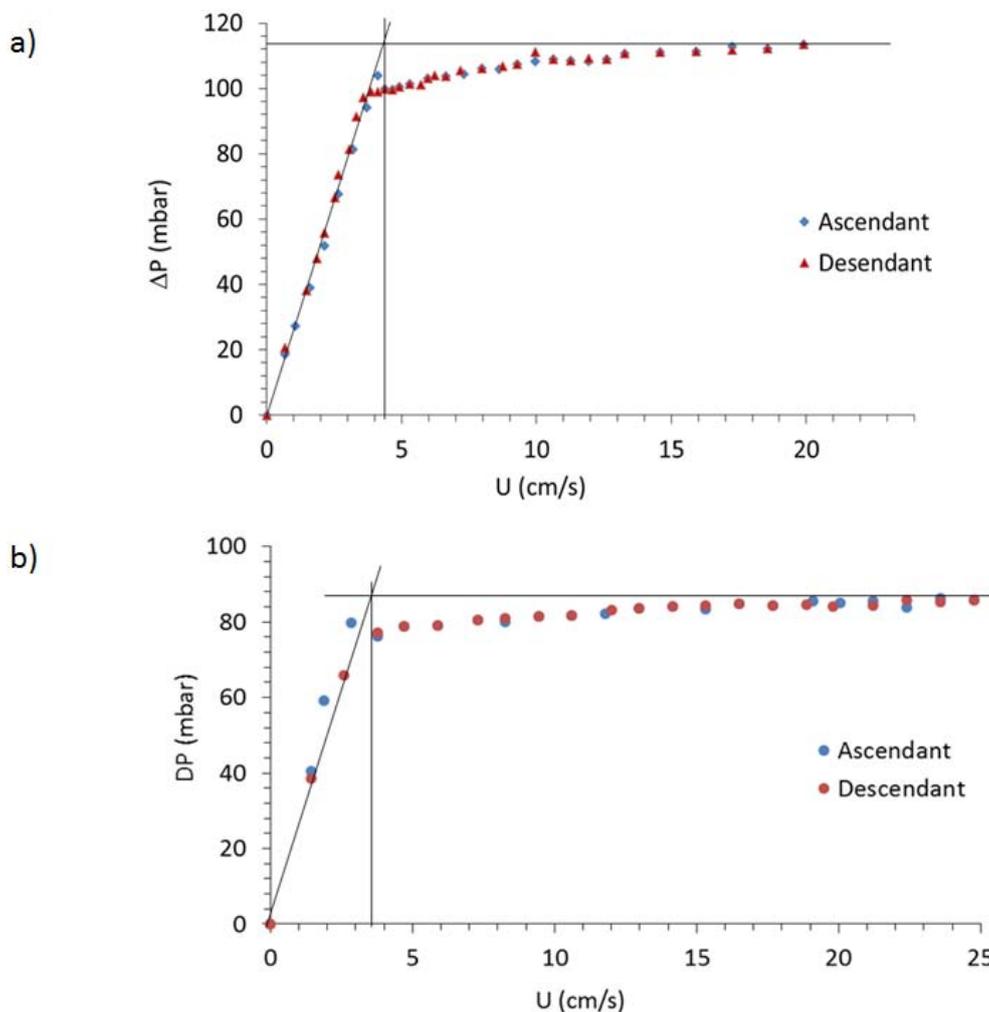


Figure 76 : Cycles de fluidisation et défluidisation de la poudre de tungstène dans le creuset de 4 cm de diamètre (a) et dans celui de 3 cm de diamètre (b).

La vitesse minimale de fluidisation a été déterminée graphiquement par la méthode de Davidson et Harrison. En tenant compte des incertitudes de mesure dues à la dispersion expérimentale, celles liées à la dispersion des points engendrées par la méthode graphique de Davidson et Harrison, et celles liées aux pertes de charge et au débitmètre, U_{mf} a été estimée :

- à 4,4 cm/s dans le creuset de 4 cm de diamètre,
- à 3,8 cm/s dans le creuset de 3 cm de diamètre.

En comparaison, U_{mf} était proche de 3 cm/s dans les réacteurs CVD de Toulouse de 3 et 3,8 cm de diamètre. Avant d'utiliser le réacteur GAIA pour notre campagne d'essais, des tests d'étanchéité ont révélé des fuites de gaz de certaines pièces internes du four. Certaines de ces fuites ont pu être corrigées, mais un doute subsiste notamment quant à l'étanchéité du montage de la pièce en H sur l'enceinte en inox, ainsi qu'au niveau de la cale du fritté. Même si des rondelles en graphite ont été insérées à l'interface pièce en H/bride, il est difficile d'être certain de l'étanchéité au niveau de cette jonction. Dans le cas de la cale fritté, il est possible que cette dernière ne joue pas complètement son rôle de « joint étanche » en raison de l'assemblage des pièces en graphite à ce niveau. Il est donc possible que le débit de gaz ne passe pas totalement au travers du lit de particules, et qu'une partie de ce débit soit perdu, passant dans la double enveloppe du four ou entre les cales et le creuset, sans traverser le fritté. Proportionnellement, il faut de ce fait un débit plus élevé et par conséquent une vitesse de gaz plus importante pour obtenir la fluidisation de la poudre, d'où le décalage d' U_{mf} dans le réacteur GAIA. Ceci a été pris en compte pour la définition des débits utilisés sur GAIA.

D'autre part l'étude de fluidisation a révélé des points « sensibles » du réacteur GAIA, qui doivent être vérifiés avant tout essai, pour que la qualité de fluidisation soit optimale :

- les frittés commandés pour nos essais sont les mêmes que ceux qui ont été utilisés pour les réacteurs de Toulouse. Cependant, il semble que l'usinage de ces frittés, pour un même lot commandé peut entraîner des différences de diamètre d'un ½ millimètre maximum d'un fritté à un autre. Cela entraîne un « jeu » qu'il est primordial de contrôler avant dépôt. Le gaz peut effectivement s'échapper sur les pourtours du fritté si cet espace entre le fritté et la pièce en graphite est trop grand.
- de la même façon, les cales en graphite censées assurer l'étanchéité au niveau du fritté doivent être correctement alignées pour assurer leur rôle, mais aussi pour ne pas perturber la fluidisation. Différentes combinaisons de cales et de rondelles ont été testées pour un meilleur résultat.

Les résultats d' U_{mf} obtenus ici ont été les meilleurs résultats obtenus suite à une longue campagne de « chasse aux fuites ». Compte tenu de ces résultats, il n'a pas été envisagé de mener une étude de fluidisation au sein de GAIA, comme il a pu être fait à Toulouse. Par contre, cela n'a empêché aucunement d'y mener des dépôts.

6.3. ESSAIS THERMIQUES DANS LE REACTEUR GAIA

Les essais thermiques ont été réalisés dans le but d'étudier le comportement du réacteur et d'appréhender les écarts entre température de consigne et température mesurée au sein du lit. Il est rappelé qu'au sein du réacteur GAIA, un doigt de gant comprend trois thermocouples :

- espacés de 1 cm, à 12, 13 et 14 cm au-dessus du fritté, dans le creuset de 4 cm de diamètre,
- espacés de 1 cm, à 9,5, 10,5 et 11,5 cm au-dessus du fritté dans le creuset de 3 cm de diamètre.

Nous avons observé que ces trois thermocouples mesurent une même température à 1°C près. On considère alors qu'il n'y a qu'un seul thermocouple au sein du lit. Un autre thermocouple mesure la température à environ 1 cm en dessous du fritté.

Différents essais thermiques ont été effectués à des températures visées de 550, 600, 650 et 670°C (dans le lit fluidisé) dans le creuset de 4 cm de diamètre. Des rapports de fluidisation entre 4 et 8 U_g/U_{mf} ont aussi été testés. Les résultats de cette première étude thermique montrent que :

- pour des températures au sein du lit de l'ordre de 550°C, la température sous le fritté est d'environ 300°C,
- pour des températures au sein du lit égales ou supérieures à 600°C, la température sous le fritté est égale ou supérieure à 400°C.

A titre de comparaison, à Toulouse, pour des essais de dépôt réalisés à 650°C, la température sous fritté n'excédait pas 200°C.

Ce constat met en évidence deux difficultés :

- Dans la littérature, certains auteurs [Hogness *et al.*, 1936] montrent que la décomposition du silane commence à partir de 370°C. La température de 650°C ayant été préconisée suite aux essais de Toulouse, cette température sur l'installation Gaia risque d'engendrer, de part une trop forte température sous le fritté (400°C), une décomposition trop précoce du silane, pouvant provoquer l'obstruction du fritté. Cette hypothèse a été vérifiée avec les essais de dépôt qui sont décrits plus loin dans ce chapitre. L'augmentation de la vitesse du gaz, dans les gammes étudiées, n'a eu que très peu d'impact sur le refroidissement du fritté.
- Pour résoudre ce problème de fritté trop chauffé et éviter son colmatage au cours d'un dépôt, le débit d'eau du circuit de refroidissement a été augmenté, mais cette action n'a pas été suffisante. La deuxième solution consistait à diminuer la température du dépôt dans le lit. Or, la température au sein du lit doit être suffisamment élevée pour que le silane se décompose sur les particules sans trop former de fines et que le taux de conversion en silane soit proche de 100%. Sur Gaia, une température sous fritté qui reste inférieure à 200°C (comme sur les réacteurs de Toulouse) est obligatoirement liée à une diminution de la température de dépôt. Le problème est que cela engendrerait le risque que le silane se décompose au-dessus du lit de particules (zone plus chaude), et qu'il n'y ait aucun dépôt sur la poudre. Il est apparu qu'un compromis devait donc être trouvé entre la température de dépôt souhaitée et la température sous fritté qu'il faut maîtriser. Ces hypothèses ont été vérifiées lors des essais de dépôt décrits par la suite.

Dans le creuset de 3 cm de diamètre, des essais thermiques ont été réalisés à 535, 550, 580, 595°C, soit des températures plus basses que celles testées dans le creuset de 4 cm de diamètre car les températures sous fritté sont comparativement plus élevées dans le réacteur de diamètre 3 cm pour une même température dans le lit. La réduction du diamètre du réacteur entraînant un gradient thermique plus important, la température sous fritté la plus basse obtenue a été de 324°C. La figure 77 montre l'essai thermique réalisé entre 535 et 550°C (dans le lit) dans le creuset de 3 cm de diamètre avec 589 g de tungstène, pour différentes températures de consigne testées (entre 660 et 675°C) et différentes

vitesse de gaz (4,2 et 5,1 U_{mf}). Les axes verticaux en bleu correspondent à des changements de consigne (de débit de gaz ou de température).

Les variations de la pression différentielle sont présentées en figure 78. La perte de charge théorique est de 81 mbar, valeur effectivement mesurée à température ambiante. On constate que la pression différentielle du lit augmente avec la chauffe du réacteur. Elle se stabilise autour de 100 mbar quand la température du lit est proche de 535-550°C, probablement du fait de la dilatation thermique du fritté, ce qui augmente sa perte de charge, comme observé à Toulouse.

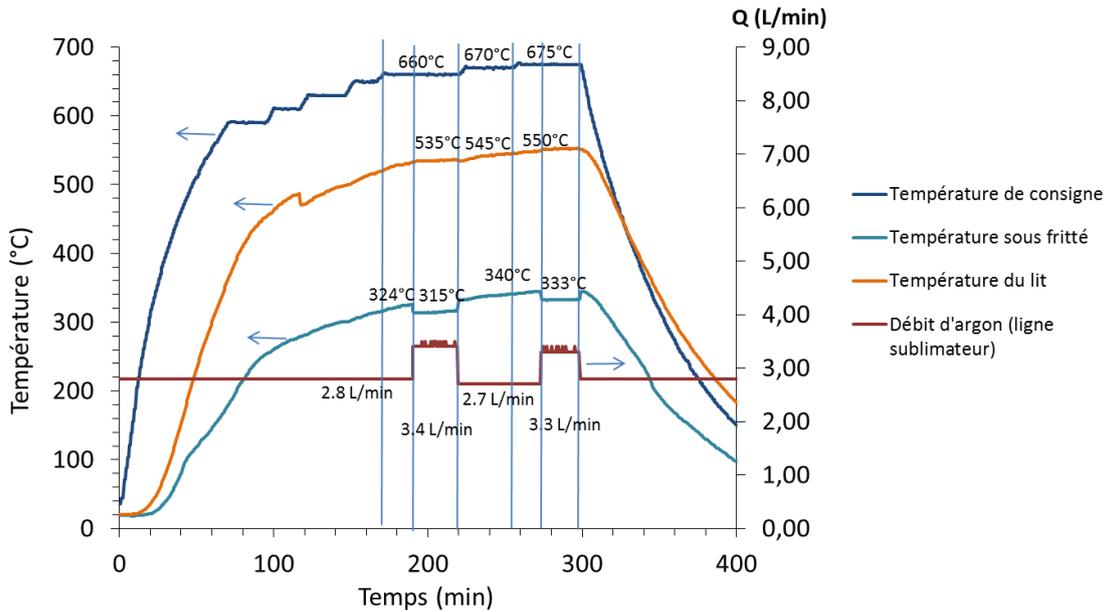


Figure 77 : Essai thermique réalisé dans un creuset de 3 cm de diamètre avec 589 g de tungstène avec évolution des températures et du débit d'argon.

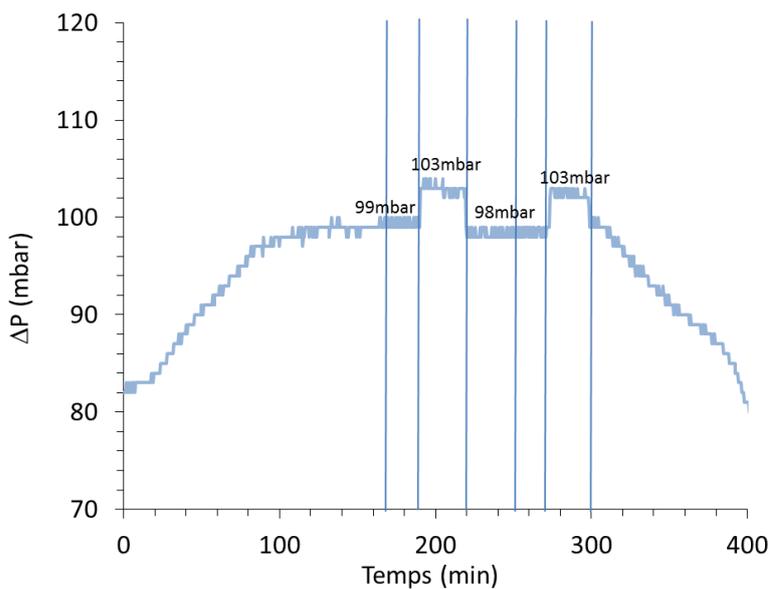


Figure 78 : Evolution de la pression différentielle lors de l'essai thermique réalisé dans un creuset de 3 cm de diamètre avec 589g de tungstène.

Tous ces essais thermiques ont montré que la conception du réacteur GAIA, notamment par l'emplacement de son fritté, présente certaines limites quant au choix de la température de dépôt à partir de silane. Les essais de dépôt, décrits ci-après, ont permis de déterminer les paramètres optimaux pour la réalisation d'un dépôt satisfaisant.

6.4. ETUDE DU DEPOT DE SI SUR POUVRE DE W DANS LE REACTEUR GAIA

Deux essais de dépôt ont été réalisés dans le creuset de 4 cm de diamètre avec 1395 g de poudre de tungstène. Un premier essai de dépôt a été effectué à 650°C, dans le but de reproduire un des essais menés à Toulouse avec $y_{\text{silane}} = 0,5\%$ (essai W14, 650°C, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $m_0 = 1500\text{g}$) et qui avait permis d'obtenir une épaisseur de dépôt de l'ordre de 125 nm. Mais comme les résultats des essais thermiques l'avaient prédit, la température sous fritté était trop élevée (proche de 400°C), et le silane a commencé à se décomposer sous le fritté, provoquant une obstruction de celui-ci. La perte de charge ΔP a fortement augmenté au cours du dépôt (jusqu'à plus de 300 mbar) et la durée a dû être écourtée à 1 h (au lieu des 2 h prévues).

La poudre a été analysée par MEB, l'épaisseur de la couche de Si est tellement faible qu'elle n'a pas pu être mesurée (inférieure à 50 nm au lieu des 116 nm prévus). Quelques particules sont plus revêtues que les autres, l'ensemble est hétérogène (cf. Figure 79), ce qui traduit une mauvaise fluidisation, probablement en raison du colmatage du fritté.

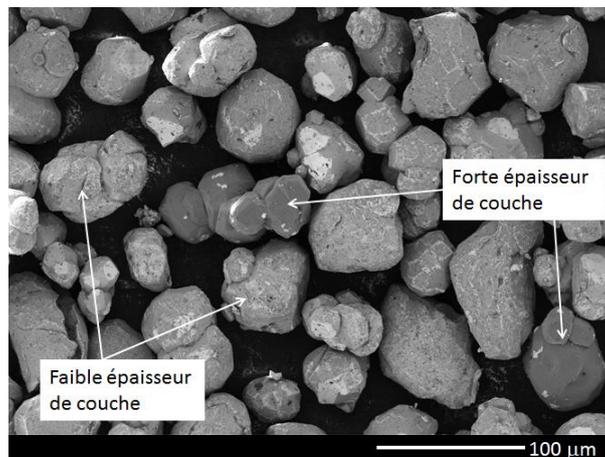


Figure 79 : *Dépôt hétérogène sur l'ensemble de la poudre (ici échantillon broyé), les particules légèrement grisées sont revêtues d'une couche de Si d'une épaisseur inférieure à 50 nm tandis que les particules plus « noires » ont une épaisseur de l'ordre de 250 nm.*

Un autre essai de dépôt a été effectué à une température de 550°C dans ce même creuset dans les conditions précédentes en vue de diminuer la température sous fritté. Celle-ci s'est établie à 317°C. Lors de l'ouverture du four, le creuset était recouvert d'une fine pellicule grise (fines), le silane semble donc s'être décomposé en partie au-dessus du lit. Les analyses par MEB montrent que les particules de tungstène sont recouvertes d'une couche de Si d'une épaisseur d'environ 140 nm, au lieu des 230 nm prévus sur la base de conversion de 100%.

Il apparaît donc, au vu de ces deux essais, qu'un dépôt de Si à partir de silane dans le réacteur GAIA ne peut être réalisé sans trouver un compromis entre la température du fritté qui doit être suffisamment basse pour éviter un colmatage et la conversion du silane.

En tenant compte de ces éléments, des essais de dépôt ont été réalisés dans le creuset de 3 cm de diamètre avec 589 g de poudre de tungstène, en testant différentes températures de dépôt, 415, 480, 530 et 550°C. Le rapport de fluidisation U_g/U_{mf} a été fixé 4,2 et le temps de dépôt prévu a été fixé à 2h.

Les essais de dépôt réalisés à 415 et 480°C dans le lit n'ont pas permis d'obtenir une épaisseur de couche suffisamment importante pour être mesurable par MEB. La température sous fritté a oscillé entre 230 et 320°C. Le comportement du réacteur ne semble pas être stable à ces températures, l'injection du silane a engendré une augmentation de la perte de charge du lit et des fines ont été retrouvées autour du creuset.

Pour l'essai de dépôt réalisé à 550°C, la température sous fritté était proche de 390°C, ce qui a engendré une décomposition précoce du silane dans la zone sous fritté (encrassement du fritté lors de l'ouverture du four). De ce fait, aucune couche de Si n'a été déposée sur les particules. La gamme de fonctionnement sur le réacteur GAIA est par conséquent très restreinte.

L'essai de dépôt réalisé à 530°C a engendré une température sous fritté de 320 à 340°C (cf. Figure 80a). La perte de charge du lit a augmenté de façon quasi linéaire, d'environ 50 mbar, pendant les 2 h de dépôt (cf. Figure 80b), ce qui signifie que le lit est resté fluidisé tout au long de l'opération. La masse équivalente de silicium déposé, déduite de la perte de charge est de 360 g, ce qui n'est pas cohérent étant donné que la masse de silicium injecté est d'environ 2 g pour une épaisseur attendue d'environ 300 nm. Il est probable que cette augmentation de perte de charge soit en grande partie liée à l'encrassement du fritté. A titre de comparaison, pour des essais réalisés avec $y_{\text{silane}} = 0,5\%$ à Toulouse, la ΔP n'augmentait pas plus que de quelques mbar sur 2 ou 3 h de dépôt, correspondant à une masse de Si injecté de 2 g.

Les analyses MEB et EDS montrent que toutes les particules ont été uniformément revêtues, l'épaisseur de la couche est d'environ 130 nm (cf. Figure 81) soit un taux de conversion en Si sur les particules d'environ 40% et une masse équivalente de silicium déposé de 0,80 g.

Un essai de répétabilité à 530°C a été réalisé avec succès (cf. Figures 80c et d).

La gamme de fonctionnement en température semble donc très restreinte, puisque 20°C au-dessus ou en dessous de 530°C n'engendre pas de bons résultats (décomposition du silane soit au-dessous, soit au-dessus du lit). Les graphes en figure 80 montrent que pour qu'un dépôt soit possible, la température sous fritté ne doit pas excéder 340°C.

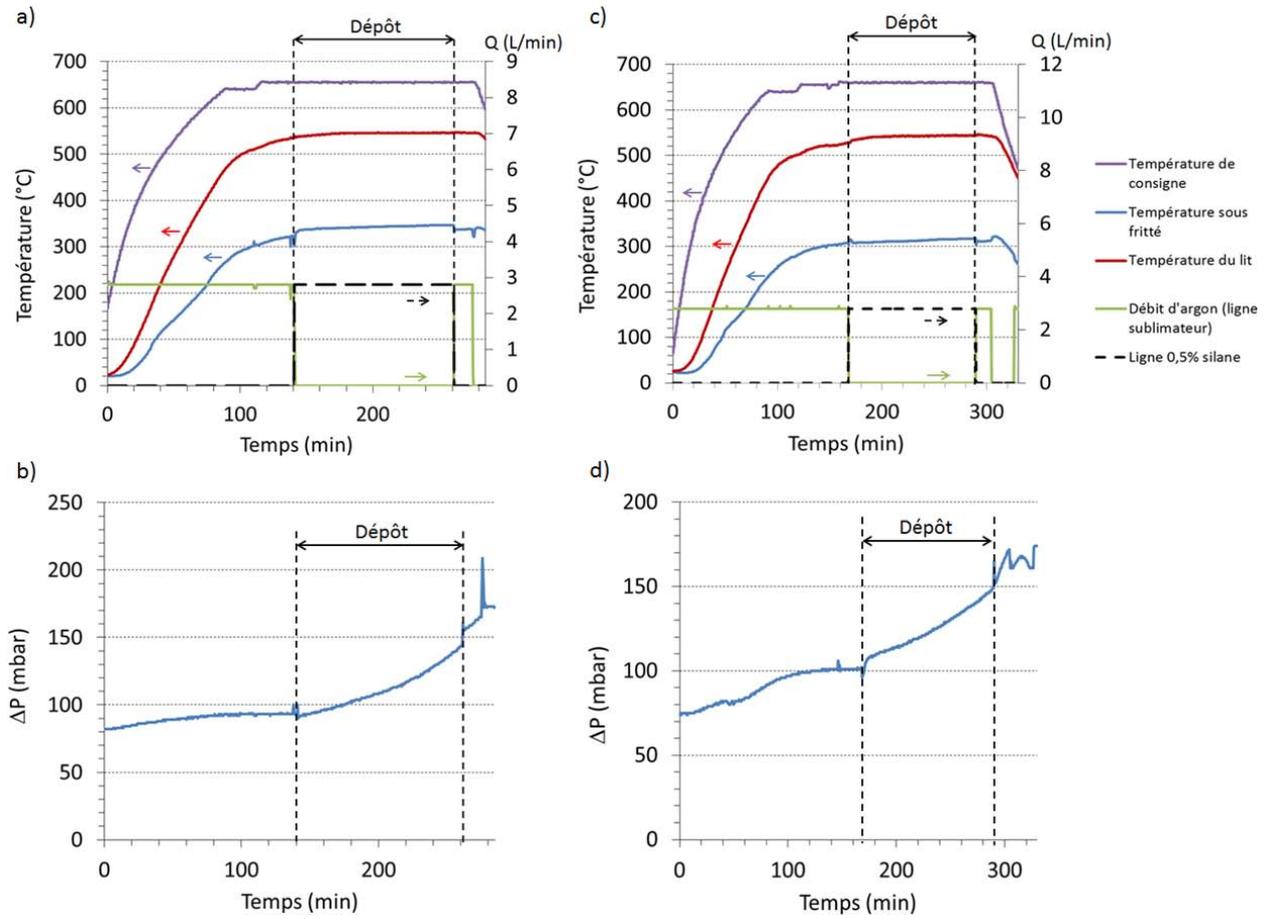


Figure 80 : Evolution des débits, des températures (a et c) et de la pression différentielle (b et d) lors des deux essais de dépôt réalisés à 530°C sur 589 g de poudre de tungstène dans le creuset de 3 cm de diamètre.

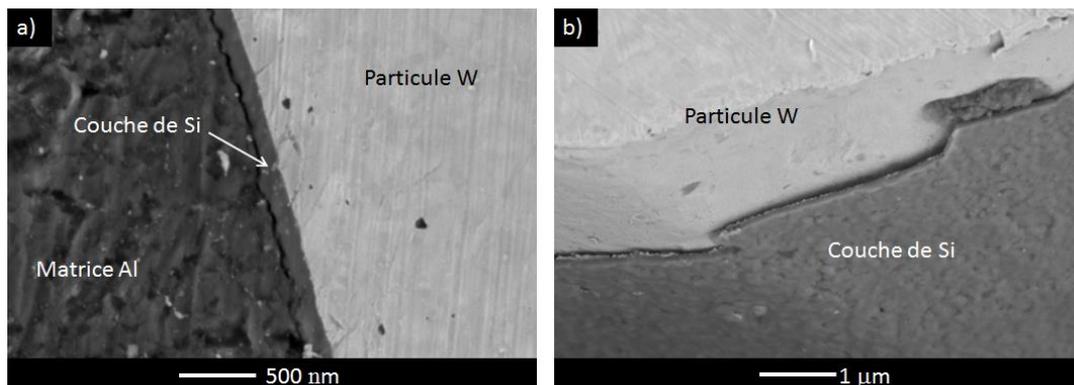


Figure 81 : Couche de Si sur particules de tungstène, échantillon poli (a) et broyé (b). Essai réalisé à 530°C, dans un creuset de 3 cm de diamètre.

Dès injection du silane dans le réacteur, les thermocouples placés juste au-dessus du lit fixe enregistrent une augmentation de la température, témoignant d'une défluidisation partielle du lit. Cette observation est en adéquation avec ce qui a été observé à Toulouse, avec le thermocouple TC2, toujours placé au-dessus du lit fixe dans les réacteurs CVD du LGC. Il est possible que lors du dépôt, l'expansion du lit diminue un peu, du fait de la création de liaisons inter-particules, comme expliqué en partie A et que les thermocouples se retrouvent en vision directe des parois du réacteur.

De nombreux constats font suite à ces essais :

La conception de GAIA ne permet pas de trouver une gamme de fonctionnement, même restreinte, pour réaliser un dépôt de Si à partir de silane. Le seul point de fonctionnement se situe à 530°C, pour lequel la température du fritté reste assez « froide » pour éviter un colmatage trop rapide.

Or, ce point de fonctionnement, à 530°C, n'est *a priori* pas la température idéale à laquelle la poudre d'U(Mo) doit être traitée. En effet, d'après la courbe TTT (cf. Figure 13 du chapitre 1) d'un alliage U(8Mo), 530°C correspond à la zone de température (autour de 500°C) propice à une décomposition de la phase γ . La décomposition de la phase γ peut avoir lieu en un peu plus d'une heure. Dans le cadre d'un essai de dépôt, en plus de la durée de dépôt qui est actuellement fixée à 2 h, il faut aussi considérer le temps de montée en température (avant dépôt) et celui de refroidissement (après dépôt). Au total, pour un essai CVD, la poudre d'U(Mo) reste environ plus de 4 h à des températures oscillant entre 500 et 530°C. Nous verrons plus loin que des caractérisations ont été effectuées sur la poudre d'U(Mo) après essai, en vue de vérifier le degré de déstabilisation de la phase γ .

Au cours des essais de dépôt réalisés sur poudre de tungstène, il n'a pas été rare de retrouver des pièces du creuset fendues. Ces pièces sont essentiellement la pièce en H ou certaines cales, qui subissent de grandes contraintes thermiques. La pièce en H se retrouve essentiellement fendue sur la zone du fritté, ce dernier doit en effet se dilater sous la chaleur, comme signalé précédemment. Cette pièce est depuis considérée comme un consommable. La fissure d'une pièce, selon sa gravité, peut induire de plus une fuite de gaz, plus ou moins importante, repérable par la baisse soudaine, au cours du dépôt, de la pression différentielle. Un autre problème concerne le débitmètre massique de la « ligne silane » qui apparaît fortement encrassé après seulement deux essais de dépôt, et ce malgré un jeu de filtres et des purges sévères de la ligne silane. Il a fallu jouer sur deux débitmètres pour pouvoir planifier les essais : pendant que l'un était en cours de nettoyage, l'autre servait aux essais de dépôts. A titre de comparaison, les rotamètres à billes utilisés sur les réacteurs CVD de Toulouse s'encrassaient aussi très rapidement, au point de les nettoyer après chaque essai.

Les analyses réalisées sur la poudre de tungstène revêtue de silicium révèlent des caractéristiques semblables à celles obtenues à Toulouse. Les analyses EDX montrent qu'il s'agit bien d'une couche de Si pur autour des particules de tungstène, d'épaisseur uniforme et de même morphologie que les dépôts réalisés à Toulouse avec 0,5% vol. de silane. Les analyses n'ont pas été plus approfondies puisque ces essais de dépôt avaient principalement pour but de montrer la faisabilité du dépôt et de déterminer les paramètres opératoires sur GAIA.

Ces points étant acquis, l'étude de la fluidisation du combustible U(Mo) à température ambiante a été réalisée en vue de préparer la réalisation d'un dépôt sur U(Mo).

6.5. ETUDE DE LA FLUIDISATION DE LA POUDRE D'U(MO)

La poudre d'U(Mo) a une densité et un diamètre médian légèrement plus faibles que ceux de la poudre de tungstène, ainsi qu'une meilleure sphéricité, ce qui devrait conduire à une meilleure aptitude à fluidiser. Elle dispose aussi d'une compacité de lit de l'ordre de 60% contre 50% environ pour la poudre de tungstène, ce qui explique notamment sa densité apparente plus élevée. Ce point ne semble pas empêcher la poudre d'U(Mo) de bien fluidiser. Trois cycles de fluidisation ont été réalisés à froid

avec une masse de 668 g de poudre d'U(Mo) dans le creuset de 3 cm. La vitesse au minimum de fluidisation (U_{mf}) a été estimée à 3 cm/s par la méthode de Davidson et Harrison (cf. Figure 82). Dans ces mêmes conditions ($D = 3$ cm et $H_0/D = 3$), on rappelle que U_{mf} pour la poudre de tungstène a été estimée à 3,8 cm/s. La poudre d'U(Mo) a logiquement une vitesse au minimum de fluidisation plus faible que celle de la poudre W. La perte de charge théorique est égale à 93 mbar, correspondant au palier horizontal mesuré. L'allure des courbes montre une bonne aptitude de la poudre à fluidiser.

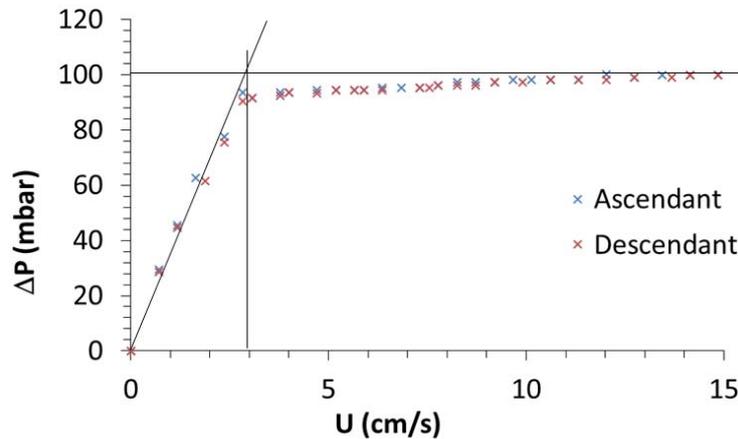


Figure 82 : Cycles de fluidisation et de défluidisation de la poudre d'U(Mo) dans le creuset de 3 cm.

6.6. ETUDE DU DEPOT DE SI SUR POUFRE D'U(MO)

Deux essais de dépôt de Si ont été réalisés sur 668 g de poudre d'U(Mo) dans le creuset de 3 cm de diamètre à 530°C avec un rapport de fluidisation de $U_g/U_{mf} = 6$ pour obtenir un débit de gaz de 2,8 L/min, soit similaire à celui généralement fixé pour les essais de dépôt avec la poudre de tungstène dans le creuset de 3 cm de diamètre.

- Le premier essai a été interrompu après seulement 30 minutes de dépôt suite à une chute brutale de la perte de charge. Les vérifications du four le lendemain de l'essai ont révélé que la pièce en H s'était fissurée. La totalité du flux gazeux ne passait plus par le creuset, ce qui a engendré la chute de la perte de charge, et donc du lit fluidisé.
- Le deuxième essai de dépôt a été mené dans les mêmes conditions, à 530°C. Une défluidisation en début d'essai a dû être corrigée en rajoutant un petit débit d'argon, de 0,3 L/min conduisant à une diminution de y_{silane} de 0,5% à environ 0,45%. L'essai de dépôt a pu durer 2 h 30 min. Les courbes de températures, de débits et de la pression différentielle de ces deux essais sont présentées en figure 83.

La différence de perte de charge entre le début et la fin du dépôt, pour l'essai qui a duré 30 min conduit, à une masse équivalente déposée d'environ 25 g, tandis que pour l'essai qui a duré 2 h 30 min, cette masse équivalente est de 125 g. Ces valeurs ne sont pas réalistes car la masse de silicium théorique injectée est de 0,5 g et 2,4 g pour chacun des deux essais respectivement. A nouveau ces valeurs confirment un colmatage progressif du fritté pendant les dépôts.

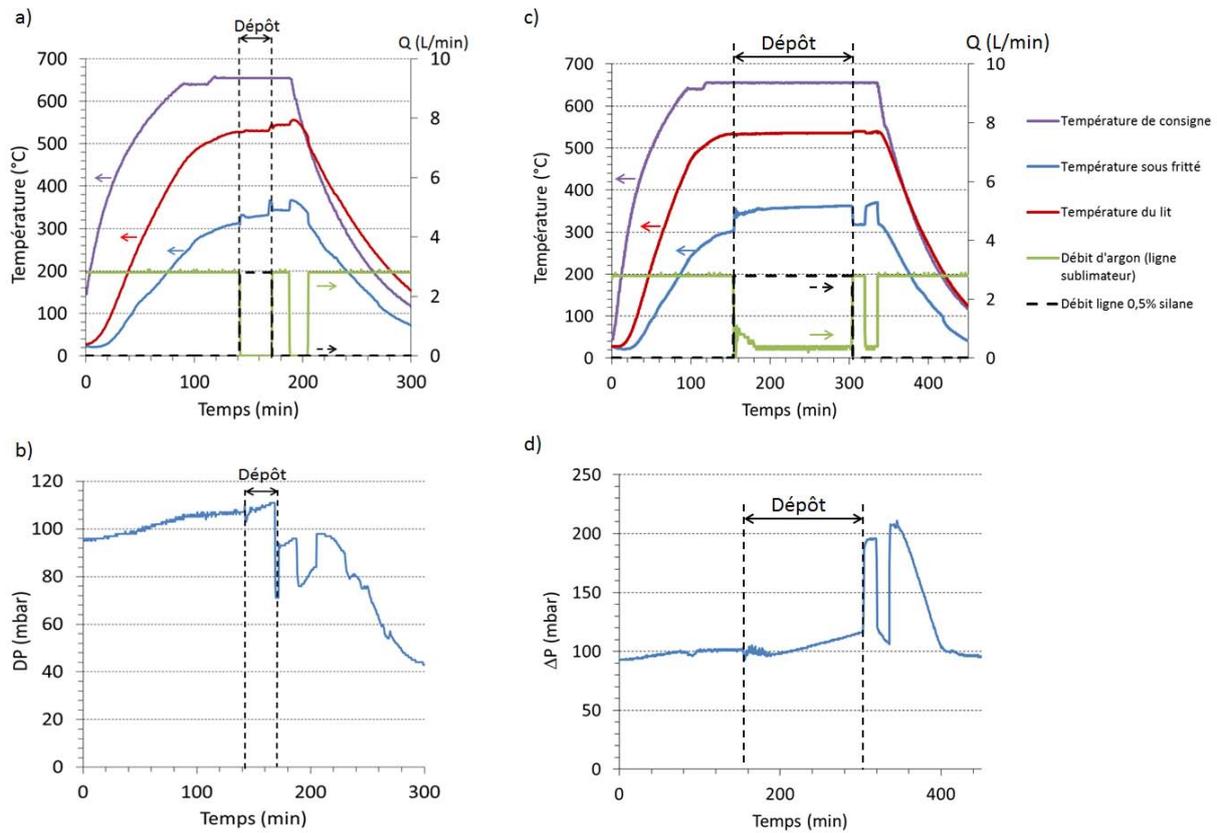


Figure 83 : Evolution des débits, des températures (a et c) et de la pression différentielle (b et d) lors des deux essais de dépôt réalisés à 530°C sur 668 g de poudre d'U(Mo) dans le creuset de 3 cm de diamètre. Le premier dépôt a duré 30 min, le deuxième 2 h 30 min.

Après essais, la poudre d'U(Mo) a été caractérisée en vue d'analyser le dépôt et l'éventuelle déstabilisation qu'elle aurait subie durant les phases de montée et de descente en température. Dans le cas du premier dépôt qui a duré 30 min, la poudre d'U(Mo) est restée au total environ 100 min entre 500 et 530°C. Les analyses DRX (cf. Figure 84) comparent la poudre d'U(Mo) de référence (qui n'a pas été soumise à un cycle de dépôt) avec celle ayant subi 30 min de dépôt. Elles montrent que l'U(Mo) a subi très peu de déstabilisation, la phase γ reste majoritaire, et des phases UO_2 et $\alpha-U$ sont à l'état de trace. Il n'y a pas non plus de signe d'hydruration.

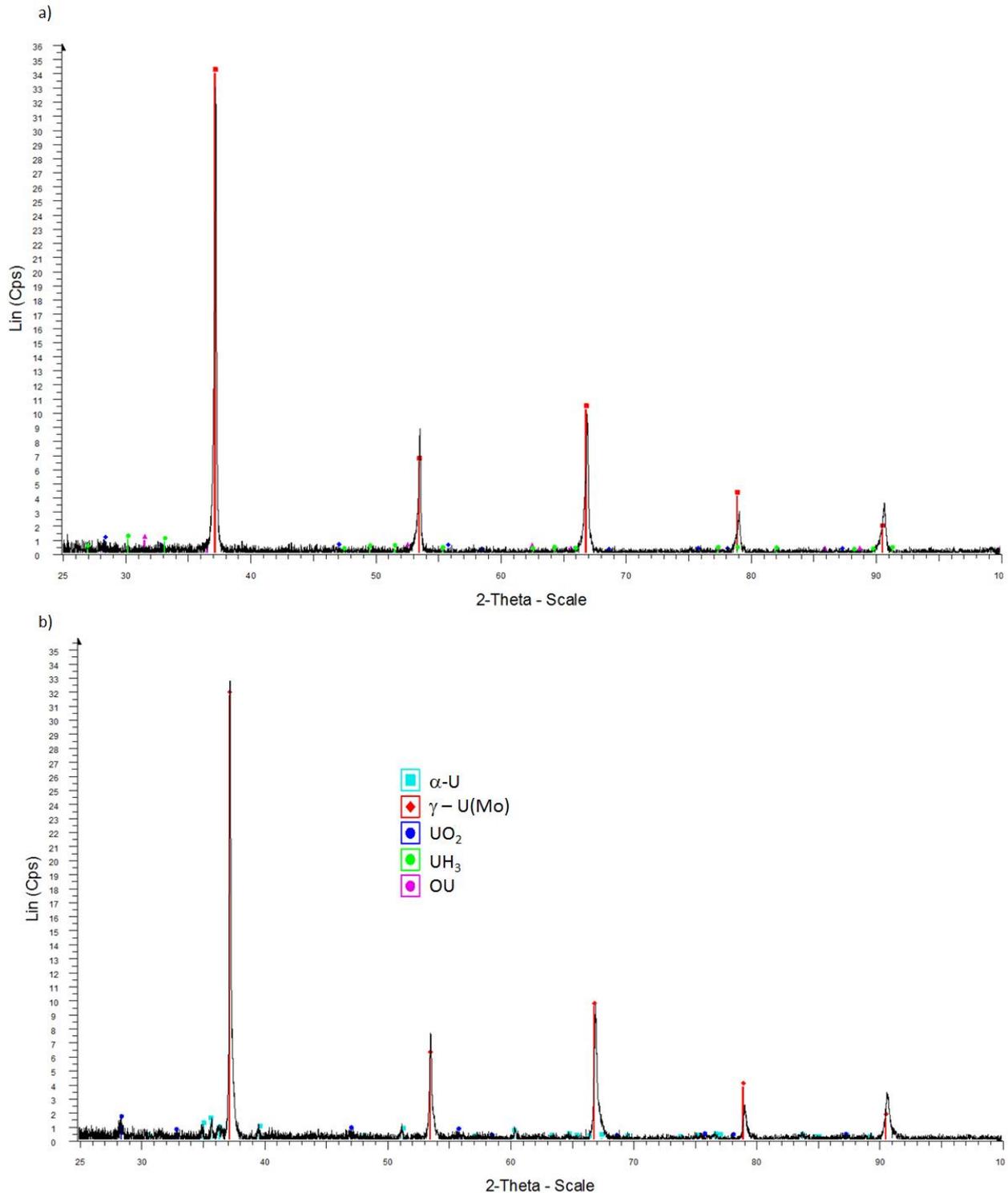


Figure 84 : Spectres DRX de la poudre d'U(Mo) de référence sans dépôt (a) et après dépôt (b) de 30 minutes à 530°C.

Pour le deuxième essai de dépôt qui a duré 2 h 30 min, la poudre d'U(Mo) est restée environ 4 h entre 500 et 530°C en comptant les phases de montée et de descente en température. Des analyses DRX (cf. Figure 85) montrent que la phase majoritaire reste la phase γ -U avec des phases UO_2 et UO à l'état de trace. La faible trace d' α -U montre qu'il n'y a pas eu d'importante décomposition de l'alliage γ -U(Mo) au cours du dépôt. Ces résultats sont très positifs quant au comportement de l'U(Mo) à ces températures pour des durées caractéristiques d'un dépôt.

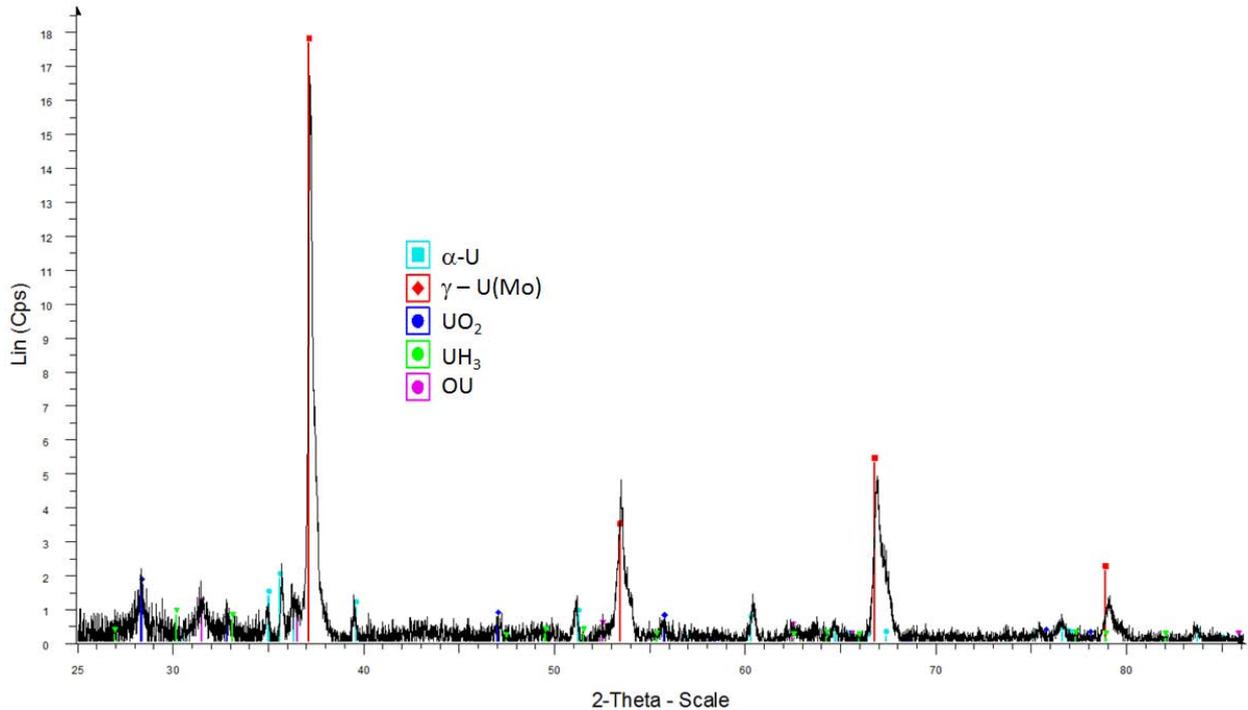


Figure 85 : Spectre DRX de la poudre d'U(Mo) après un dépôt de 2 h 30 minutes à 530°C.

Des examens au MEB des particules ont ensuite été effectués, en fractographie et en coupe polie. Les résultats sont assez décevants. En effet, aucune couche de Si n'a pu être mise en évidence sur les particules U(Mo) (cf. Figure 86). Seuls quelques « points » de Si quasi invisibles laissent supposer que la poudre d'U(Mo) a tout de même été en contact avec le silane avec libération d'H₂ due à la pyrolyse du silane. Ce constat est d'autant plus surprenant que rien, au cours du dépôt, n'a laissé envisager ces résultats. En effet, la pression différentielle a augmenté régulièrement au cours des deux essais de dépôt, laissant supposer un léger encrassement du fritté et par conséquent, qu'un courant de silane passait effectivement au travers du lit. L'épaisseur de la couche pour le premier essai qui a duré 30 min devait atteindre 25 ou 30 nm, si on se base sur les résultats obtenus avec la poudre de tungstène. Dans le cas du dépôt réalisé en 2 h 30 min, l'épaisseur prévue était d'environ 200 nm.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ces résultats :

- Au cours du premier essai, la pièce en H s'est franchement fissurée au bout de 30 min de dépôt (un bruit s'est fait entendre dans le réacteur). Il se peut cependant que la pièce ait commencé à perdre son étanchéité durant la phase de chauffe du réacteur, et que la quantité de silane effectivement introduite dans le lit ait été plus faible que prévue.
- Au cours du deuxième essai de dépôt, il est à noter que lors de l'injection du silane, il y a eu une diminution significative de la perte de charge, indiquant une défluidisation partielle du lit. Cette défluidisation a dû être corrigée en rajoutant un léger débit d'argon durant toute la durée de l'essai. Cependant, cette chute de la pression différentielle pourrait être liée à un problème du débitmètre silane. Ce dernier aurait pu être encrassé, et ainsi ne pas délivrer le débit en silane souhaité. Ce problème a d'ailleurs déjà été rencontré en amont lors des essais avec la poudre de tungstène, mais un contrôle du débitmètre obligatoire avant essai n'a pas permis de déceler ce problème. Il est aussi possible que la température sous fritté, lors de ce dépôt, ait été trop importante : 358°C au lieu des 340°C prévus (température de référence prise par rapport aux résultats d'un dépôt de Si sur poudre de tungstène). La zone sous fritté, trop chauffée, aurait donc permis une décomposition trop précoce du

silane, avant même qu'il ne passe au travers du fritté. Il est aussi possible qu'il y ait eu une fuite au niveau du montage du creuset, bien que la pression différentielle ait été contrôlée avant essai.

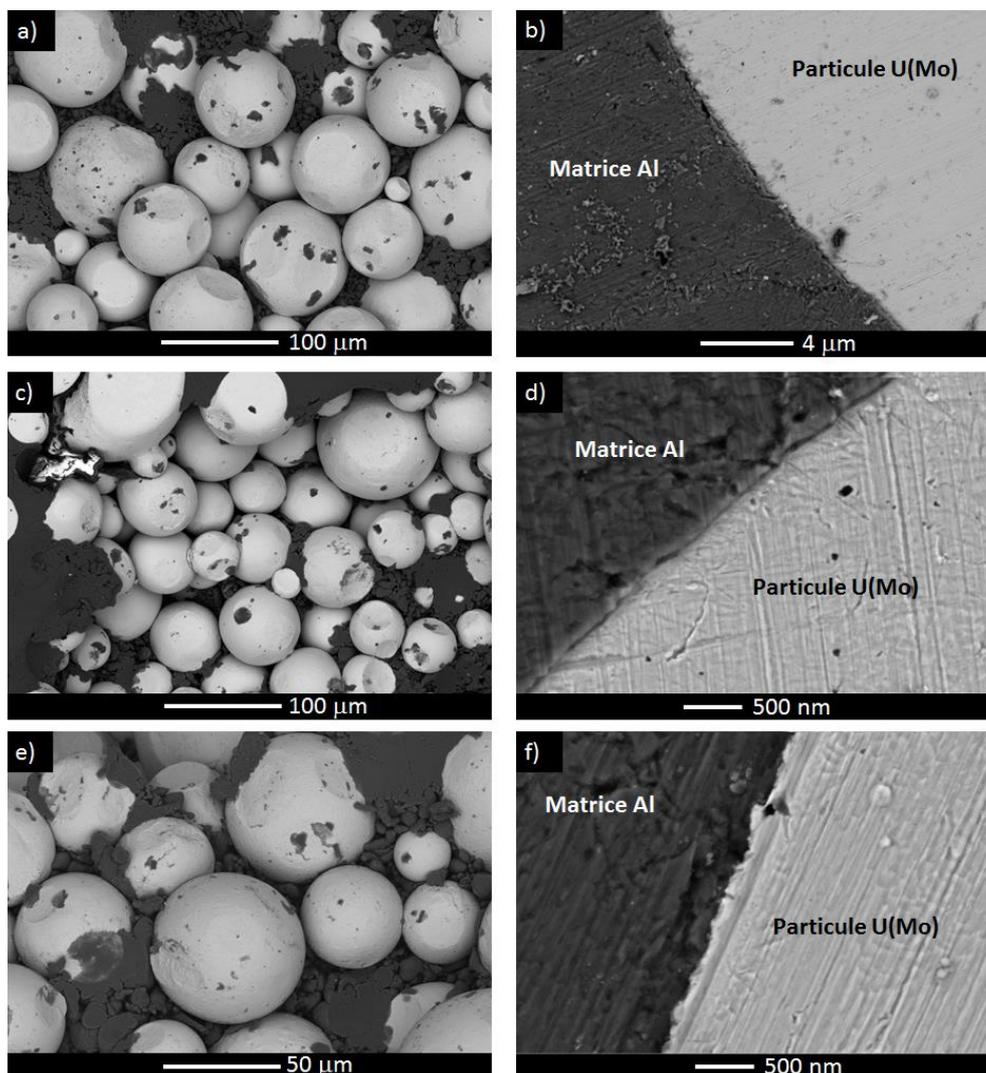


Figure 86 : Examens MEB des particules U(Mo). (a, b) Particules U(Mo) de référence avant dépôt. (c, d) Particules U(Mo) après 30 min de dépôt. (e, f) Particules U(Mo) après 2 h 30 min de dépôt, dans le creuset de 3 cm de diamètre à 530°C.

Les analyses et les essais de dépôt sur la poudre d'U(Mo) n'ont pas pu être plus approfondis par manque de temps.

SYNTHESE DU CHAPITRE 5

La conception des réacteurs de Toulouse et GAIA à Cadarache n'est pas identique. Les travaux menés sur ces deux installations ont permis d'étudier deux grands aspects du procédé CVD en lit fluidisé, en vue de conclure sur la faisabilité d'un dépôt de Si sur poudre d'U(Mo) :

- les paramètres influençant le dépôt sur poudre simulante de W dans un premier temps,
- le comportement de la poudre d'U(Mo) durant un dépôt dans un deuxième temps.

Les réacteurs CVD de Toulouse, de conception et de manipulation simples, ont permis une étude approfondie et rigoureuse de certains paramètres pouvant influencer le comportement du procédé ainsi que l'épaisseur, la morphologie et la composition du dépôt. La température étudiée, entre 610 et 650°C, a une forte influence sur l'évolution du gradient thermique entre le bas et le haut du lit fluidisé et sur la pression différentielle à travers le lit. Une température basse (600°C) accroît le risque de prise en masse, tandis qu'à haute température (650°C), ce risque diminue fortement. Une température basse engendrerait, de par la décomposition du silane, un plus grand nombre d'espèces chimiques très réactives à la surface des particules, responsables d'une défluidisation plus importante. La température, dans la gamme étudiée ici, n'a eu cependant aucune influence sur l'épaisseur et la morphologie du dépôt. La fraction volumique de silane est le seul paramètre, dans la gamme étudiée, qui a eu une influence à la fois sur le comportement du procédé et sur le dépôt. Une forte fraction volumique de silane engendre une forte vitesse de dépôt, augmentant ainsi la productivité. Mais elle engendre aussi en contrepartie une formation de fines plus intense, un dépôt plus rugueux et un risque de prise en masse plus élevé. La réduction du diamètre du réacteur de 3,8 à 3,0 cm avec un H_0/D de 3 et l'augmentation de la vitesse du gaz fluidisant n'ont eu aucun impact sur le dépôt. La réduction du diamètre du réacteur a conduit à augmenter les effets de bord et à augmenter de ce fait le gradient thermique d'une dizaine de degrés, tandis que la vitesse du gaz fluidisant, dans la gamme étudiée ici, a eu très peu d'impact sur le comportement thermique du procédé.

Les études de fluidisation, thermiques et de dépôt, entreprises au sein du réacteur GAIA ont révélé toute la difficulté à obtenir des conditions opératoires satisfaisantes. L'ensemble du montage du creuset présente quelques zones sensibles propices à des fuites de gaz ou à des détériorations. Une température de dépôt idéale de 650°C établie par le retour d'expérience à Toulouse, n'a pas pu être reproduite avec GAIA. En effet, la conception du creuset, de par l'emplacement du fritté, conduisait ce dernier à largement dépasser les 400°C, amenant le silane à se décomposer dans cette zone trop chaude, et à colmater le fritté. A contrario, une température de dépôt trop basse amenait le silane à se décomposer non pas dans mais au-dessus du lit. Suite à différents tests, un compromis a pu être établi entre température sous fritté, température dans le lit et conversion de silane. Des essais de dépôt à 530°C ont pu être effectués sur 589 g de tungstène, dans le creuset de 3 cm de diamètre. Ils montrent qu'il est tout à fait possible d'obtenir un dépôt de Si cristallisé, uniforme et continu autour des particules simulantes.

Malgré l'optimisation des paramètres opératoires, les deux essais de démonstration de dépôt de Si sur poudre d'U(Mo) ont été infructueux : les particules U(Mo) n'ont pas été revêtues de Si et les causes expliquant ces résultats ne sont pas encore clairement identifiées. On notera cependant le très bon comportement de l'U(Mo) qui, après avoir été traité durant 4 h à plus de 500°C, n'a pas subi de forte déstabilisation de sa phase γ .

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre de l'amélioration du comportement du combustible U(Mo) sous irradiations.

L'ajout d'une couche barrière sacrificielle de silicium par CVD en lit fluidisé a été proposé comme une des solutions visant à réduire ou inhiber les phénomènes d'interactions entre les particules U(Mo) et la matrice Al dans laquelle elles sont insérées.

L'objectif de la thèse était d'étudier le procédé de CVD en lit fluidisé en vue de maîtriser la nature et l'épaisseur de la couche de silicium autour de ces particules denses, tout en réduisant la taille (masse) de la charge à traiter dans un souci d'économie et de sécurité dans le cadre de la manipulation du combustible U(Mo).

La grande majorité des travaux a été réalisée avec la poudre de tungstène, poudre simulante de l'U(Mo).

La mise en fluidisation d'une poudre de forte densité, par conséquent hors classification de Geldart, a constitué une première difficulté dans cette étude. A Toulouse, l'étude hydrodynamique de la fluidisation de la poudre de tungstène a permis de mettre en avant un comportement atypique. Différentes colonnes de fluidisation, de 5 à 2 cm de diamètre, en verre et en acier, ont permis de comprendre que la forte densité de la poudre engendre une apparition beaucoup plus précoce des effets de bord que pour une poudre conventionnelle de la classification de Geldart. Ces effets de bord se traduisent essentiellement par une augmentation de la vitesse au minimum de fluidisation, l'apparition d'hystérésis sur les courbes de perte de charge et une baisse du degré de vide du lit. La forte densité de la poudre engendre une faible expansion de lit fluidisé, et par conséquent une intensification des phénomènes de frottement particules-particules et particules-parois pouvant être responsables des effets de bord observés. Les paramètres étudiés, comme la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), la vitesse minimale de bullage (U_{mb}) et le phénomène d'hystérésis sur les courbes de perte de charge ont permis d'identifier la présence significative d'effets de bord dans la colonne de 2 cm de diamètre. Une valeur plus élevée de U_{mf} dans cette colonne témoigne en effet que le gaz a du mal à percoler au sein du lit, le gaz devant vaincre, en plus du poids du lit, les forces de friction. Le phénomène est encore plus marqué dans les colonnes en verre dans lesquelles les particules sont en plus sujettes à des forces électrostatiques.

Cette première étude a permis d'établir deux constats : la poudre de tungstène, d'une forte densité, peut être fluidisée. Le palier des pertes de charge expérimentales atteint celui des pertes de charge théoriques, et les conditions de fluidisation sont satisfaisantes dans des colonnes de 5, 3,8 et 3 cm de diamètre. Les études thermiques ont montré qu'un rapport entre hauteur de lit fixe et diamètre de colonne (H_0/D) de 3 était essentiel pour de meilleurs transferts de chaleur. L'objectif de la réduction de la taille de la charge a donc pu être atteint, avec la possibilité de traiter avec GAIA, à chaque essai, 1395 g ou 589 g de poudre de tungstène (dans des creusets de 3,8 et 3,0 cm de diamètre respectivement) et de revêtir par conséquent directement 668 g de poudre d'U(Mo) dans un creuset de 3 cm de diamètre (au lieu de 1580 g dans un creuset de 4 cm de diamètre).

Les conditions d'une fluidisation satisfaisante ayant été déterminées, il a fallu maîtriser les conditions de dépôt.

Les essais de dépôt réalisés à Toulouse ont permis de mettre en avant, dans les gammes étudiées, la forte influence de deux paramètres, la température et la fraction molaire d'entrée en silane. Les essais dans les réacteurs CVD de Toulouse ont en effet permis de montrer que la température de dépôt optimale est de 650°C, avec une température sous fritté n'excédant pas 200°C. On notera que dans ces conditions, entre le thermocouple placé sous le fritté et celui placé le plus haut dans le lit, c'est-à-dire sur une distance d'environ 7 cm, il y a un gradient thermique d'environ 450 °C, performance rendue possible par la conception même des réacteurs. Dans ces conditions, le silane traverse le fritté sans le colmater et se décompose directement à la surface des particules. Nous avons noté qu'une défluidisation partielle du lit se produit d'autant plus intensément que la température de dépôt est faible. Le procédé est alors soumis à un risque accru de prise en masse. Il semble qu'à basse température (610°C pour la gamme testée), la décomposition du silane engendre davantage d'espèces chimiques réactives ou insaturées à la surface des particules qui se lient à celles des particules voisines, provoquant la formation d'agglomérats éphémères au sein du lit. Nous avons montré que l'augmentation de la concentration d'entrée en silane accroît aussi le risque de prise en masse, avec l'apparition d'un fort gradient thermique et d'un pic au niveau de la pression différentielle dès l'injection du silane dans le réacteur. La fraction molaire d'entrée en silane est aussi un paramètre important concernant la productivité du procédé, puisque son augmentation engendre une plus grande vitesse de dépôt (16 nm/min pour une fraction volumique de silane de 5,2% au lieu de 1 à 2 nm/min à 0,5%). L'analyse de la morphologie, de l'épaisseur de la couche déposée mais aussi de la quantité de fines produites au cours des dépôts a permis de mieux comprendre les mécanismes de décomposition du silane. La part des réactions en phase homogène et de formation du dépôt par capture de fines semble être plus importante pour les plus fortes concentrations en silane testées. Cela se traduit par une augmentation de la rugosité de surface des dépôts liée à la présence de nodules de silicium qui composent la couche. Les caractérisations ont montré un dépôt de Si uniforme, non poreux, pur et principalement cristallisé, avec une couche d'oxyde et quelques impuretés (déjà présentes avant dépôt) à l'interface substrat de W/couche de Si. Des analyses plus fines ont indiqué un phénomène de diffusion du tungstène au sein de la couche de Si.

Un des objectifs de l'étude du procédé était d'obtenir une gamme d'épaisseur de couche de 100 nm à plus d'1 µm pour le revêtement des particules U(Mo). Cet objectif a pu être atteint sur la poudre de tungstène, selon les conditions de dépôt, et notamment grâce à la variation de la fraction molaire de silane (de 0,5 à 5,2%) pour des dépôts réalisés à 650°C à Toulouse.

La fraction molaire d'entrée en silane n'a pas pu excéder 0,5% sur GAIA à Cadarache pour des raisons de sécurité et compte tenu des avantages démontrés à Toulouse de travailler à cette faible fraction molaire (absence de fines, procédé plus stable, dépôt peu rugueux). L'épaisseur du dépôt obtenu n'a été que de 140 nm, mais celui-ci est apparu uniforme, non poreux et lisse. Une augmentation de la durée du dépôt peut permettre l'augmentation de cette épaisseur.

En termes de perspectives, la conception d'un réacteur de CVD en lit fluidisé nucléarisé dédié au dépôt de silicium à partir de silane apparaît primordiale pour revêtir par du silicium la poudre d'U(Mo), au vu des résultats obtenus avec le réacteur GAIA. En effet, l'adaptation de ce réacteur ne nous a pas permis de retrouver le comportement thermique des réacteurs de Toulouse. Comme dit plus haut, ceux-ci permettent l'obtention d'un gradient thermique très important entre la boîte à vent et le lit (environ 450°C pour un dépôt réalisé à 650°C sur la distance d'une hauteur de lit). Cela n'est pas du tout le cas avec GAIA. Il a donc été assez difficile de trouver une gamme de fonctionnement exploitable du procédé. Au final, un seul jeu de conditions opératoires s'est révélé efficace : une température de dépôt de 530°C dans le lit, avec 589 g de poudre de tungstène dans le creuset de 3 cm de diamètre. La température sous fritté, variant de 310 à 340°C, implique que sur une distance de

hauteur de lit, le gradient thermique obtenu est d'environ 225°C, soit deux fois moins que dans les réacteurs de Toulouse. Des essais à des températures supérieures ou inférieures à cette température de 530°C (à 20°C près) ont montré que la décomposition du silane a lieu dans la partie basse, sous le fritté, si celle-ci est trop chaude, soit si le lit est trop froid, dans la partie haute du réacteur. A cause du gradient thermique trop faible, il n'a pas été possible de trouver des conditions qui permettent au silane de se décomposer totalement au sein du lit de particules, la conversion du silane en dépôt de Si atteignant difficilement 50% (elle était toujours proche de 100% dans le cas des essais réalisés à Toulouse). Des problèmes d'étanchéité au niveau du montage du creuset ont pu éventuellement accentuer ces mauvaises performances.

Deux essais de démonstration de dépôt sur U(Mo) ont été réalisés en se basant sur le point de fonctionnement établi avec la poudre de tungstène, à 530°C. Malgré le fait que les particules n'aient pas été revêtues, probablement à cause des problèmes technologiques évoqués plus haut, les particules ont subi un traitement thermique, et peut être même une atmosphère de dépôt (avec formation d'H₂). Elles ont montré un bon comportement avec une très faible déstabilisation de la phase γ et aucune hydratation. Ce constat est essentiel, puisque les conditions du dépôt dans le réacteur GAIA n'étaient au départ pas du tout favorables à ce comportement si on tient compte de la courbe TTT de l'U(Mo).

En conclusion, même s'il est aujourd'hui difficile d'affirmer qu'il est possible de réaliser un dépôt de Si sur la poudre d'U(Mo) à partir de silane, les résultats obtenus lors de cette thèse montrent que nous sommes sur la bonne voie. En effet, les résultats des essais expérimentaux ont été plus que satisfaisants sur poudre simulante, et l'U(Mo) a montré un très bon comportement durant un essai de dépôt. Cependant, la conception du réacteur GAIA a limité notre étude et ne nous a pas permis de réaliser un dépôt de Si sur les particules U(Mo).

De nombreuses perspectives existent pour poursuivre cette étude. A court terme, il resterait bien sûr à optimiser le comportement thermique du procédé de dépôt pour la poudre d'U(Mo) sur GAIA en ajoutant si possible un système de refroidissement de la boîte à vent pour limiter la décomposition précoce du silane. Il faudrait aussi vérifier minutieusement voire modifier les pièces internes du creuset pour renforcer leur étanchéité et limiter leur casse.

La conception du réacteur GAIA a posé des difficultés, car cette installation n'était pas prévue pour cette tâche initialement. Comme dit précédemment, il est donc essentiel, dans le cadre d'une éventuelle pré-industrialisation du procédé, de construire un réacteur de CVD en lit fluidisé nucléarisé spécifique au dépôt de silicium à partir de silane. Il doit bien-sûr être adapté à la quantité de poudre d'U(Mo) à traiter, avec un choix précis à faire sur le débitmètre silane, qui semble être un point faible commun à toutes les installations CVD testées. Il faudrait prévoir un refroidissement en partie basse sous fritté et tenter d'établir, d'une seule pièce, le contenant de la poudre pour éviter tout problème d'étanchéité.

Une autre perspective concerne l'étude des phénomènes d'interaction entre les particules d'U(Mo) revêtues de Si et la matrice Al. Pour cela, des compacts d'U(Mo) revêtu de Si, enrobé dans une matrice Al, pourraient subir différents traitements thermiques dans le but de connaître l'évolution de la CI. Bien sûr, l'évaluation sous irradiation de plaques de combustible contenant l'U(Mo) revêtu par CVD en lit fluidisé permettrait de conclure sur la propriété de la couche de Si à réduire ou inhiber les interactions U(Mo)/Al. De plus, l'étape de laminage nécessaire lors de fabrication d'une plaque combustible permettrait aussi de tester l'adhérence du dépôt.

Une dernière perspective est liée à la modélisation numérique de ce procédé de dépôt. Dans le cadre de cette thèse, nous avons initié la modélisation de la fluidisation de la poudre de tungstène à température

ambiante dans les différents diamètres de colonne étudiés expérimentalement, par le code Euler-Euler MFIX. Nous n'avons pas pu achever ce travail par manque de temps. De premiers résultats ont été obtenus à ce sujet par R. Ansart, enseignant-chercheur au LGC, avec le code Euler-Euler NEPTUNE_CFD développé par l'IMFT. Ils semblent confirmer la présence d'effets de bord dans la colonne de 2 cm. Cette étude devrait être finalisée et soumise pour publication d'ici la fin d'année 2015.

La modélisation par ce type de codes, des réactions chimiques homogènes et hétérogènes se produisant lors des dépôts de silicium en lit fluidisé, pourrait permettre de prédire la vitesse de dépôt et le taux de conversion en silane et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels en jeu dans la plage de températures et de fractions molaires d'entrée en silane étudiée. La part des réactions en phase homogène par rapport à celles hétérogènes et de capture des fines par les particules du lit pourrait ainsi être quantifiée. Un tel modèle numérique pourrait aussi constituer un outil performant d'aide au changement d'échelle si ce procédé devait être industrialisé.

Liste des communications et publications issues de cette thèse

▪ Publications

- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, X. Iltis, M. Brothier, “**Silicon coating on very dense tungsten particles by Fluidized Bed CVD for nuclear application**”, *Physica Status Solidi A*, Vol. 212, 1599–1606 (2015) (**Publié**).
- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier, “**Effects of reducing the reactor diameter on the fluidization of a very dense powder**”, *Powder Technology* 277 (2015) 268-274 (**Publié**).
- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier, “**Etude des conditions opératoires permettant la mise en œuvre d’un dépôt de silicium sur poudre dense par CVD en lit fluidisé**”, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, N°107 (2015) ISSN :1775-335X ; ISBN : 978-2-910239-81-7, Ed. SFGP, Paris, France (**Publié**).
- F. Vanni, M. Montaigu, B. Caussat, C. Ablitzer, X. Iltis, M. Brothier, “**Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of silicon on very dense tungsten powder**”, *Chemical Engineering and Technology*, (2015), 38, No. 7, 1254–1260 (**Publié**).

▪ Communications orales et par affiche

- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, X. Iltis, M. Brothier, **Silicon coating on very dense tungsten particles by fluidized bed CVD for nuclear application**, Présentation orale, Congrès EuroCVD 20, Sempach, Suisse, 13-17 juillet 2015.
- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier, **Etude des conditions opératoires permettant la mise en œuvre d’un dépôt de silicium sur poudre dense par CVD en lit fluidisé**, Présentation orale, Congrès STPMF, Nancy, France, 8-10 avril 2015
- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier, **Etude du dépôt d’une couche barrière de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD en lit fluidisé**, Présentation orale, Congrès MATERIAUX 2014, Montpellier, France, 24-28 novembre 2014.
- F. Vanni, B. Caussat, C. Ablitzer, M. Brothier, **Study of fluidized bed of very dense powder: Effects of reactor diameter reduction**, Présentation orale, Congrès CHISA, Prague, République Tchèque, 23-27 août 2014.
- B. Caussat, M. Montaigu, F. Vanni, C. Ablitzer, X. Iltis, M. Brothier, **Dépôt de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD en lit fluidisé**, Poster, Congrès SFGP, Lyon, France, 8-10 octobre 2013.

Liste des annexes

ANNEXE A. FICHE DE DONNEES DE SECURITE DU TUNGSTENE	160
ANNEXE B. FICHE DE DONNEES DE SECURITE DU SILANE	167
ANNEXE C. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.	175
1. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES.....	175
1.1. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE X	175
1.2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION PAR BALAYAGE	176
1.3. DIFFRACTOMETRIE DE RAYONS X	176
1.4. GRANULOMETRIE LASER	177
1.5. NANOINDENTATION.....	178
1.6. AUTRES ANALYSES	179
2. TECHNIQUES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	179
2.1. BROUAGE DES POUDRES	179
2.2. MISE EN FORME DES COMPACTS	180
2.3. PREPARATION D'UNE LAME MINCE PAR CROSSPOLISHER.....	180
2.4. PREPARATION D'UNE LAME MINCE PAR UN FAISCEAU D'IONS FOCALISES	181
ANNEXE D. ETUDE THERMIQUE DES REACTEURS DU LGC	182
ANNEXE E. TEMPERATURES MOYENNES REELLES MESUREES DANS LE LIT AVANT, PENDANT ET APRES DEPOT, POUR TOUS LES ESSAIS DE DEPOT DE TOULOUSE.	184
ANNEXE F. DONNEES SUPPLEMENTAIRES CONCERNANT L'INFLUENCE DU DIAMETRE DU REACTEUR ET DE LA VITESSE DE GAZ SUR LES CARACTERISTIQUES DU DEPOT DE Si	185

ANNEXE A. FICHE DE DONNEES DE SECURITE DU TUNGSTENE



FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ

conformément au Règlement (CE) No. 1907/2008

Version 4.1 Date de révision 02.12.2011

Date d'impression 04.04.2012

1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE/ DU MÉLANGE ET DE LA SOCIÉTÉ/ L'ENTREPRISE

1.1 Identificateurs de produit

Nom du produit : Tungstène

No.-CAS : 7440-33-7

1.2 Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations identifiées : Substances chimiques de laboratoire, Fabrication de substances

1.3 Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Société : NEYCO
84 rue de Lévis
F-75017 PARIS

Téléphone : +33 (0)1 40 53 07 53

Fax : +33 (0)1 40 53 07 52

Adresse e-mail : contact@neyco.fr

1.4 Numéro d'appel d'urgence

Numéro d'Appel d'Urgence : I.N.R.S.:+33 (0)1 45 42 59 59

2. IDENTIFICATION DES DANGERS

2.1 Classification de la substance ou du mélange

Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Matières solides inflammables (Catégorie 1)

Irritation cutanée (Catégorie 2)

Irritation oculaire (Catégorie 2)

Classification conformément aux Directives UE 67/548/CEE ou 1999/45/CE

Facilement inflammable. Irritant pour les yeux et la peau.

2.2 Conteneur d'étiquette

Étiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Pictogramme



Mention d'avertissement : Danger

Mention de danger

H228

Matière solide inflammable.

H315

Provoque une irritation cutanée.

H319

Provoque une sévère irritation des yeux.

Conseils de prudence

P210

Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. - Ne pas fumer.

P305 + P351 + P338

EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

Informations Additionnelles sur : aucun(e)

les Dangers

Selon la Directive 67/548/CEE, comme modifiée.

Symbole(s) de danger



Phrase(s) R

R11

Facilement inflammable.

R36/38

Irritant pour les yeux et la peau.

Phrase(s) S

S 6

Conserver sous azote.

S26

En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S36

Porter un vêtement de protection approprié.

2.3 Autres dangers - aucun(e)

3. COMPOSITION/ INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS

3.1 Substances

Formule : W

Poids moléculaire : 183,84 g/mol

Composant		Concentration
Tungsten		
No.-CAS	7440-33-7	-
No.-CE	231-143-9	-

4. PREMIERS SECOURS

4.1 Description des premiers secours

Conseils généraux

Consulter un médecin. Montrer cette fiche de données de sécurité au médecin traitant.

En cas d'inhalation

En cas d'inhalation, transporter la personne hors de la zone contaminée. En cas d'arrêt respiratoire, pratiquer la respiration artificielle. Consulter un médecin.

En cas de contact avec la peau

Laver au savon avec une grande quantité d'eau. Consulter un médecin.

En cas de contact avec les yeux

Bien rincer avec beaucoup d'eau pendant au moins 15 minutes et consulter un médecin.

En cas d'ingestion

Ne PAS faire vomir. Ne jamais rien faire avaler à une personne inconsciente. Se rincer la bouche à l'eau. Consulter un médecin.

4.2 Principaux symptômes et effets, aigus et différés

A notre connaissance, les propriétés chimiques, physiques et toxicologiques n'ont pas été complètement étudiées.

4.3 Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

donnée non disponible

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

5.1 Moyens d'extinction

Moyens d'extinction appropriés

Utiliser de l'eau pulvérisée, de la mousse résistant à l'alcool, de la poudre sèche ou du dioxyde de carbone.

- 5.2 Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange**
Oxyde de tungstène
- 5.3 Conseils aux pompiers**
Porter un appareil de protection respiratoire autonome pour la lutte contre l'incendie, si nécessaire.
- 5.4 Information supplémentaire**
Les récipients fermés peuvent être refroidis par eau pulvérisée.
-
- 6. MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE**
- 6.1 Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence**
Utiliser un équipement de protection individuelle. Éviter la formation de poussière. Éviter de respirer les vapeurs, les brouillards de pulvérisation ou les gaz. Assurer une ventilation adéquate. Enlever toute source d'ignition. Évacuer le personnel vers des endroits sûrs. Éviter l'inhalation de la poussière.
- 6.2 Précautions pour la protection de l'environnement**
Éviter un déversement ou une fuite supplémentaire, si cela est possible sans danger. Empêcher le produit de pénétrer dans les égouts.
- 6.3 Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage**
Balayer et enlever à la pelle. Contenir et collecter le matériel répandu à l'aide d'un aspirateur antistatique ou d'une brosse humide et le placer dans un conteneur pour l'élimination conformément aux réglementations locales (voir chapitre 13). Conserver dans des récipients adaptés et fermés pour l'élimination. Contenir le déversement, ramasser avec un aspirateur avec protection électrique ou par brosse-humide et transférer dans un conteneur pour une élimination conforme aux réglementations locales (voir section 13).
- 6.4 Référence à d'autres sections**
Pour l'élimination, voir section 13.
-
- 7. MANIPULATION ET STOCKAGE**
- 7.1 Précautions à prendre pour une manipulation sans danger**
Éviter le contact avec la peau et les yeux. Éviter la formation de poussières et d'aérosols. Prévoir une ventilation adéquate aux endroits où la poussière se forme. Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer. Prendre des mesures pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques.
- 7.2 Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités**
Entreposer dans un endroit frais. Tenir le récipient bien fermé dans un endroit sec et bien aéré.
- 7.3 Utilisation(s) finale(s) particulière(s)**
donnée non disponible
-
- 8. CONTRÔLES DE L'EXPOSITION/ PROTECTION INDIVIDUELLE**
- 8.1 Paramètres de contrôle**
Composants avec valeurs limites d'exposition professionnelle
Ne contient pas de substances avec des valeurs limites d'exposition professionnelle.
- 8.2 Contrôles de l'exposition**
Contrôles techniques appropriés
À manipuler conformément aux bonnes pratiques d'hygiène industrielle et aux consignes de sécurité. Se laver les mains avant les pauses et à la fin de la journée de travail.
Équipement de protection individuelle
Protection des yeux/du visage
Lunettes de sécurité avec protections latérales conforme à l'EN166 Utilisez un équipement de protection des yeux, testé et approuvé selon normes gouvernementales en vigueur, telles que NIOSH (US) or EN 166(EU).

Protection de la peau

Manipuler avec des gants. Les gants doivent être contrôlés avant l'utilisation. Utiliser une technique de retrait des gants appropriée afin d'éviter que la peau entre en contact avec le produit (i.e. sans toucher la surface extérieure du gant). Jeter les gants contaminés après l'utilisation conformément aux lois en vigueur et aux bonnes pratiques de laboratoire. Laver et Sécher les mains.

Les gants de protection sélectionnés doivent satisfaire aux spécifications de la Directive EU 89/686/CEE et au standard EN 374 qui en dérive.

Protection du corps

vêtements étanches, Tenue de protection antistatique ignifuge, Le type d'équipement de protection doit être sélectionné en fonction de la concentration et de la quantité de la substance dangereuse au lieu de travail.

Protection respiratoire

Quand l'évaluation des risques montre que le port d'appareils respiratoires est approprié, utiliser un masque facial total avec cartouche à particules type N100 (US) ou de type P3 (EN 143). Si le masque est le seul moyen de protection utiliser un appareil respiratoire autonome à écran facial total. Utiliser du matériel testé et approuvé par des normes telles que NIOSH (US) ou CEN (EU).

9. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES**9.1 Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles**

a) Aspect	Forme: poudre Couleur: gris
b) Odeur	donnée non disponible
c) Seuil olfactif	donnée non disponible
d) pH	donnée non disponible
e) Point de fusion/point de congélation	Point/intervalle de fusion: 3.410 °C - lit.
f) Point initial d'ébullition et intervalle d'ébullition	5.660 °C - lit.
g) Point d'éclair	non applicable
h) Taux d'évaporation	donnée non disponible
i) Inflammabilité (solide, gaz)	La substance ou le mélange est un solide inflammable dans la sous-catégorie 1.
j) Limites supérieure/inférieure d'inflammabilité ou d'explosivité	donnée non disponible
k) Pression de vapeur	donnée non disponible
l) Densité de vapeur	donnée non disponible
m) Densité relative	19,3 g/cm ³ à 25 °C
n) Hydrosolubilité	donnée non disponible
o) Coefficient de partage: n-octanol/eau	donnée non disponible
p) Température d'auto-inflammabilité	donnée non disponible
q) Température de décomposition	donnée non disponible
r) Viscosité	donnée non disponible
s) Propriétés explosives	donnée non disponible

t) Propriétés comburantes donnée non disponible

9.2 Autres informations concernant la sécurité
donnée non disponible

10. STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ

10.1 Réactivité

donnée non disponible

10.2 Stabilité chimique

donnée non disponible

10.3 Possibilité de réactions dangereuses

donnée non disponible

10.4 Conditions à éviter

Chaleur, flammes et étincelles. Températures extrêmes et lumière du soleil directe.

10.5 Matières incompatibles

Oxydants forts, halogènes

10.6 Produits de décomposition dangereux

Autres produits de décomposition - donnée non disponible

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

11.1 Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë

donnée non disponible

Corrosion cutanée/irritation cutanée

Peau - lapin - Irritation légère de la peau - 24 h

Lésions oculaires graves/irritation oculaire

Yeux - lapin - Irritation légère des yeux - 24 h

Sensibilisation respiratoire ou cutanée

donnée non disponible

Mutagénicité sur les cellules germinales

Cancérogénicité

IARC: Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC.

Toxicité pour la reproduction

Toxicité pour la reproduction - rat - Oral(e)

Conséquences sur la fertilité: Mortalité du post-implant (ex. implants morts et/ou résorbés par le nombre total d'implants) Malformations spécifiques du développement: Système des muscles squelettiques

Toxicité pour le développement - rat - Oral(e)

Malformations spécifiques du développement: Système des muscles squelettiques

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique

donnée non disponible

Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée

donnée non disponible

Danger par aspiration

donnée non disponible

Effets potentiels sur la santé

Inhalation

Peut être nocif par inhalation. Provoque une irritation du système respiratoire.

15.1 Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

donnée non disponible

15.2 Évaluation de la sécurité chimique

donnée non disponible

16. AUTRES INFORMATIONS

Information supplémentaire

Les informations ci-dessus ont été préparées sur la base des renseignements disponibles les plus sûrs. Elles ne prétendent pas être exhaustives et devront être considérées comme un guide. Neyco, ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit sus-mentionné.

ANNEXE B. FICHE DE DONNEES DE SECURITE DU SILANE

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 1
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS



2.1 : Gaz inflammables

Danger



SECTION 1. Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

1.1. Identificateur de produit

Nom commercial : Silane
N° FDS : 107GIS
Description chimique : Silane
No CAS : 7803-62-5
No CE : 232-263-4
No Index : ---
Formule chimique : SiH₄
N° d'enregistrement : 01-2119436667-29-

1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisations pertinentes identifiées : Utilisé dans la fabrication de composants électroniques ou photovoltaïques. Industriel et professionnel. Faire une analyse des risques avant utilisation. Utilisation en laboratoire. Réaction chimique/synthèse. Gaz de test ou d'étalonnage. Contacter le fournisseur pour plus d'information sur l'utilisation.

1.3. Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

Identification de la société : Air Liquide France Industrie
152 - 160 Av. Aristide Briand
92220 BAGNEUX FRANCE
Tel. : +33 1 53 59 75 55
Adresse e-mail (personne compétente) : Fds.GIS@airliquide.com
Numéro d'appel d'urgence : +33 1 45 42 59 59

SECTION 2. Identification des dangers

2.1. Classification de la substance ou du mélange

Classe de Risques et Code de catégorie - Règlement CE 1272/2008 (CLP)

• Dangers physiques : Gaz inflammables - Catégorie 1 - Danger - (CLP : Flam. Gas 1) - H220
Gaz sous pression - Gaz liquéfiés - Attention - (CLP : Press. Gas) - H280

2.2. Éléments d'étiquetage

Règlement d'Étiquetage CE 1272/2008 (CLP)
• Pictogrammes de danger



Air Liquide France Industrie
152 - 160 Av. Aristide Briand 92220 BAGNEUX FRANCE
Tel. : +33 1 53 59 75 55

En cas d'urgence : +33 1 45 42 59 59

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 2
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 2. Identification des dangers (suite)

- Pictogrammes de danger : GHS02 - GHS04
 - Mention d'avertissement : Danger
 - Mention de danger : Gaz extrêmement inflammable.
Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur.
 - Informations supplémentaires sur les dangers : Spontanément inflammable à l'air.
 - Mentions de précaution
 - Prévention : Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer.
 - Intervention : Fuite de gaz enflammé : Ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans risque. Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger.
 - Stockage : Stocker dans un endroit bien ventilé.
- 2.3. Autres dangers**
- : Spontanément inflammable à l'air.

SECTION 3. Composition/informations sur les composants

Substance.				
Nom de la substance	Contenance	No CAS No CE No Index No. Enregistrement	Classification(DSD)	Classification(CLP)
Silane	: 100 %	7803-62-5 232-263-4 01-2119436667-29-	F+; R12 R17	Flam. Gas 1 (H220) Press. Gas Liquefied (H280)

Ne contient pas d'autres composants ni impuretés qui pourraient modifier la classification du produit.

* 1: Listé dans l'Annexe IV/V de REACH, exempté d'enregistrement.

* 2: Date limite d'enregistrement non dépassée.

* 3: Enregistrement non requis : Substance produite ou importée < 1 T / an.

Voir le texte complet des Phrases-R à la section 16. Voir à la section 16 le texte complet des mentions-H.

SECTION 4. Premiers secours

4.1. Description des premiers secours

- Inhalation : Déplacer la victime dans une zone non contaminée, en s'équipant d'un appareil respiratoire autonome individuel (ARI). Maintenir la victime au chaud et au repos. Appeler un médecin. Pratiquer la respiration artificielle si la victime ne respire plus.
- Contact avec la peau : En cas d'éclaboussures de liquide : rincer à l'eau pendant au moins 15 minutes.
- Contact avec les yeux : Rincer immédiatement et abondamment les yeux avec de l'eau pendant au moins 15 minutes.
- Ingestion : L'ingestion n'est pas considérée comme un mode d'exposition possible.

4.2. Principaux symptômes et effets, aigus et différés

- : Peut causer l'asphyxie à concentration élevée. Les symptômes peuvent être une perte de connaissance ou de motricité. La victime peut ne pas être consciente de l'asphyxie. Peut causer des maux de tête, des nausées et une irritation des voies respiratoires.

4.3. Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires

- : Aucun(e).

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 3
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 5. Mesures de lutte contre l'incendie

- Moyens d'extinction
 - Agents d'extinction appropriés : Eau.
 - Agents d'extinction non appropriés : Halons.

5.2. Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange

- Risques spécifiques : L'exposition au feu peut entraîner la rupture et l'explosion des récipients. Le feu du gaz s'échappant ne peut pas être éteint.
 Produits de combustion dangereux : Poussière de silice (inerte- mais peut irriter les voies respiratoire et les yeux).

5.3. Conseils aux pompiers

- Méthodes spécifiques : Utiliser des moyens d'extinction appropriés au feu aux alentours. L'exposition au feu et à la chaleur peut causer la rupture des récipients de gaz. Refroidir les récipients exposés avec de l'eau pulvérisée depuis un endroit protégé. Ne pas laisser s'écouler. Si possible, arrêter le débit gazeux. Ne pas éteindre une fuite de gaz enflammée, sauf si absolument nécessaire. Une réinflammation spontanée et explosive peut se produire. Éteindre les autres feux.
 Équipements de protection spéciaux pour les pompiers : Dans les espaces confinés utiliser un appareil respiratoire autonome individuel (ARI).

SECTION 6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

6.1. Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence

- : Essayer d'arrêter la fuite.
 Porter un appareil respiratoire autonome individuel (ARI) pour entrer dans la zone, à moins d'avoir contrôlé que celle-ci est sûre.
 Prendre en compte le risque d'atmosphères explosives.
 Évacuer la zone.
 Assurer une ventilation d'air appropriée.
 Éliminer les sources d'inflammation.
 Empêcher la pénétration du produit dans les égouts, les sous-sols, les fosses, ou tout autre endroit où son accumulation pourrait être dangereuse.

6.2. Précautions pour la protection de l'environnement

- : Essayer d'arrêter la fuite.

6.3. Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage

- : Ventiler la zone.
 La poussière déposée peut être nettoyée par aspiration ou la zone lavée à l'eau.

6.4. Référence à d'autres sections

- : Voir aussi les sections 8 et 13.

SECTION 7. Manipulation et stockage

7.1. Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

- Sécurité lors de l'utilisation du produit : Seules les personnes ayant l'expérience et la formation appropriée peuvent manipuler les gaz sous pression.
 Le produit doit être manipulé dans le respect des bonnes procédures industrielles d'hygiène et de sécurité.
 Utiliser seulement l'équipement spécifié, approprié à ce produit, à sa pression et à sa température d'utilisation. Contacter votre fournisseur de gaz en cas de doute.
 Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.
 Purger l'air de l'installation avant d'introduire le gaz.
 Maintenir à l'écart de toute source d'ignition (y compris de charges électrostatiques).
 Ne pas fumer pendant la manipulation du produit.
 Évaluer les risques potentiels d'atmosphère explosive et le besoin d'équipements anti-explosion (ATEX).
 N'utiliser que des outils non étincelant.
 Vous assurer que toute l'installation gaz a été (ou est régulièrement) contrôlée pour les fuites, avant utilisation.

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 4
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 7. Manipulation et stockage (suite)

Sécurité lors de la manutention du récipient de gaz	<p>Éviter les retours d'eau, d'acides et d'alkalis.</p> <p>: Se reporter aux instructions du fournisseur pour la manutention du récipient.</p> <p>Interdire les remontées de produits dans le récipient.</p> <p>Protéger les bouteilles des dommages physiques, ne pas les tirer, les rouler, les glisser, les laisser tomber.</p> <p>Pour déplacer les bouteilles même sur une courte distance, utiliser un chariot (roule bouteilles, etc.), conçu pour le transport de bouteilles.</p> <p>Laisser le chapeau de protection du robinet en place jusqu'à ce que le récipient soit à nouveau sécurisé soit par un mur soit par un support ou placé dans un conteneur ou mises en position d'utilisation.</p> <p>Si l'utilisateur rencontre une quelconque difficulté lors de l'ouverture ou de la fermeture du robinet de la bouteille, il doit interrompre l'utilisation et contacter le fournisseur.</p> <p>Ne jamais chercher à réparer ou modifier le robinet d'un récipient ou ses dispositifs de décompression.</p> <p>Les robinets endommagés doivent être immédiatement signalés au fournisseur.</p> <p>Maintenir les robinets des récipients propres et non contaminés, particulièrement par de l'huile ou de l'eau.</p> <p>Si le récipient en a été équipé, dès qu'il a été déconnecté de l'installation, remettre en place le chapeau ou le bouchon de sortie du robinet .</p> <p>Fermer le robinet du récipient après chaque utilisation et lorsqu'il est vide, même s'il est encore raccordé à l'équipement.</p> <p>Ne jamais tenter de transférer les gaz d'une bouteille/récipient, dans un autre emballage.</p> <p>Ne jamais utiliser une flamme directe ou un chauffage électrique pour augmenter la pression dans le récipient.</p> <p>Ne pas enlever ou détériorer les étiquettes mises par le fournisseur pour identifier le contenu de la bouteille.</p>
--	---

7.2. Conditions nécessaires pour assurer la sécurité du stockage, tenant compte d'éventuelles incompatibilités

- : Respecter toute les réglementations et exigences locales pour le stockage des récipients.
- Entreposer à l'écart des gaz combustibles et des autres matières combustibles.
- Stocker le récipient dans un endroit bien ventilé, à température inférieure à 50°C. Les récipients doivent être stockés en position verticale et sécurisés pour éviter les chutes . Les récipients en stock doivent être périodiquement contrôlés pour leur état général et l'absence de fuite. Les protections des robinets des récipients ou les chapeaux doivent être en place.
- Stocker les récipients dans des endroits non exposés au risque de feu et éloignés des sources de chaleur et d'ignition. Tenir à l'écart des matières combustibles. Toutes les installations électriques dans les stockages doivent être compatibles avec le risque d'exposition aux atmosphères potentiellement explosives.
- Les récipients ne doivent pas être stockés dans des conditions susceptibles d'aggraver la corrosion.

7.3. Utilisation(s) finale(s) particulière(s)

- : Aucun(e).

SECTION 8. Contrôles de l'exposition/protection individuelle

8.1. Paramètres de contrôle

Limites d'exposition professionnelle	
Silane	: VME - France [mg/m ³] : 7
	: VME - France [ppm] : 5
DNEL: niveau dérivé sans effet (travailleurs)	: Non disponible.
Inhalation -court terme (systémique) [mg/m ³]	: Non disponible.

8.2. Contrôles de l'exposition

8.2.1. Contrôles techniques appropriés	: Produit devant être manipulé dans un système clos.
	: Les équipements sous pression doivent être régulièrement contrôlés pour vérifier l'absence de fuites.
	: S'assurer que les limites d'exposition ne sont pas dépassées.
	: Des détecteurs de gaz doivent être utilisés lorsque des gaz / vapeurs inflammables sont

Air Liquide France Industrie
152 - 160 Av. Aristide Briand 92220 BAGNEUX FRANCE
Tel. : +33 1 53 59 75 55

En cas d'urgence : +33 1 45 42 59 59

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 5
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 8. Contrôles de l'exposition/protection individuelle (suite)

<p>8.2.2. Équipements de protection individuelle</p>	<p>susceptibles d'être relâchés. Maintenir une ventilation d'extraction appropriée localement et de l'ensemble. Penser à analyser les risques (plan de prévention, permis de travail,) ex. pour la maintenance.</p> <p>: Une analyse des risques de l'utilisation du produit doit être menée et documentée dans tous les lieux de travail concernés par l'utilisation du produit afin de choisir les équipements personnels de sécurité concernant les risques identifiés. Les recommandations suivantes sont à envisager: Porter des lunettes de sécurité équipées de protections latérales. Porter des gants de protection en cuir et des chaussures de sécurité pour manutentionner les bouteilles. Porter des lunettes de sécurité étanches et un écran facial lors des opérations de transvasement ou de déconnexion des lignes de transfert. Considérer le port de vêtements de sécurité anti-feu et anti-électricité statique.</p>
<p>8.2.3. Contrôles d'exposition ambiante</p>	<p>: Se référer à la réglementation locale pour les restrictions d'émission dans l'atmosphère. Voir la section 13 pour les méthodes spécifiques au traitement des déchets de gaz.</p>

SECTION 9. Propriétés physiques et chimiques

9.1. Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Aspect	: Gaz.
État physique à 20°C / 101.3kPa	: Incolore.
Couleur	: Non détectable à l'odeur.
Odeur	: La détection des seuils par l'odeur est subjective et inappropriée pour alerter en cas de surexposition.
Seuil olfactif	: -186
Point de fusion [°C]	: -111
Point d'ébullition [°C]	: 1,4 à 100 Pyrophorique.
Domaine d'inflammabilité [%vol dans l'air]	: -3,5
Température critique [°C]	: Non applicable.
Pression de vapeur [20°C]	: 1,1
Densité relative, gaz (air=1)	: 0,55
Densité relative, liquide (eau=1)	: Pas de donnée fiable disponible.
Solubilité dans l'eau [mg/l]	: < 85
Température d'auto inflammation [°C]	

9.2. Autres informations

Autres données	: Gaz ou vapeur plus lourd que l'air. Peut s'accumuler dans les endroits confinés, en particulier dans les points bas et les sous-sols.
Masse molaire [g/mol]	: 32
Point d'éclair [°C]	: Non applicable aux gaz et aux mélanges de gaz.
Coefficient de partition de n-octanol dans l'eau [log Kow]	: Non applicable aux gaz non organiques.
Vitesse d'évaporation (éther=1)	: Non applicable aux gaz et aux mélanges de gaz.

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 6
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 10. Stabilité et réactivité

10.1. Réactivité

: Pas de danger de réactivité autres que les effets décrits dans les sections ci-dessous.

10.2. Stabilité chimique

: Stable dans les conditions normales.

10.3. Possibilité de réactions dangereuses

: Peut former un mélange explosif avec l'air. Peut s'enflammer spontanément à l'air (la flamme ne peut pas être éteinte). Peut former avec l'air un mélange spontanément explosif violent. Peut réagir violemment avec les oxydants.

10.4. Conditions à éviter

: Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. – Ne pas fumer.

10.5. Matières incompatibles

: Air, Comburant.
Pour plus d'informations sur la compatibilité, se référer à l'ISO 11114.

10.6. Produits de décomposition dangereux

: Pas de produits de décomposition dangereux dans les conditions normales d'utilisation et de stockage.

SECTION 11. Informations toxicologiques

11.1. Informations sur les effets toxicologiques

Toxicité aiguë	: Ce produit n'a pas d'effet toxicologique connu.
Inhalation par les rats CL50 [ppm/4h]	: 9500
Corrosion cutanée / irritation cutanée	: Pas d'effet connu avec ce produit.
Lésions oculaires graves/irritation oculaire	: Pas d'effet connu avec ce produit.
Sensibilisation respiratoire ou cutanée	: Pas d'effet connu avec ce produit.
Cancérogénicité	: Pas d'effet connu avec ce produit.
Mutagénicité des cellules	: Pas d'effet connu avec ce produit.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles — exposition unique	: Peut causer des nausées et une irritation des voies respiratoires. L'hydrolyse des silanes dans le corps forme de l'acide silicique ou de la silice hydratée.
Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée	: Pas d'effet connu avec ce produit.
Danger par inhalation	: Non applicable aux gaz et aux mélanges de gaz.

SECTION 12. Informations écologiques

12.1. Toxicité

: Aucune donnée disponible.

12.2. Persistance et dégradabilité

: Aucune donnée disponible.

12.3. Potentiel de bioaccumulation

: Aucune donnée disponible.

12.4. Mobilité dans le sol

: Aucune donnée disponible.

12.5. Résultats des évaluations PBT et VPVB

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 7
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 12. Informations écologiques (suite)

: Aucune donnée disponible.

12.6. Autres effets néfastes

Effet sur la couche d'ozone : Aucun(e).
 Effet sur le réchauffement global : Pas d'effet connu avec ce produit.

SECTION 13. Considérations relatives à l'élimination
13.1. Méthodes de traitement des déchets

: Laver à l'eau les gaz de combustion pour les débarrasser de la silice.
 Ne pas évacuer dans les endroits où il y a un risque de former un mélange explosif avec l'air.
 Le gaz rejeté doit être brûlé dans un brûleur approprié équipé d'un anti-retour de flamme.
 Ne pas rejeter dans tout endroit où son accumulation pourrait être dangereuse.
 Pour plus de recommandation sur les méthodes d'élimination des gaz, se référer au code de bonnes pratiques de l'EIGA Doc 30/10 "Disposal of gases", téléchargeable sur <http://www.eiga.org>.

13.2. Informations complémentaires

: Aucun(e).

SECTION 14. Informations relatives au transport

Numéro ONU : 2203
 Étiquetage ADR, IMDG, IATA



: 2.1 : Gaz inflammables

Transport terrestre (ADR/RID)

I.D. n° : 23
 Désignation officielle de transport ONU : SILANE
 Classe(s) de danger pour le transport : 2
 Code de classification : 2 F
 Instruction(s) d'emballage : P200
 Restriction de passage en tunnels : B/D : Passage interdit dans les tunnels de catégorie B et C lorsque les marchandises sont transportées en citerne. Passage interdit dans les tunnels de catégorie D et E.
 Dangers pour l'environnement : Aucun(e).

Transport par mer (IMDG)

Désignation officielle de transport : SILANE
 Classe : 2.1
 Groupe d'emballage : P200
 Plan de secours (EmS) - Incendie : F-D
 Plan de secours (EmS) - Epandage : S-U
 Instruction d'emballage : P200

Transport Aérien (ICAO-TI / IATA-DGR)

Désignation officielle de transport (IATA) : SILANE
 Classe : 2.1

	FICHE DE DONNEES DE SECURITE	Page : 8
		Edition révisée n° : 2 - 30
		Date de révision : 4 / 11 / 2013
		Rév. précéd. : 21 / 9 / 2011
Silane		107GIS

SECTION 14. Informations relatives au transport (suite)

Passager et avion cargo Avion cargo uniquement	: NE PAS EMBARQUER DANS UN AVION AVEC DES PASSAGERS : INTERDIT : Éviter le transport dans des véhicules dont le compartiment du chargement n'est pas séparé de la cabine de conduite. S'assurer que le conducteur du véhicule connaît les dangers potentiels du chargement ainsi que les mesures à prendre en cas d'accident ou autre situation d'urgence. Avant de transporter les récipients: - S'assurer que les récipients sont fermement arimés. - S'assurer que le robinet de la bouteille est fermé et ne fuit pas. - S'assurer que le bouchon de protection de sortie du robinet (quand il existe) est correctement mis en place. - S'assurer que le dispositif de protection du robinet (quand il existe) est correctement mis en place. - S'assurer qu'il y a une ventilation appropriée.
---	--

SECTION 15. Informations réglementaires

15.1. Réglementations/législation particulières à la substance ou au mélange en matière de sécurité, de santé et d'environnement

Législation UE

Restrictions d'utilisation	: Aucun(e).
Réglementation Seveso 96/82/EC	: Inclus.

Législation nationale

Réglementation nationale	: S'assurer que toutes les réglementations nationales ou locales sont respectées.
--------------------------	---

15.2. Évaluation de la sécurité chimique

: Soit ce produit n'est pas soumis à REACH, soit il n'atteint pas le seuil du volume requérant un rapport de sécurité chimique (CSR) soit une évaluation du risque chimique (CSA) n'a pas encore été faite.

SECTION 16. Autres informations

Indication de changements	: Fiche de données de sécurité revue selon le règlement de la commission (EU) 453/2010.
Conseils relatifs à la formation	: S'assurer que les opérateurs comprennent bien les risques d'inflammabilité. Les risques d'asphyxie sont souvent sous-estimés et doivent être soulignés pendant la formation des opérateurs.
Liste du texte complet des Phrases-R en section 3	: R12 : Extrêmement inflammable. R17 : Spontanément inflammable à l'air.
Liste du texte complet des Mentions de dangers H en section 3	: H220 - Gaz extrêmement inflammable. H280 - Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur.
Note	: La présente Fiche de Données de Sécurité a été établie conformément à la législation de l'Union Européenne applicable.
DÉNÉGATION DE RESPONSABILITÉ	: Malgré le soin apporté à sa rédaction de ce document, aucune responsabilité ne saurait être acceptée en cas de dommage ou d'accident résultant de son utilisation. Les informations données dans ce document sont considérées comme exactes au moment de son impression. Avant d'utiliser ce produit pour une nouvelle application ou pour des essais, une étude approfondie de compatibilité des matériaux et une analyse des risques doivent être faites.

Fin du document

ANNEXE C. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.

1. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POUDRES

Cette annexe présente les principales techniques de caractérisation utilisées au cours de l'étude. Après chaque essai de dépôt, il est nécessaire d'utiliser ces différentes techniques afin de déterminer:

- les caractéristiques de la couche de silicium, comme notamment sa composition, son épaisseur, sa nature cristallographique et ses propriétés d'adhérence,
- ces mêmes propriétés aux interfaces W/dépôt ou U(Mo)/dépôt.

1.1. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET MICROANALYSE X

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Il utilise un fin faisceau d'électrons primaires produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon [Ruste, 2013]. Les électrons primaires qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau. Ils vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires (cf. Figure 87) :

- réémission d'électrons et de photons (émission électronique rétrodiffusée avec des chocs élastiques ou inélastiques, émission électronique secondaire, d'électrons Auger...),
- absorption d'électrons,
- courants induits, potentiels électriques,
- élévation de température locale, vibration du réseau.

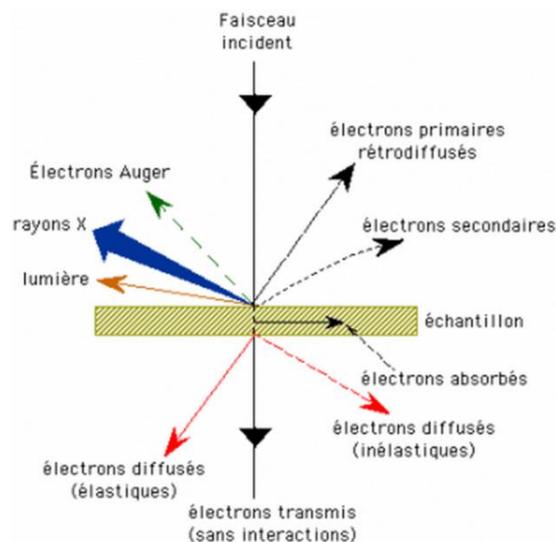


Figure 87 : Radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon
(www.mssmat.ecp.fr/)

Un microscope électronique à balayage possède souvent à minima 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon. Les électrons de faible énergie sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. La récupération de ces différents signaux permet la formation d'une image représentative de la morphologie de l'échantillon et de la topographie de sa surface. De plus, lorsque le matériau excité par le faisceau incident retombe dans son état fondamental, il émet un rayonnement X. L'énergie de ces rayons X est caractéristique de l'atome émetteur. Les espèces atomiques constitutives de l'échantillon peuvent alors être identifiées. Cette technique d'analyse des rayons X (EDX), associée au MEB, permet d'obtenir des informations qualitatives sur la présence d'éléments atomiques.

Des observations ont été pratiquées au SAP du LGC avec le MEB LEO 435 VP de Zeiss sur nos échantillons afin d'obtenir des informations sur la morphologie et l'état de surface des particules. Quelques échantillons ont également été observés au MEB du LCU où deux appareils se sont succédés durant la période de la thèse : un Philips XL30 FEG puis un FEI Nova Nano SEM 450.

1.2. MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ET MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION PAR BALAYAGE

Contrairement au MEB dans lequel un pinceau très fin d'électrons dont les trajectoires sont presque parallèles balaye l'échantillon, le principe du Microscope Electronique en Transmission (MET) (ou en anglais Transmission Electron Microscopy, TEM) repose sur un faisceau d'électrons suffisamment accélérés pour que la longueur d'onde associée soit inférieure au nanomètre [Ruste, 2013]. La résolution du MET (environ 0,1 nm) est donc meilleure que celle du MEB (environ 1 nm).

Un microscope électronique en transmission par balayage (METB) (ou en anglais Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)) allie certains aspects du MEB et du MET. Une source d'électrons focalise un faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon. Un système de lentilles magnétiques permet à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser.

Dans le cadre de nos études, quelques analyses au MET ont été réalisées par le laboratoire SERMA TECHNOLOGIE de Grenoble avec un TEM Tecnai Osiris de FEI.

1.3. DIFFRACTOMETRIE DE RAYONS X

La diffractométrie de rayons X (DRX) permet la détermination des phases minérales micro et polycristallines des matériaux. Du fait de leur énergie et de leur longueur d'onde, de l'ordre de l'angström, les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes. Leur interaction avec la matière informe sur la densité électronique, soit la nature des atomes et leurs positions relatives.

Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X monochromatiques et parallèles, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (cf. Figure 88a).

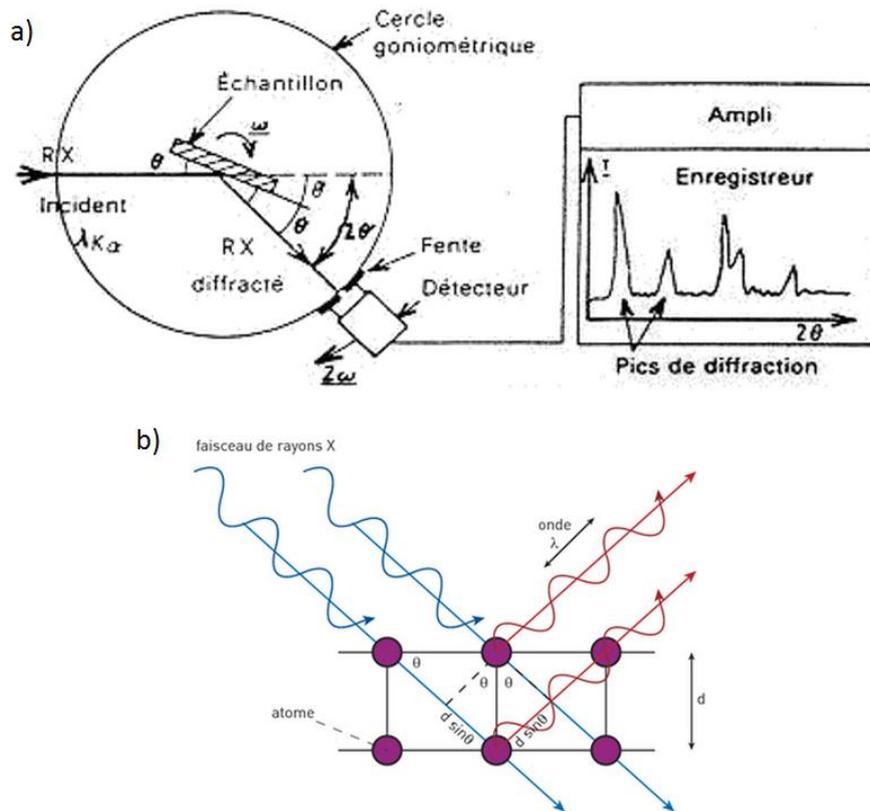


Figure 88 : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X [aasaa.free.fr/Methodes/Dx/DiffractionX.ht] (a) et exemple de conditions de diffraction dans le cas d'un plan atomique (100) (b) [neel.cnrs.fr]

Les rayons X diffusés interfèrent entre eux (comme les deux ondes bleues sur la figure 88b) et donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur. L'intensité du rayonnement X détectée est enregistrée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau, la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme ». Le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) ou celles de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data), faisant correspondre les distances interréticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé [aasaa.free.fr/Methodes/Dx/DiffractionX.htm].

L'appareil ayant permis de faire de la DRX sur nos échantillons est un D8 Advance de Bruker au CEA et un SEIFERT de modèle XRD 3000 TT au CIRIMAT à Toulouse.

1.4. GRANULOMETRIE LASER

La diffraction laser permet de déterminer les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées [malvern.com]. Cette technique permet la mesure de tailles comprises entre 0,02 et 2000 μm . Il existe deux modes de dispersion des poudres : voie sèche ou voie humide. La granulométrie laser est basée sur la capacité des particules à diffracter, diffuser, réfracter, absorber et transmettre la lumière (cf. Figure 89). Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs.

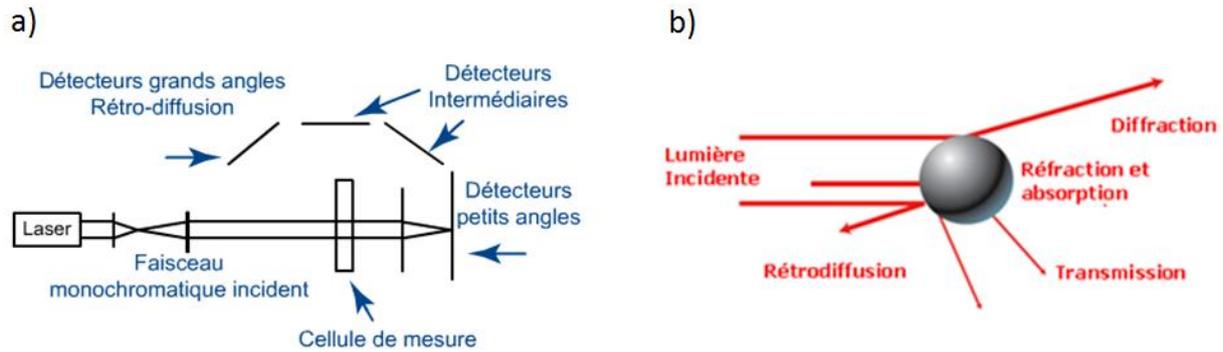


Figure 89 : Schéma de principe de la granulométrie laser [nte.ines-albi.fr] (a) et interactions rayon lumineux-particule (b) [malvern.com]

Les particules présentes dans un faisceau laser monochromatique diffractent la lumière selon des angles fixes fonction du diamètre de ces particules. Une lentille convergente forme l'image du faisceau diffracté en forme d'anneaux sur un détecteur dans le plan focal. La lumière non diffractée est toujours focalisée dans le foyer sur l'axe optique. Un traitement mathématique complexe permet de calculer la distribution en tailles des particules à partir des intensités de la lumière diffractée aux différents endroits du motif de diffraction. Le résultat du calcul donne un diamètre de particule équivalent à celui d'une bille qui diffracterait la lumière selon le même spectre.

Un granulomètre laser Malvern Mastersizer Scirocco 2000 (voie sèche) est utilisé au SAP du LGC tandis qu'un granulomètre LS 13320 de Beckman Coulter (voie humide) est utilisé au CEA.

1.5. NANOINDENTATION

Le principe de la nanoindentation [Maciejajak *et al.*, 2007] consiste à enfoncer, sous une contrainte et un temps donnés, un indenteur de géométrie déterminée à la surface d'un matériau (cf. Figure 90a). L'indenteur laisse alors une marque sur le matériau qui est ensuite mesurée et permet, par le calcul des conditions de pression et de durée de l'essai, de déterminer la dureté du matériau.

Il existe une grande variété d'essais de dureté, essais de dureté de Berkovitch, de Vickers, de Rockwell... selon la nature et la forme des indenteurs utilisés (cf. Figure 90b).

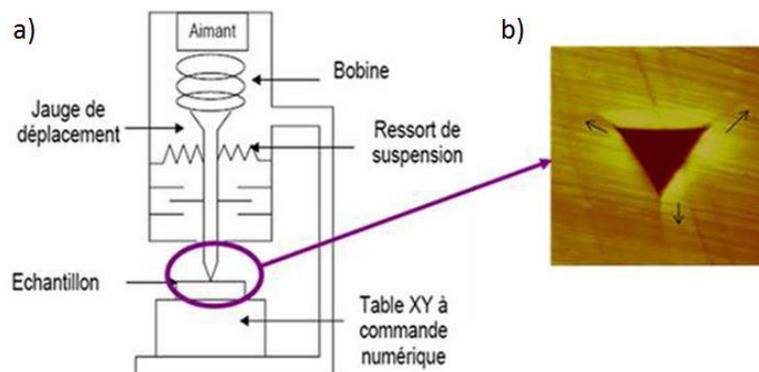


Figure 90 : Schéma de principe de la nanoindentation (a), empreinte d'indenteur Berkovitch [www.institut-numérique.org] (b)

La dureté est donnée en mégapascal (MPa) puisqu'elle est le rapport d'une force en newton sur une surface calculée en millimètres carrés. L'enregistrement de la force en fonction de la pénétration permet de déterminer un module de pénétration, aussi exprimé en pascal, caractéristique de l'élasticité du matériau, analogue au module d'Young. Le module d'Young ou module d'élasticité (ou encore module de traction) est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope.

Dans le cadre de notre étude, des essais de nano-indentations ont été réalisés par le laboratoire de l'INSA de Rennes (UMR CNRS 6226) avec l'instrument Ultra nano Hardness Testeur d'Anton Paar et au CEA avec un PI85 d'Hysitron sur des poudres compactées et polies, ainsi que sur un échantillon préparé au moyen d'un crosspolisher (voir paragraphe suivant sur les techniques de préparation des échantillons).

1.6. AUTRES ANALYSES

Les principales techniques de caractérisation ont été décrites ici, cependant, de nombreuses autres options, déjà implémentées dans les instruments comme les MEB ou MET ont pu être testées. C'est notamment le cas des analyses en EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), qui mettent en évidence les éléments dits « légers » (contrairement aux analyses EDX qui mettent en évidence les éléments dits lourds). Nous pouvons aussi citer la diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron BackScattered Diffraction, EBSD) aussi très répandue, ou encore les analyses HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)....

2. TECHNIQUES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les techniques de caractérisation nécessitent parfois des mises en forme particulières des échantillons. Ces dernières sont décrites dans les parties suivantes.

2.1. BROYAGE DES POUDRES

Cette méthode permet de « fracturer » les particules de tungstène revêtues de silicium dans le but de mettre en évidence la section de la couche et d'en déterminer l'épaisseur au MEB (cf. Figure 91a). Quelques milligrammes de poudre suffisent. La poudre est broyée au moyen d'un mortier. Il faut plusieurs minutes pour obtenir la fracturation de quelques particules. Après broyage, la poudre est déposée sur un support de scotch carbone. Cette méthode permet une vérification rapide de l'épaisseur. Elle présente cependant l'inconvénient de ne pas toujours révéler des angles de profil de couche qui permettent une mesure précise de l'épaisseur. Pour cette raison, la détermination de l'épaisseur de la couche s'effectue dans un deuxième temps sur des compacts polis.

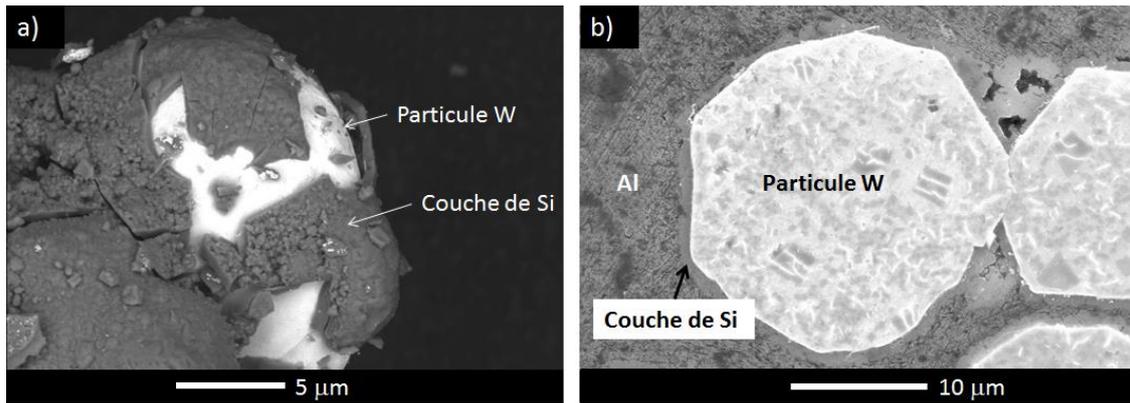


Figure 91 : Particules de tungstène revêtues de silicium, échantillon broyé (a) et compact poli (b)

2.2. MISE EN FORME DES COMPACTS

Cette méthode de mise en forme permet de révéler des vues de profil de l'épaisseur de couche (cf. Figure 91b). Le principe est de mélanger de la poudre de tungstène revêtue de silicium dans 0,9 g de poudre d'aluminium. Le tout est ensuite pressé à l'aide d'une presse manuelle afin d'obtenir un compact cylindrique d'environ 1 cm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur. Le compact est ensuite poli mécaniquement jusqu'à une finition de type « miroir » obtenue à l'aide d'une suspension diamantée de granulométrie 1 μm. Le compact est ensuite nettoyé aux ultrasons avant d'être collé sur le support permettant son passage au MEB.

2.3. PREPARATION D'UNE LAME MINCE PAR CROSSPOLISHER

Une autre mise en forme de l'échantillon permet d'obtenir des vues en coupes des particules de tungstène revêtues de silicium. La technique consiste à maintenir la poudre dans une résine et chaque échantillon (poudre + résine) est séparé par une lame de verre (cf. Figure 92). Le matériau est ensuite poli par des ions au crosspolisher (appareil de marque JEOL implanté au laboratoire du CNRS de Bordeaux).

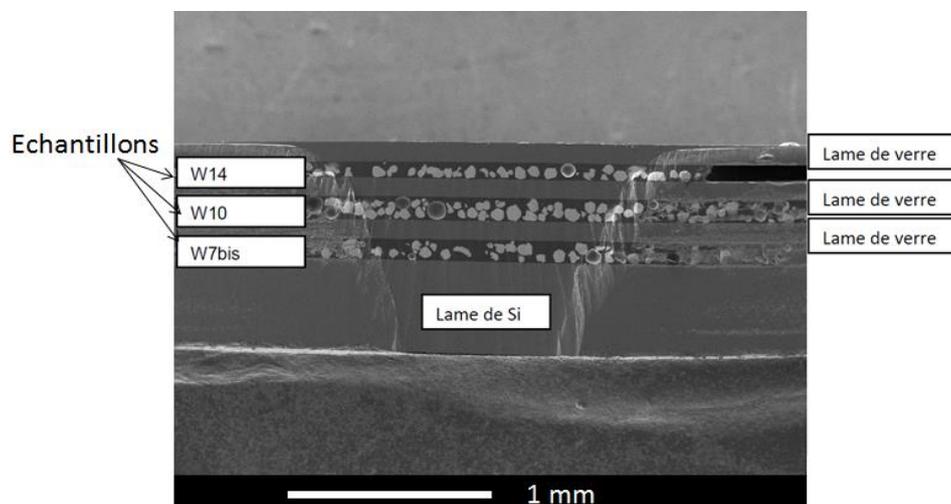


Figure 92 : Lame polie par des ions au crosspolisher

2.4. PREPARATION D'UNE LAME MINCE PAR UN FAISCEAU D'IONS FOCALISES

La préparation d'une lame mince par un faisceau d'ions focalisés (ou en anglais Focused Ion Beam, FIB) sur une particule de tungstène revêtue de silicium permet de faire des analyses plus précises par MET dans l'épaisseur de la couche déposée. Cela permet notamment de vérifier le caractère amorphe ou cristallin, et de connaître notamment la composition de la couche au niveau de l'interface W/dépôt (présence de porosité, décohésion, qualité de l'interface, impuretés...). La technique consiste à creuser, à l'aide d'un faisceau d'ions, deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone d'échantillon que l'on veut prélever. Le mur résultant constitue la lame mince, de 20 μm de long et de 5 μm de large avec une épaisseur de 50 à 80 nm (cf. Figure 93a).

Dans le cadre de nos études, c'est le laboratoire SERMA Technologie de Grenoble qui a préparé des lames minces avec l'instrument FIB Dual Bean Strata 400S de FEI et les a analysées avec un TEM Tecnai Osiris de FEI. Un dépôt de protection de Pt/SiO₂ (cf. Figure 93b) a été réalisé à la surface du dépôt pour le protéger, avant l'abrasion ionique.

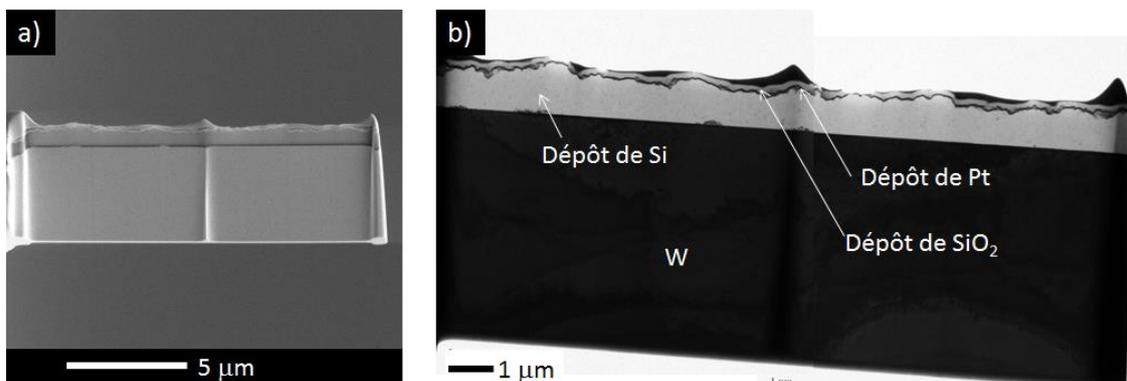


Figure 93 : *Vue d'ensemble (a) et zoom sur la lame mince (b) obtenue à partir d'une particule de W recouverte d'une couche de Si*

ANNEXE D. ETUDE THERMIQUE DES REACTEURS DU LGC

Les études de dépôts prévues au LGC visent des températures allant de 610 à 645°C. Ces températures n'ayant jamais été testées sur les réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre, une étude préalable du comportement thermique des réacteurs a dû être effectuée. Cela a été réalisé en vue d'éviter les surchauffes et de préserver leur intégrité mais aussi de s'assurer qu'une température de 645 ou 650°C pourrait bien être atteinte au sein du lit, en vue de satisfaire notre étude.

Le principe est d'établir le lien existant entre les températures consigne (de commande ou de régulation) et les températures obtenues au sein du lit fluidisé. Les températures de consigne correspondent aux températures des parois du réacteur, qu'il est possible de contrôler par le biais de régulateurs PID. Ces consignes sont au nombre de deux : une température de consigne pour le haut du réacteur (Régulateur haut) et une autre pour le bas (Régulateur bas). En général la température de consigne est la même pour ces deux zones. Les précédentes études de dépôt effectuées par Montaigu, (2012) ont montré une différence de température (entre température de commande et température du lit) d'environ 70°C. Les réacteurs ne sont pas construits en acier réfractaire et ne peuvent donc pas supporter des températures de plus de 800°C.

1500 g et 740 g de poudre de tungstène ont été versés dans les réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre en vue de simuler un dépôt. Plusieurs températures de consignes ont été testées, ainsi que plusieurs vitesses d'argon (ou de rapport U_g/U_{mf}) en vue de connaître les réponses thermiques au sein du lit. Les figures 94 et 95 montrent les différentes réponses thermiques des réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre en fonction des températures de consigne et des vitesses d'argon.

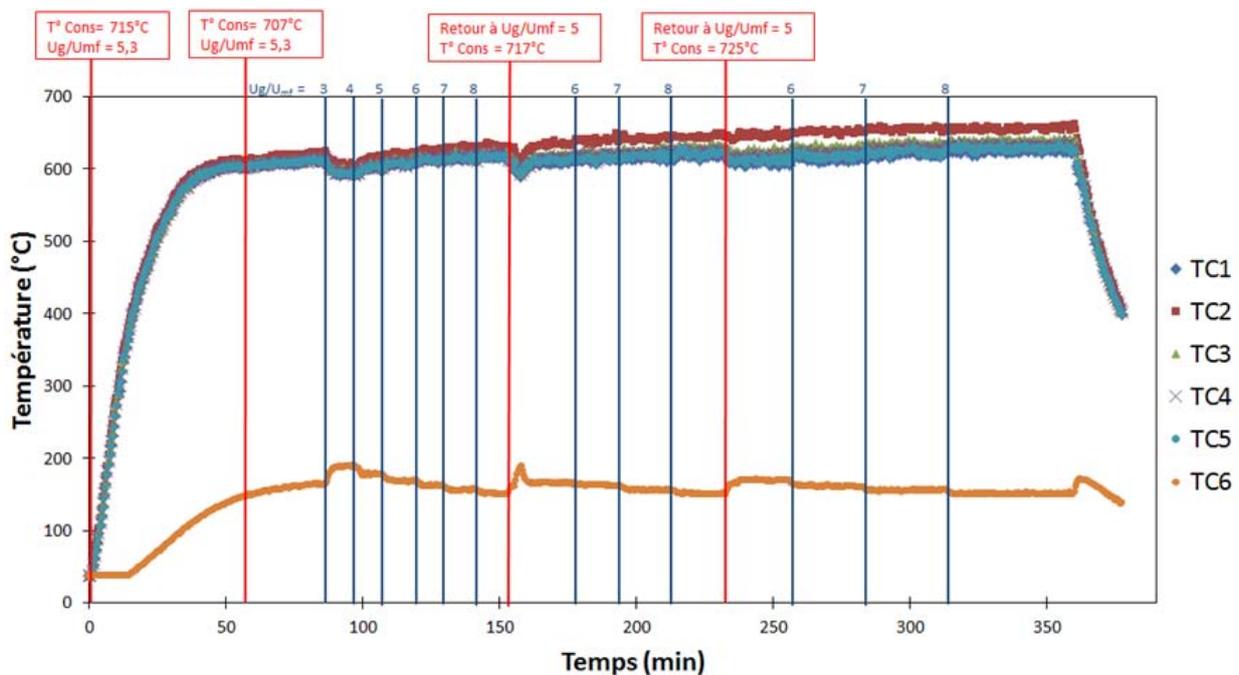


Figure 94 : Profil des températures dans un réacteur de 3,8 cm de diamètre en fonction de différentes températures de consigne et de différentes vitesses d'argon.

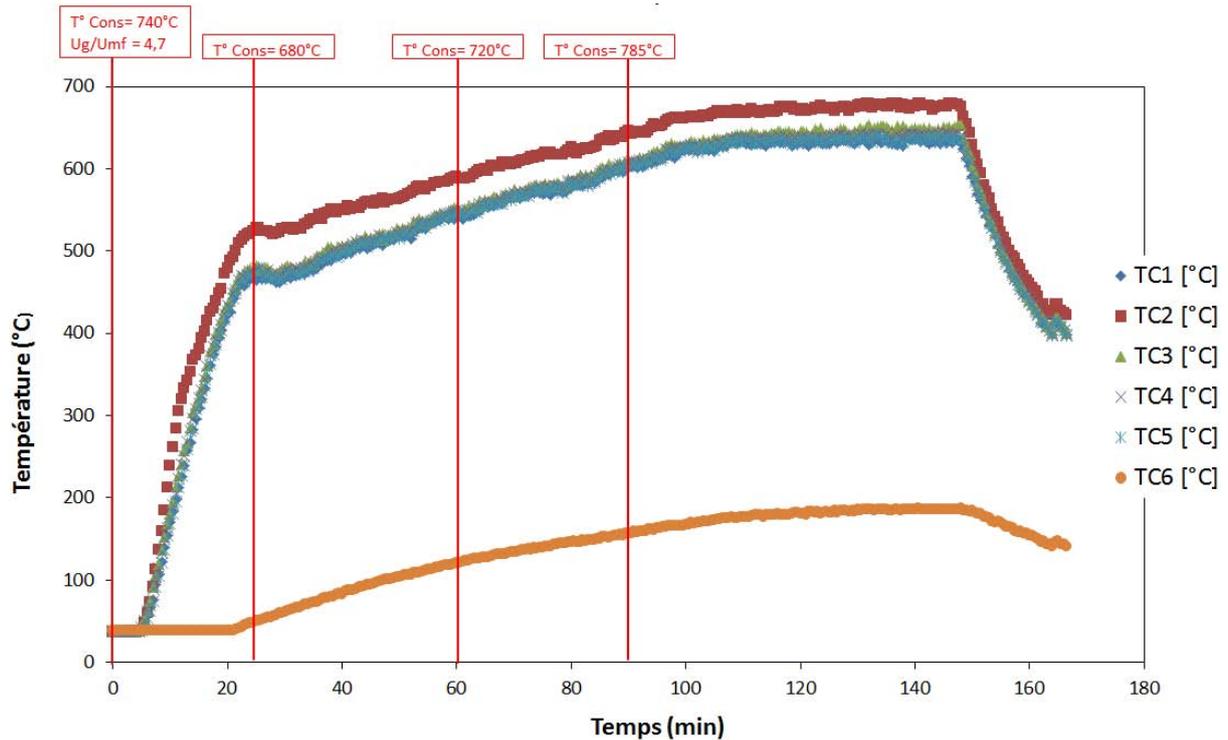


Figure 95 : Profil des températures dans un réacteur de 3,0 cm de diamètre en fonction de différentes températures de consigne.

Cette étude thermique permet de mettre en évidence qu'il est possible d'obtenir une température moyenne du lit fluidisé de 645°C au sein des réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre, sans les détériorer. Un rapport de fluidisation proche de 5 semble être optimal (au-delà, il n'y a pas d'amélioration flagrante de la thermique et en dessous, le brassage est moins intense et les transferts thermiques ne sont pas optimum). De façon générale, les essais thermiques et de dépôt montre qu'il faut entre 1 et 2 h pour obtenir une température proche de 645°C dans les réacteurs du LGC. La température de consigne est plus élevée (de 740 à 780°C) dans la colonne de 3,0 cm de diamètre que dans la colonne de 3,8 cm (de 710°C à 740°C).

Cette étude thermique a été menée simultanément pour les diamètres de 3,0 et 3,8 cm, notamment pour l'étude des effets de bord lors de la réduction du diamètre. Il a été constaté un gradient thermique plus important dans le réacteur de 3,0 cm de diamètre par rapport au réacteur de 3,8 cm, pour une même température moyenne au sein du lit.

ANNEXE E. TEMPERATURES MOYENNES REELLES MESUREES DANS LE LIT AVANT, PENDANT ET APRES DEPOT, POUR TOUS LES ESSAIS DE DEPOT DE TOULOUSE.

Pour tous les essais de dépôt réalisés à Toulouse dans les réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre, les températures moyennes réelles obtenues avant, pendant et après dépôt ont été retranscrites dans le tableau 23.

La température moyenne (T_{moy}) mesurée correspond à la moyenne de toutes les températures mesurées par les 5 thermocouples (TC1 à TC5), situés de 1 à 12 cm au-dessus du fritté. T_{moy} avant dépôt correspond à la mesure des températures moyennée sur environ 15 minutes juste avant d'injecter le silane dans le réacteur. T_{moy} pendant le dépôt correspond à la mesure des températures moyennée sur toute la durée du dépôt. Et enfin, T_{moy} après dépôt correspond à la mesure des températures moyennée sur 5 minutes juste après l'arrêt de l'injection du silane dans le réacteur.

Tableau 23 : *Températures réelles obtenues lors des dépôts réalisés à Toulouse.*

Essai	T_{moy} visée du lit (°C)	Diamètre de réacteur (cm)	Durée du dépôt (min)	T_{moy} mesurée juste avant dépôt (°C)	T_{moy} mesurée pendant dépôt (°C)	T_{moy} mesurée après dépôt (°C)
W7bis	610	3,8	120	614,4	602,5	617,6
W8	625	3,8	120	627,2	631,0	634,5
W9	635	3,8	120	637,5	646,7	647,9
W10	645	3,8	120	642,7	650,5	651,8
W11	645	3,8	60	642,9	643,0	648,7
W12	645	3,8	60	644,3	651,5	651,1
W14	645	3,8	120	640,0	647,1	645,1
W15	645	3,0	180	640,5	658,2	660,1
W16	645	3,0	180	646,5	657,8	658,0
W17	645	3,8	180	642,5	655,1	656,2

ANNEXE F. DONNEES SUPPLEMENTAIRES CONCERNANT L'INFLUENCE DU DIAMETRE DU REACTEUR ET DE LA VITESSE DE GAZ SUR LES CARACTERISTIQUES DU DEPOT DE Si

Des essais de dépôt ont été effectués à 645°C avec 0,5% de fraction volumique de silane dans des réacteurs de 3,8 et 3,0 cm de diamètre contenant 1500 et 740 g de poudre de W respectivement et avec des vitesses de gaz de 4,7 à 6 U_{mf} .

L'influence du diamètre du réacteur et de la vitesse du gaz fluidisant permettent d'influer généralement les transferts thermiques. L'optimisation du brassage des particules s'effectue avec une augmentation de la vitesse du gaz et une augmentation du diamètre du réacteur, ce qui s'accompagne généralement par une réduction du temps de séjour du gaz. L'influence de ces paramètres sur la conduite du procédé a été décrite dans la thèse, et les caractérisations réalisées sur les échantillons ne permettent aucunement de statuer sur leur impact.

Nous apportons ici les images et les courbes issues de ces caractérisations en complément. Les analyses par granulométrie laser en figure 96 montrent effectivement qu'il n'y a pas eu de formation d'agglomérats au sein du lit. L'épaisseur du dépôt ainsi que sa morphologie n'ont pas été impactées par ces paramètres comme le montrent le tableau 24 et les figures 97 et 98.

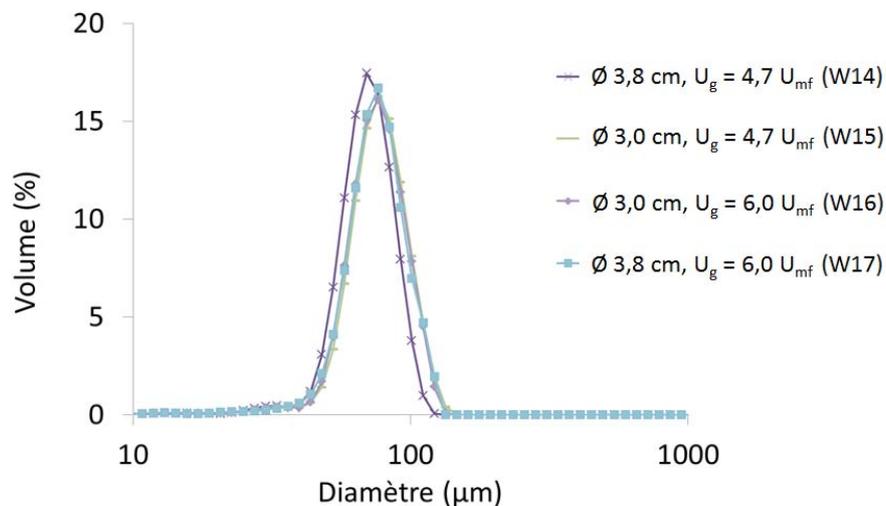
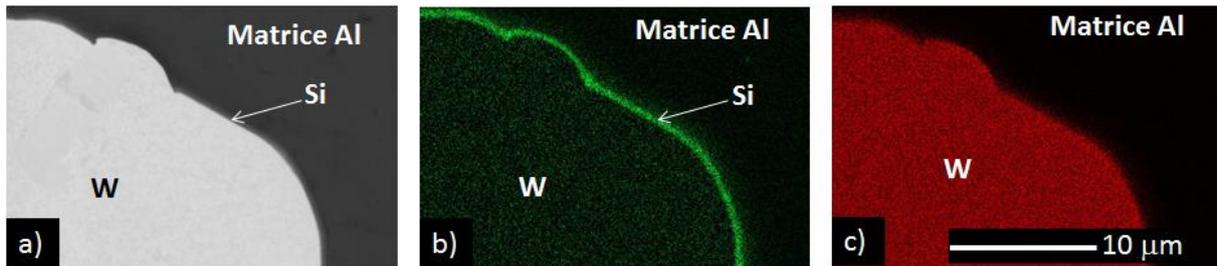
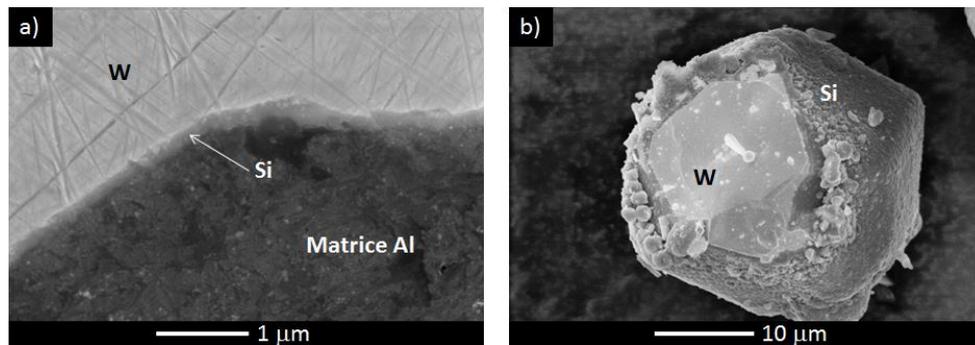


Figure 96 : Granulométrie de la poudre après essais de dépôt pour différents diamètres de réacteur et différentes vitesses de gaz ($v_{silane} = 0,5\%$, 645°C).

Tableau 24 : Epaisseurs moyennes mesurées au MEB et vitesses de dépôt

Essai	Diamètre du réacteur (cm)	Vitesse d'argon (U_g/U_{mf})	Epaisseur moyenne mesurée au MEB (μm)	Vitesse de dépôt (g/min)
W14	3,8	4,7	0,168	0,022
W15	3,0	4,7	0,364	0,016
W16	3,0	6,0	0,376	0,017
W17	3,8	6,0	0,295	0,026

**Figure 97 :** Analyses EDX de la couche de Si sur une particule de tungstène (échantillon poli) avec (a) Image électronique de la particule, (b) carte du Si et (c) carte du W (essai W15).**Figure 98 :** Dépôt de Si sur échantillon poli (a) et broyé (b) (essai W14 et W15).

Liste des figures

Figure 1: Principe de la fission [u2.lege.net].....	18
Figure 2. Représentation des expériences réalisables dans le cœur du RJH [Iracane et al., 2008]	21
Figure 3. Représentation schématique du combustible monolithique (a) et particulaire (b) [Hofman et al., 2009]	22
Figure 4. Vues en coupe de plaques de combustible de type monolithique (a) [Hofman et al., 2009], de type particulaire (b) avec zoom sur les particules uranifères dispersées dans la matrice (c) [Charollais et al., 2009]	22
Figure 5. Principe du procédé de fabrication de plaques combustibles par « colaminage » [Ballagny et al. 2008].	23
Figure 6. Élément combustible de type RJH, schéma d'une coupe (a) et photographie de l'élément (b) [Iracane et al., 2005].	23
Figure 7. Combustible particulaire de forme « cylindrique » en coupe transversale (macrographie) [Sears et al., 2007].	24
Figure 8. Différentes formes allotropiques de l'uranium.	25
Figure 9. Représentation schématique d'un combustible monolithique avec une couche barrière de zirconium entre le combustible et la gaine [Wachs et al., 2010].	26
Figure 10. Schéma du procédé d'atomisation centrifuge (a) et morphologie de la poudre U(Mo) atomisée (b) [Kim et al., 2007].	27
Figure 11. Examen par MEB de poudres U(Mo) obtenues par broyage (a) fabrication CERCA, par cryo-broyage (b) [Clark et al., 1998], et par le procédé d'hydruration/déshydruration à l'Université de Rennes 1 (c).	28
Figure 12. Diagramme binaire U(Mo), vue globale (a) et zone d'intérêt : entre 17 et 25 % at. de Mo (b) [Massalski, 1990].	29
Figure 13. Courbe TTT de l'alliage U(8Mo) [Blake et al., 1974].	29
Figure 14. Courbe TTT relatives à des alliages contenant 18 % d'éléments d'addition [Cabane et al., 1959].	30
Figure 15. Micrographies électroniques (MEB, électrons rétrodiffusés) de particules U(Mo) (a) présentant une couche d'interaction de faible épaisseur puis (b) de forte épaisseur avec l'apparition de zones de percolation des bulles de gaz [Leenaers et al., 2004].	34
Figure 16. Relâchement de produits de fission (a) et croissance de la couche d'interaction, notée IL (en anglais Interaction Layer) (b) [Savchenko et al., 2006].	34
Figure 17. Coalescence des bulles de gaz de fission jusqu'à la formation de cavités [Savchenko et al., 2006].	35
Figure 18. Micrographies optiques d'une plaque IRIS 2 au Plan de Flux Maximum [Huet et al., 2005].	35
Figure 19. Effet de l'addition de Si dans la matrice Al sur le comportement de la plaque, (a) micrographie électronique (électrons rétrodiffusés) [Rippert et al., 2006] et (b) cartographie de répartition du Si montrant sa localisation dans la couche d'interaction (irradiation IRIS 3) [Van Den Berghe et al., 2014]	38
Figure 20. Vue MEB de la couche de silicium déposée par PVD sur des particules U(Mo) [Van den Berghe et al., 2013]	44
Figure 21 : Dispositifs permettant différents modes de contact dans les réacteurs solide-gaz [Kunii, 1980 – Flamant, 1985]	50
Figure 22 : Régimes de fluidisation et évolution des pertes de charges [Leturia et al., 2014].	51

Figure 23 : Détermination de U_{mf} par la méthode de Davidson et Harrison (a) par la méthode des σP (b) [Tannous et al.,1994], et par la méthode des hauteurs de poudres (c) [Guo et al.,2009].	55
Figure 24 : Evolution de la hauteur du lit en fonction de la vitesse du gaz [Tannous et al.,1994]	56
Figure 25 : Mesure de la perte de charge	58
Figure 26 : Classement des particules selon Geldart (1973) (a) et régimes de fluidisation des particules selon le groupe de Geldart auquel elles sont associées(b) [Antonini, 2007].	59
Figure 27 : Profil des vitesses des particules dans un lit fluidisé par He et al. (2012)	66
Figure 28 : Moyenne de la température granulaire pour différentes vitesses de gaz, pour différentes lois de trainée (Gidaspow, DiFelice, Beetstra) Peng et al. (2014)	67
Figure 29 : Principales étapes de la CVD [Coppey., 2013] : (1) Transport par convection et diffusion au voisinage du substrat ; (2) Réactions en phase homogène ; (3) Adsorption ; (4) Diffusion ; (5) Réactions en phase hétérogène ; (6) Désorption et évacuation des sous-produits.	68
Figure 30 : (a) Texture des grains et (b) diamètre des grains d'environ 30 nm.	72
Figure 31 : Surface de dépôts de Si réalisés à 923K à partir de SiH_4 dilué dans du N_2 (a) et dans du H_2 (b), pour différentes conditions opératoires (pressions partielles de silane, vitesse de gaz...).	72
Figure 32 : Poudres Al_2O_3 avant (a) et après dépôt de Si (b).	73
Figure 33 : Poudres TiO_2 avant(a) et après dépôt de Si (b)	74
Figure 34 : Nanotubes de carbone avant(a) et après dépôt de Si (b).	75
Figure 35 : Etapes de décomposition du silane par Hsu et al., (1984) et Filtvedt et al. (2012) (a) et par Lai et al. (1986) (b)	77
Figure 36 : Analyses au MET de fines de Si en agrégats compact (a) et en forme de chaînes (b) [Onischuk et al., 2000]	79
Figure 37 : Analyses au MEB de fines de Si obtenues à 650°C (a) et 1200°C (b) par Liu S. et al., (2015)	82
Figure 38 : Schématisation du programme d'étude	90
Figure 39 : Morphologie initiale des particules de tungstène observées par MEB (a) et distribution granulométrique de la poudre (b).	91
Figure 40 : Morphologie initiale des particules d'U(Mo) observées au MEB (a) et distribution granulométrique de la poudre (b).	92
Figure 41 : Grossissement par 100 (a) et par 800 (b) d'un fritté inox [Catalogue Federal Mogul] et (c) photo d'un fritté utilisé pour nos études, ici coloré en son centre après un essai de dépôt.	92
Figure 42 : Arrêt absolu (a) et arrêt en profondeur (b) de particules dans un fritté.	93
Figure 43 : Schéma d'une colonne de 3,2 cm de diamètre (a) et photo d'une colonne de fluidisation en verre de 2 cm de diamètre(b)	94
Figure 44 : Schéma (a) et photo d'un réacteur CVD de Toulouse non équipé (b) et équipé d'un four (c)	95
Figure 45 : Schéma d'un lit à jet [Olazar et al., 2003]	96
Figure 46 : Schéma de l'installation (a) et photo du réacteur GAIA (b)	97
Figure 47 : Schéma simplifié des principales lignes gaz	98
Figure 48 : Vue d'ensemble du réacteur GAIA (a) et schéma (b) de la partie inférieure du réacteur.	99
Figure 49 : Composition du réacteur, partie creuset (a) et description des piquages sur la bride (b)	100
Figure 50 : Photo du réacteur en position ouverte (a) et fermée (b)	100
Figure 51 : Pertes de charge dans les colonnes en verre avec a) $H_0/D = 1,6$; b) $H_0/D = 3$ et dans les colonnes en acier pour c) $H_0/D = 1,6$; d) $H_0/D = 3$.	106
Figure 52 : Particules de tungstène collées aux parois de la colonne en verre de 2 cm de diamètre.	107
Figure 53 : Variation d' U_{mf} en fonction du diamètre de colonne en verre (a) et en acier (b)	108

Figure 54 : Illustration de la fluidisation de la poudre de tungstène pour $U/U_{mf} = 2,66$ (Colonne de 5 cm de diamètre en verre, 1500g de poudre).....	109
Figure 55 : Variation de la hauteur H^* sans dimension en fonction de la vitesse superficielle du gaz dans les colonnes en verre pour $H_0/D = 1,6$ et $H_0/D = 3$	110
Figure 56 : Variation d' U_{mf} en fonction du diamètre de colonnes et pour les deux rapports H_0/D testés.	110
Figure 57 : Variation des σP dans différents diamètres de colonnes en verre et en acier et pour deux rapports H_0/D	111
Figure 58 : Hauteurs de lit fixe dans différents diamètres de colonne et différents H_0/D et placement des thermocouples.....	115
Figure 59 : Profil des températures pour l'essai W10.	122
Figure 60 : Profil de perte de charge pour l'essai W10.	122
Figure 61 : Détail du profil de températures pour l'essai W10.....	123
Figure 62 : Evolution du gradient thermique en fonction de la température moyenne visée du lit.	124
Figure 63 : Evolution de la perte de charge en fonction de la température moyenne visée du lit.	124
Figure 64 : Etat de la poudre après essais pour différentes températures de dépôt ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{silane} = 2,6\%$, $m_0 = 1500$ g (W)).	125
Figure 65 : Distribution granulométrique de la poudre après essais pour différentes températures de dépôt ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{silane} = 2,6\%$, $m_0 = 1500$ g (W))......	126
Figure 66 : Surface du dépôt de Si composé de nodules de silicium (a), dépôt de Si sur une particule de W broyée (b), épaisseur de la couche sur particule de W polie par MEB (c) et EDX (carte X du Si) (d) (échantillon W9).....	127
Figure 67 : Evolution du gradient thermique en fonction de y_{silane} qui est égal à 4 et 5,2 % pour le graphe (a) et égal à 0,5 et 2,6% pour le graphe (b) ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, 645°C , $m_0 = 1500$ g).	129
Figure 68 : Etat de la poudre après dépôt pour différents y_{silane} (645°C , $D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{silane} = 2,6\%$, $m_0 = 1500$ g).....	130
Figure 69 : Distribution granulométrique de la poudre après essais pour différents y_{silane} (645°C , $D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{silane} = 2,6\%$, $m_0 = 1500$ g).	130
Figure 70 : Analyses EDX de la couche de Si sur une particule de tungstène de l'essai W11. (a) Image électronique ; (b), carte X du Si ; (c) carte X du W. Vues MEB de la surface des particules de tungstène avant dépôt (d) et après dépôt avec un y_{silane} de 0,5% (e) et 5,2% (f).	131
Figure 71 : Vitesse de dépôt déduite des mesures par MEB en fonction de la fraction molaire de silane ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, 645°C , $m_0 = 1500$ g).....	132
Figure 72 : Evolution du gradient thermique au sein du lit fluidisé pour des diamètres de réacteur et des vitesses de gaz différents ($y_{silane} = 0,5\%$, 645°C).	133
Figure 73 : Analyse DRX du dépôt de Si pour l'essai W10 (645°C , $D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, $y_{silane} = 2,6\%$).....	135
Figure 74 : Micrographies MET de la couche de Si obtenue à 645°C ($D = 3,8$ cm, $U_g/U_{mf} = 4,7$, 645°C , $y_{silane} = 2,6\%$). (a) Image MET en haute résolution, (b) image STEM. (c) Analyse EDX des « veines ». (d) Analyse EDX à l'interface W/Si.....	136
Figure 75 : Empreinte de nano-indenteur obtenue sur l'échantillon W10 à l'interface particule/dépôt.	137
Figure 76 : Cycles de fluidisation et dé fluidisation de la poudre de tungstène dans le creuset de 4 cm de diamètre (a) et dans celui de 3 cm de diamètre (b).	140
Figure 77 : Essai thermique réalisé dans un creuset de 3 cm de diamètre avec 589 g de tungstène avec évolution des températures et du débit d'argon.	143

Figure 78 : Evolution de la pression différentielle lors de l'essai thermique réalisé dans un creuset de 3 cm de diamètre avec 589g de tungstène.	143
Figure 79 : Dépôt hétérogène sur l'ensemble de la poudre (ici échantillon broyé), les particules légèrement grisées sont revêtues d'une couche de Si d'une épaisseur inférieure à 50 nm tandis que les particules plus « noires » ont une épaisseur de l'ordre de 250 nm.....	144
Figure 80 : Evolution des débits, des températures (a et c) et de la pression différentielle (b et d) lors des deux essais de dépôt réalisés à 530°C sur 589 g de poudre de tungstène dans le creuset de 3 cm de diamètre.....	146
Figure 81 : Couche de Si sur particules de tungstène, échantillon poli (a) et broyé (b). Essai réalisé à 530°C, dans un creuset de 3 cm de diamètre.	146
Figure 82 : Cycles de fluidisation et dé fluidisation de la poudre d'U(Mo) dans le creuset de 3 cm.	148
Figure 83 : Evolution des débits, des températures (a et c) et de la pression différentielle (b et d) lors des deux essais de dépôt réalisés à 530°C sur 668 g de poudre d'U(Mo) dans le creuset de 3 cm de diamètre. Le premier dépôt a duré 30 min, le deuxième 2h30.	149
Figure 84 : Spectres DRX de la poudre d'U(Mo) de référence sans dépôt (a) et après dépôt (b) de 30 minutes à 530°C.	150
Figure 85 : Spectre DRX de la poudre d'U(Mo) après un dépôt de 2h 30 minutes à 530°C.	151
Figure 86 : Examens MEB des particules U(Mo). (a, b) Particules U(Mo) de référence avant dépôt. (c, d) Particules U(Mo) après 30 min de dépôt. (e, f) Particules U(Mo) après 2h30 de dépôt, dans le creuset de 3 cm de diamètre à 530°C.	152
Figure 87 : Radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon (www.mssmat.ecp.fr/)	175
Figure 88 : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X [aasaa.free.fr/Methodes/Dx/DiffractionX.ht] (a) et exemple de conditions de diffraction dans le cas d'un plan atomique (100) (b) [neel.cnrs.fr]	177
Figure 89 : Schéma de principe de la granulométrie laser [nte.ines-albi.fr] (a) et interactions rayon lumineux- particule (b) [malvern.com]	178
Figure 90 : Schéma de principe de la nanoindentation (a), empreinte d'indenteur Berkovitch [www.institut-numérique.org] (b)	178
Figure 91 : Particules de tungstène revêtues de silicium, échantillon broyé (a) et compact poli (b) .	180
Figure 92 : Lame polie par des ions au crosspolisher.....	180
Figure 93 : Vue d'ensemble (a) et zoom sur la lame mince (b) obtenue à partir d'une particule de W recouverte d'une couche de Si.....	181
Figure 94 : Profil des températures dans un réacteur de 3,8 cm de diamètre en fonction de différentes températures de consigne et de différentes vitesses d'argon.	182
Figure 95 : Profil des températures dans un réacteur de 3,0 cm de diamètre en fonction de différentes températures de consigne.	183
Figure 96 : Granulométrie de la poudre après essais de dépôt pour différents diamètres de réacteur et différentes vitesses de gaz ($y_{\text{silane}} = 0,5\%$, 645°C).	185
Figure 97 : Analyses EDX de la couche de Si sur une particule de tungstène (échantillon poli) avec (a) Image électronique de la particule, (b) carte du Si et (c) carte du W (essai W15).	186
Figure 98 : Dépôt de Si sur échantillon poli (a) et broyé (b) (essai W14 et W15).	186

Liste des tableaux

Tableau 1. Principaux réacteurs de recherche dans le monde [Ballagny et al., 2004]	19
Tableau 2. Régimes de fonctionnement en fonction du flux [Vidal, 1986]	20
Tableau 3. Récapitulatif des principales caractéristiques des combustibles utilisés dans les réacteurs de recherche	24
Tableau 4. Principaux programmes d'irradiation du combustible U(Mo) depuis la fin des années 90 [Charollais, 2010].....	32
Tableau 5. Caractéristiques des combustibles et conditions expérimentales des expériences IRIS 1,2 3 et IRIS TUM [Leenaers et al., 2004 - Dubois et al., 2007 - Hamy et al., 2005].	33
Tableau 6. Résumé des principales caractéristiques des irradiations de combustibles U(Mo) particulières réalisées en Europe (le taux de combustion est exprimé en équivalent LEU).	37
Tableau 7. Revêtements (ou couches) étudié(e)s ou envisagé(e)s en tant que revêtements « barrière de diffusion » dans les combustibles U(Mo)/Al.....	40
Tableau 8. Caractéristiques du programme d'irradiation SELENIUM.....	43
Tableau 9 : Valeurs des constantes $K_2/2K_1$ et $1/2K_1$ par différents auteurs [Tannous et al., 1994]	54
Tableau 10 : Corrélations empiriques pour la prédiction de l'expansion du lit fluidisé [Tannous et al., 1994]	56
Tableau 11 : Etudes des phénomènes d'effets de bords au sein d'un lit fluidisé.....	63
Tableau 12 : Etudes de dépôts de Si par CVD en lit fluidisé	72
Tableau 13 : Colonnes de fluidisation disponibles au LGC	93
Tableau 14 : Rapports H_0/D et masses de poudre de W mis en œuvre à température ambiante.....	105
Tableau 15 : Comparaison de nos conditions opératoires avec celles de la littérature.....	112
Tableau 16 : Equations empiriques de la littérature et valeurs d' U_{mf} pour la poudre de tungstène... ..	113
Tableau 17 : Rapports H_0/D et masses de poudre de W utilisés dans les colonnes en acier à 650°C	115
Tableau 18 : Températures moyennes du lit visées et résultats obtenus par pesée ($D= 3,8$ cm, $y_{silane} = 2,6\%$, $U_g/U_{mf}=4,7$, $m_0 =1500$ g, $t_d = 120$ min).....	121
Tableau 19 : Epaisseurs moyennes mesurées par MEB et vitesses de dépôt.....	127
Tableau 20 : Conditions opératoires et résultats de pesée des essais à fraction molaire d'entrée de silane variable (645°C, $D= 3,8$ cm, $U_g/U_{mf}=4,7$, $m_0 =1500$ g).....	128
Tableau 21 : Epaisseurs moyennes mesurées au MEB et vitesses de dépôt	132
Tableau 22 : Conditions opératoires et résultats issus des analyses MEB (645°C, $y_{silane} = 0,5\%$). ...	133
Tableau 23 : Températures réelles obtenues lors des dépôts réalisés à Toulouse.	184
Tableau 24 : Epaisseurs moyennes mesurées au MEB et vitesses de dépôt	186

Références

- Allenou J. *et al.*, *Etude comparative de combustible U(Mo) particulaires atomisés et broyés, à matrice Al ou Al-Si: caractéristiques microstructurales, réactivité*, NT CEA/DEC/SPUA/LCU n° 08-010, (2008).
- Allenou J. *et al.*, *U-Mo/Al-Si interaction: Influence of Si concentration*, J. Nucl. Mater. 399 (2010) 189-199.
- Allenou J. *Contribution à la recherche de solutions remèdes aux interactions U(Mo)/Al : Rôle de l'ajout de silicium dans l'aluminium, étude d'effets couplées*, Thèse, Université de Rennes, 2011.
- Allenou J. *et al.*, *Analysis of the interaction products in U(Mo,X)/Al and U(Mo,X)/Al(Si) diffusion couples, with X = Cr, Ti, Zr*, J. Nucl. Mater. 446 (2014) 208–216.
- Antonini G., *Lits fluidisés- Caractéristiques générales et applications*, Techniques de l'ingénieur, be8255, 2007.
- Austin E. *et al.*, *The uranium-molybdenum equilibrium diagram below 900°C*, J. Nucl. Mater. (1960) 81-87.
- Babu S.P. *et al.*, *AZChE Symp. Ser.*, 74 (1978) 176.
- Bacher P., *Réacteurs nucléaires. Généralités*, Techniques de l'Ingénieur, bn3020 (2005).
- Balaji, S., Du, J., White, C.M., Ydstie, B.E., *Multi-scale modeling and control of fluidized beds for the production of solar grade silicon*, Powder Technol. 199, 23–31 (2010).
- Ballagny A. *et al.*, *Réacteurs de recherche et d'irradiation de Matériaux*, Techniques de l'Ingénieur, bn3030 (2004).
- Ballagny A. *et al.*, *Les combustibles nucléaires : combustibles pour réacteurs de recherche, e-den : une monographie de la direction de l'énergie nucléaire (CEA)*, 2008.
- Belmonte, T. *Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse*, volume M1660. Techniques de l'Ingénieur, (2010).
- Bi H, Chen A, *Pressure fluctuations in gas-solids fluidized beds*, China particuology vol. 1, No. 4, 139-144, 2003.
- Birzhevoy G.A. *et al.*, *Proceedings of the 11th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Lyon, France, 2007.
- Birzhevoy G.A. *et al.*, *Proceedings of the 13th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Vienna, Austria, 2009.

- Blake D. *et al.* *Transformations in uranium base alloys*, in Physical metallurgy of uranium alloys, Proceedings of the Third Army Materials Technology Conference, Vail, Colorado, February 12-14, 1974, Brook Hill Pub. Co, 1976.
- Bolívar F.J., L. Sánchez, S.A. Tsipas, M.P. Hierro, J.A. Trilleros, F.J. Pérez, *Silicon coating on ferritic steels by CVD-FBR technology*, Surf. Coat. Tech. 201 (2006) 3953 – 3958.
- Bong-Kuk S. *et al.*, *Separation of hydrogen from steam using a Si-C based membrane formed by CVD of triisopropylsilane*, J. Membrane Sci. 146 (1998) 73-82.
- Botterill J.S.M., *Fluid-bed heat transfer*, Academic Press, Londres (1975).
- Botterill J.S. *et al.*, *The effect of operating temperature on the velocity of minimum fluidization, bed voidage and general behaviour*, Powder Technol., 21 (1982) 101-110.
- Bourgeois P. *et P. Grenier.* Con. J. Chem. Eng.. 46 (1968) 325.
- Breiland W.G., M.E. Coltrin, P. Ho, J. Appl. Phy. 59 (9) 3267-3273 (1986).
- Breitkreutz H. *et al.*, *The development of disperse UMo as a high performance research reactor fuel in Europe: Heracles working group*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Saint Petersburg, Russian Federation, 2013.
- Brunets I. *et al.*, *Low temperature LPCVD of Si nanocrystals from disilane and trisilane embedded in ALD alumina for non-volatile memory devices*, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 9209-9214.
- Bursikova V. *et al.*, *Mechanical properties of thin silicon films deposited on glass and plastic substrates studied by depth sensing indentation technique*, J. Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1242-1245.
- Bye G. Ceccaroli B. *Solar grade silicon: Technology status and industrial trends*, Sol. Energ Mater. Sol. C. 130 (2014) 634 – 646.
- Cabane G. *et al.*, J. Nucl. Mater., 1 (1959) 364.
- Cadoret L., Reuge N., Pannala S., Syamlal M., Coufort C., Caussat B., *Silicon CVD on powders in fluidized bed: Experimental and multifluid Eulerian modelling study*, Surf. Coat. Tech. Technology 201 (2007) 8919–8923
- Cadoret L. *Etude d'un Procédé de Dépôt de Silicium par CVD sur Poudres Cohésives Submicroniques en Lit Fluidisé Vibré*, Thèse, Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007, 234 p.
- Cadoret L., *et al.*, *Silicon chemical vapor deposition on macro and submicron powders in a fluidized bed*, Powder Technol., 190(1-2):185 – 191 (2009).
- Caquineau H. *et al.*, *Traitement de poudres en lit fluidisé et autres procédés assistés par plasma froid*, chapitre 4.2, pages 291–316. Publications de l'Université de St Etienne (2008).
- Caussat B., *CVD sur poudre en couche fluidisée : dépôt de silicium à partir de silanes*, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse (1994).

- Caussat B. *et al.*, *Silicon deposition from silane or disilane in a fluidized bed—Part I : Experimental study*, Chem. Eng. Sci., 50(22):3615 – 3624 (1995).
- Champion G., *Etude des relations microstructures-propriétés d'usage, de poudres fissiles d'alliage U(Mo)*, Thèse, Université de Rennes 1 (2013).
- Champion¹ G. *et al.*, *Magnesiothermic Reduction Process Applied to the Powder Production of U(Mo) Fissile Particles* Advanced Engineering Materials, 15, No.4 (2013)
- Champion G. *et al.*, *Study of the γ -U(Mo) phase decomposition for atomised and ground powders*, Progress in Nuclear Energy 83 (2015) 248-255.
- Chang Li, Liangchi Zhang, *Mechanical behaviour characterisation of silicon and effect of loading rate on pop-in: A nanoindentation study under ultra-low loads*, Mater. Sci. Eng. A 506 (2009) 125–129.
- Charollais F. *et al.*, *Latest achievements of CEA and AREVA NP on HTR fuel fabrication*, Nucl. Eng. Des. 238 (2008) 2854-2860.
- Charollais F. *et al.*, Proceedings of the 13th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Vienna, Austria, 2009.
- Charollais F., *Développement UMo - Synthèse des pistes alternatives à la solution addition de Si dans la matrice Al*, NT CEA/DEC/SESC/LIPA n°10-014, 2010.
- Charollais F. *et al.*, *LEONIDAS U(Mo) dispersion fuel qualification program: progress and perspectives*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Santiago, Chile, 2011
- Choy K.L., *Chemical vapour deposition of coating*, Prog. Mater. Sci. 48 (2003) 57-170.
- Clark C.R. *et al.*, *Fuel Powder Production from Ductile Uranium Alloys*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Sao Paulo, Brazil. 1998.
- Coltrin M. E., R. J. Kee, J. A. Miller, J. Electrochem. Soc., 11 (2), 425-434 (1984).
- Coltrin M.E., R.J. Kee et G.H. Evans, *A mathematical model of the fluid mechanics and gas phase chemistry in a rotating disk chemical vapor deposition*, J. Electrochem. Soc., 136,3, 819 (1989).
- Conlon K.T. *et al.*, Proceedings of the 10th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Sofia, Bulgaria, 2006.
- Coppey N. *et al.*, *Decorated carbon nanotubes by silicon deposition in fluidized bed for Li-ion battery anodes*, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2013) 2491–2496.
- Coppey N., *Dépôt de silicium sur nanotubes de carbone par CVD en lit fluidisé*, Thèse de Doctorat, INP de Toulouse (2013) 18-22.
- Dahl *et al.*, *Microstructure and grain growth of polycrystalline silicon grown in fluidized bed reactors*, J. Cryst. Growth 311 (2009) 1496–1500.

- Davidson, J.-F. et Harrison, D. (1963). *Fluidized Particles*. Cambridge University Press, New York.
- Davidson J.F, Harrison d., *Incipient Fluidization and particulate systems*. Fluidization, edited by Davidson J.F. et Harrison D. Academic Press, London, N.Y., 1971.
- Delebarre A., Powder Technol., 75 (1993) 181-187.
- Delebarre A., J.M. Morales, L. Ramos, *Influence of the bed mass on its fluidization characteristics*, Chem. Eng. J. 98 (2004) 81-88.
- DeLuca L. S. *et al.*, KAPL-1747, 1957.
- De Paola E., P. Duvemeuil, *Simulation of silicon deposition from SiHCl₃ in a CVD barrel reactor at atm pressure*, Computers Chem. Engng. 22 (1998) 683-686.
- Doichev K., et Akhmakov N. S., *Fluidization of polydisperse systems*, Chem. Eng. Sci., 34, pp. 1357-1359, 1979.
- Doroodchi E. *et al.*, *Fluidization and packed bed behavior in capillary tubes*, Powder Technol. 223 (2012)131-136.
- Du, J., Ydstie, B.E., 2012. *Modeling and control of particulate processes and application to polysilicon production*, Chem. Eng. Sci. 67, 120–130.
- Dubois S. *et al.*, *Comprehensive overview on IRIS program: irradiation tests and PIE on high density UMo/Al dispersion fuel*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Lyon, France, 2007.
- Druzhinin L.K. *et al.*, *Some structural characteristics and properties of atomised powders*, Metal Powder Report 38 (1983) 447-449.
- Dwight A.E., *The uranium molybdenum equilibrium diagram below 900 °C*, J. Nucl. Mater. 2 (1960) 81.
- Eeles W.T. *et al.*, *X-ray determination of the atomic positions in [alpha]-uranium at 22°C and 600°C*, Acta Crystal. 16 (1963) 575-584.
- Ergun S., Orning A.A. *Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds*, J. Ind. Eng. Chem., 41, p. 1179-1184 (1949).
- Eversteijn, F.C. *Gas phase decomposition of silane in a horizontal epitaxial reactor* Philips Res. Rept 26 (1971) 134.
- Filtvedt W.O., Javidi M., Holt A., Melaaen M.C., Marstein E., Tathgar H., Ramachandran P.A., *Development of fluidized bed reactors for silicon production*, Sol. Energ Mater. Sol. C. 94 (2010) 1980-1995.
- Filtvedt W. O. *et al.*, *Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors*, Sol. Energ Mater. Sol. C. 107 (2012) 188 – 200.

- Flamant G. *Transfert de chaleur couplés dans les lits fluidisés à haute température. Application à la conversion thermique de l'énergie solaire*, Thèse de doctorat d'état en Génie de Procédés, présentée à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1985.
- Flinn J.E. *et al.*, *Intrinsic features of Fe40wt.%Ni powders prepared by centrifugal or vacuum gas atomization*, Mater. Sci. Eng. A 124 (1990) 39-48.
- Formisani B. *et al.*, *Analysis of the fluidization process of particule beds at high temperature*, Chem. Eng. Sci., 53 (1998) 951-961.
- Fréry F. *et al.*, Proceedings of the 32nd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Lisbon, Portugal, 2010.
- Gao J., L. Zhang, J. Xiao, J. Gong, C. Sun, and L. Wen, Mater. Lett. 68, 367–369 (2012).
- Geldart, D., *Types of gas fluidization*, Powder Technol., 7, p. 285-292 (1973).
- Gibilaro L.J., Hossain G. : *Aggregate behaviour of liquid fluidized beds*, Can. J. Chem. Eng., 64, 931 (1986).
- Giunta C.J. *et al.*, *Gas phase kinetics in the atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon from silane and disilane*, J. Appl. Phy., 67, 2, 1062 (1990).
- Glaser A. *et al.*, *About the enrichment limit for research reactor conversion: why 20%*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Boston, USA, 2005.
- Glicksman L.R. and G. McAndrews, *The effect of bed width on the hydrodynamics of large particle fluidized beds*, Powder Technol., 42 (1985) 159-167.
- Golosov O.A. *et al.*, Proceedings of the 11th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Lyon, France, 2007.
- Green D.R., HW 49697, 1957
- Guérin Y. *et al.*, *Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium*, Techniques de l'ingénieur, bn3620 (2008).
- Guo Q.J., Y. Xu, X. Yue, *Fluidization characteristics in micro-fluidized beds of various inner diameters*, Chem. Eng. Technol. 32 (2009) 1992-1999.
- Grace J.R., *Handbook of multiphase systems*, Hetsroni M.G. Edition, Hemisphere, New York, Chapter 8, 1982.
- Haider A. et Levenspiel, O. *Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles*, Powder Technol. 58, pp. 63-70, 1989.
- Hamy J.M. *et al.*, *"The french U(Mo) group contribution to new LEU fuel development"*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Budapest, Hungary, 2005.

- He Y., Tianyu Wang, Niels Deen, Martin van Sint Annaland, Hans Kuipers, Dongsheng Wen, *Discrete particle modeling of granular temperature distribution in a bubbling fluidized bed*, Particuology 10 (2012) 428–437.
- Hills R.F. *et al.*, *Further Studies on the Decomposition of the γ Phase in Uranium-Low Molybdenum Alloys*, J. Less-common metals, 5 (1963) 369-73.
- Ho P. *et al.*, *Laser-induced fluorescence measurements and kinetic analysis of Si atom formation in a rotating disk chemical vapor deposition reactor*, J. Phys Chem. 98 (40) (1994) 10138-10147.
- Hofman G.L. *et al.*, J. Nucl. Mater., 150 (1987) 238.
- Hofman G.L., IAEA Technical Meeting on development of high density UMo dispersion fuels, Austria, 2003.
- Hofman¹ G.L. *et al.*, Proceedings of the 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Chicago, Illinois, 2003.
- Hofman G.L. *et al.*, Proceedings of the 26th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Vienna, Austria, 2004.
- Hofman G.L. *et al.*, *Results of low enriched U(Mo) dispersion fuel miniplates from irradiation test, RERTR-6*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Cape Town, South Africa, 2006.
- Hofman G.L. *et al.*, Proceedings of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Hamburg, Germany, 2008.
- Hofman G.L. *et al.*, Proceedings of the 13th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Vienna, Austria, 2009.
- Hogness T. R. *et al.*, Johnson, *The thermal decomposition of silane*, 1936, J. Am. Chem. Soc., 58, 108-112.
- Holland D.J. , C.R. Müller, J.S. Dennis, L.F. Gladden, A.J. Sederman, *Spatially resolved measurement of anisotropic granular temperature in gas-fluidized beds*, Powder Technol. 182 (2008) 171–181.
- Houdé M., *Conception d'un réacteur triphasé à fluidisation gaz-liquide-solide, Application à la synthèse en continu des magnésiens d'halogénures gazeux*, thèse, 1990.
- Hsu G., R. Hogle, N. Rohatgi, A. Morrison, *A fines in fluidized bed silane pyrolysis*, J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology (1984) 660 – 663.
- Hsu¹ G., A. Morrison, N. Rohatgi, R. Lutwack, T. MacConnell, *Fluidized bed silicon deposition*, in : IEEE Photovoltaic Specialist Conference (7 Kissimee), 1984.
- Hsu² G., Harry Levin, Richard A. Hogle, Ananda Praturi, R. Lutwack, *Fluidized bed silicon deposition from silane*, Assigned to California Institute of Technology, US Pat 4.444.811 (1984).

- Hsu G., N. Rohatgi, J. Houseman, *Silicon particle growth in a fluidized bed reactor*, AIChE Journal 33 (5) (1987) 785 – 791.
- Huet H. *et al.*, *Le procédé de magnésiothermie pour la préparation d'uranium métallique*, Energie nucléaire 9 (1967) 181 – 188.
- Huet F. *et al.*, Proceedings of the 9th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Budapest, Hungary, 2005.
- Huet F. *et al.*, *Full-sized plates irradiation with high UMo loading: final results of IRIS 1 experiment*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Chicago, USA, 2003.
- Huet¹ F. *et al.*, *The UMUS failure : facts and analysis*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Aix-en-Provence, France, 2003.
- Iltis X. *et al.*, *Microstructural characterization of the E-FUTURE fresh fuel plates*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Lisbon, Portugal, 2010.
- Iracane D. *et al.*, *The Jules Horowitz Reactor, a new Material Testing Reactor in Europe*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) / IGORR-10 Joint Meeting, Gaithersburg, Maryland, USA, 2005.
- Iracane D. *et al.*, *Jules Horowitz Reactor: a high performance material testing reactor*, Comptes Rendus Phys. 9 (2008) 445-456.
- Izhutov A.L. *et al.*, Proceedings of the 15th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Rome, Italy, 2011.
- Izhutov A.L. *et al.*, *Comparative Analysis of Structural Changes in U-Mo Dispersed Fuel of Full-size Fuel Elements and Mini-rods Irradiated in the MIR Reactor*, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 4, No.7 December 2013.
- Jarousse C. *et al.*, Proceedings of the 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Chicago, Illinois, 2003.
- Jarousse C. *et al.*, *Latest dispersed UMo fuel plate manufacturing results at AREVA-CERCA*, RRFM, 2008.
- Jianlong *et al.*, *Technical challenges and progress in fluidized bed chemical vapor deposition of polysilicon*, Chinese J. Chem. Eng., 19(5) 747 – 753 (2011).
- Keiser D.D. *et al.*, Proceedings of the 11th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Lyon, France, 2007.
- Kim C. *et al.*, *Development of advanced research reactor fuels using centrifugal atomization technology*, Met. Mater. Inter. 5 (1999) 149-156.
- Kim¹ C.K. *et al.*, Proceedings of the 24th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Bariloche, Argentina, 2002.

- Kim¹ C.K. *et al.*, *Progress of the KOMO-3 irradiation test for various U-Mo dispersion and monolithic fuels to overcome the interaction problem in UMo/Al dispersion fuel*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Boston, USA, 2005.
- Kim K.H. *et al.*, *Characterization of U-2 wt% Mo and U-10 wt% Mo alloy powders prepared by centrifugal atomization*, J. Nucl. Mater. 245 (1997) 179-184.
- Kim K. H. *et al.*, Nucl. Eng. and Design 211 (2002) 229.
- Kim, K. H. *et al.*, *Use of a centrifugal atomization process in the development of research reactor fuel*, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 39, No 5, octobre 2007.
- Kim Y.S. *et al.*, Argonne National Laboratory Report, ANL, Feb.2, 2005
- Kim¹ Y.S. *et al.*, *Post-irradiation analysis and performance modelling of dispersion and monolithic U(Mo) fuels*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Prague, République Tchèque, 2007.
- Kim Y.S. *et al.*, *Reduced interaction layer growth of U-Mo dispersion in Al-Si*, J. Nucl. Mater. 430 (2012) 50–57.
- Kim Y.S. *et al.*, *In-pile test results of U-silicide or U-nitride coated U-7Mo particle dispersion fuel in Al*, J. Nucl. Mater. 454 (2014) 238–246.
- Kleijn C.R., *A mathematical model of the hydrodynamics and gas phase reactions in silicon LPCVD in a single wafer reactor*, J. Electrochem. Soc. , 138, 7,2190 (1991).
- Kojima T., O. Morisawa, *Optimum process conditions for stable and effective production of a fluidized bed CVD reactor for polycrystalline silicon production*, Proceedings of the 8th European Conf. on CVD, Glasgow, Scotland, Hitchman et Archer ed., C2-475 (1991).
- Kojima T., Hiroha H., Iwata K., Furusawa T., *Production of polycrystalline silicon from monosilane in a fluidized bed: clogging, particle growth and formation of fines in a SiH₄-Ar system*, Int. Chem. Eng., 32 (1992) 739.
- Kolahdouz M., *et al.*, *Kinetic modeling of low temperature epitaxy growth of sige using disilane and digermane*, J. Electrochem. Soc., 159(5):H478–H481 (2012).
- Komar Varela C. *et al.*, J. Nucl. Mater. 395 (2009) 162.
- Koonen E. *et al.*, Proceedings of the 31st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Beijing, China, 2009.
- Kouadri-Mostefa S., Thèse, *CVD sur poudre en couche fluidisée, traitement de poudres microporeuses* (2000) INPT.
- Kramer D. *et al.*, J. Nucl. Mater., 2 (1963) 213.
- Kunii D., Levenspiel O., *Gross behaviour of fluidized beds* in "Fluidization engineering", chap.3. Wiley, New-York (1969).

- Kunii D., *Chemical reaction engineering and research and development of gas solid system*, Chem. Eng. Sci., 2, pp. 1887-1911, 1980.
- Kunii D. et O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, 2nd edition (1991) Butterworth- Heinemann, ISBN 0-409-90223-0.
- Kunioshi N., Anzai K. Ushijima H., Fuwa A., *Effects of cluster size on calculation of activation energies of silicon surface reactions with H₂ and HCl*, J. Cryst. Growth 418 (2015) 115-119.
- Kyu K.C. et al., *Poudres d'alliage d'uranium et procédé de fabrication de combustible nucléaire à l'aide de telles poudres*, Brevet n°2 777 688, Corée du Sud, 1998.
- Lai S., M. P. Dudukovic and P. A. Ramachandran, *Chemical vapor deposition and homogeneous nucleation in fluidized bed reactors : silicon from silane*, Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 4, pp.633-641, 1986.
- Lawson A.C. et al., *Structure of [beta]-uranium*, Acta Crystal. Section B, 44 (1988) 89-96.
- Lee J.S. et al., J. Nucl. Mater. 280 (2000) 116.
- Lee K.-W., J.-K. Yoon, J.-K. Lee, J.-M. Doh, K.-T. Hong, and W.-Y. Yoon, Surf. Coat. Technol. 187, 146–153 (2004).
- Lee Y.S. et al., *Proceedings of the 15th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM)*, Rome, Italy, 2011.
- Leenaers A. et al., *Post-irradiation examination of uranium-7 wt% molybdenum atomized dispersion fuel*, J. Nucl. Mater. 335 (2004) 39-47.
- Leenaers A. et al., *Microstructural evolution of U(Mo)–Al(Si) dispersion fuel under irradiation – Destructive analyses of the LEONIDAS E-FUTURE plates*, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 439-448.
- Leenaers¹ A. et al., *Surface engineering of low enriched uranium–molybdenum*, J. Nucl. Mater. 440 (2013) 220-228.
- Leenaers et al., *Fuel swelling and interaction layer formation in the SELENIUM Si and ZrN coated U(Mo) dispersion fuel plates irradiated at high power in BR2*, J. Nucl. Mater. 458 (2015) 380–393.
- Lefort P. et al., *Cinétique des réactions du solide à températures élevées – Notions de base et processus élémentaires*, Techniques de l'ingénieur, af3688, 2009.
- Lemoine P. et al., *UMo dispersion fuel: results and status of qualification programs*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Munich, Germany, 2004.
- Leturia M. et al., *Fluidisation gaz-solide- Bases et théorie*. Techniques de l'ingénieur, j4100, 2014.
- Li et al., *Technical Challenges and Progress in Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of Polysilicon*, Chinese J. Chem. Eng., 19(5) 747-753 (2011).
- Li Y., L. Wang, S. Yin, and F. Yang, Mater. Chem. Phys. 141, 874–881 (2013).

- Lim D.C. *et al.*, *Deposition of epitaxial silicon carbide films using high vacuum MOCVD methods for MEMS applications*, Thin Solid Films 459 (2004) 7-12.
- Liu B. and al, *Particuology* 6 (2008) 125–129.
- Liu X., Guangwen Xu, *Micro fluidized beds: wall effect and operability*, Chem. Eng. J., 137 (2008) 302-307.
- Liu S. et al., *Sintering effect on crystallite size, hydrogen bond structure and morphology of the silane derived silicon powders*, Powder Technol. 273 (2015) 40 – 46.
- Liu S.S. et Xiao W.D., *Numerical simulations of particle growth in a silicon-CVD fluidized bed reactor via a CFD–PBM coupled model*, Chem. Eng. Sci., 111 (2014) 112–125.
- Liu S.S., Xiao W.D., *CFD-PBM coupled simulation of silicon growth in a fluidized bed reactor: Effet of silane pyrolysis kinetic models*, Chem. Eng. Sci., 127 (2015) 84-94.
- Loezos P.N., P. Costamagna, S. Sundaresan, *The role of contact stresses and wall friction on fluidization*, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 5123–5141.
- Lopes D.A. *et al.*, *Mechanical and thermal behavior of U(Mo) and U-Nb-Zr alloys*, J. Nucl. Mater. 440 (2013) 304-309.
- Maciejak O., Aubert P., *Mesure de dureté par nano-indentation*, Techniques de l'ingénieur, nm7200 (2007).
- Massalski T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., ASM International, (1990).
- Mathur A., Saxena S.C., Zhang Z.F. *Hydrodynamic characteristics of gas-fluidized beds over a broad temperature range*, Powder Technol. 47 (1986) 247-256.
- Meyer M.K. *et al.*, *Proceedings of the 19th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR)*, Jackson Hole, WY, 1997.
- Meyer M.K. *et al.*, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) 358.
- Meyer M.K. *et al.*, *Low-temperature irradiation behavior of uranium-molybdenum alloy dispersion fuel*, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 221-236.
- Montaigu M. Stage, *Etude expérimentale du procédé de CVD en lit fluidisé en vue de revêtir des poudres denses pour applications nucléaires*, INP Toulouse, 2012.
- Müller C.R., D.J. Holland, A.J. Sederman, S.A. Scott, J.S. Dennis, L.F. Gladden, *Granular temperature: Comparison of Magnetic Resonance measurements with Discrete Element Model simulations*, Powder Technol. 184 (2008) 241–253.
- Murachman B., *Hydrodynamique et transferts thermiques dans les lits fluidisés par les gaz*, Thèse de doctorat en Génie de Procédés, présentées à l'Institut National Polytechnique de Toulouse le 4 Avril 1990.
- Nakamura M., Y. Hamada, S. Toyama, A.E. Fouda et E. Capes, *Gun. J. Chem. Eng.*, 63 (1985) 8.

- Neikov O.D. *et al.*, *Handbook of non-ferrous metal powders*, Elsevier, 2009.
- Ni H., Lu S. Chen C., *Modeling and simulation of silicon epitaxial growth in Siemens CVD reactor*, J. Cryst. Growth 404 (2014) 89-99.
- Oh S.J. *et al.*, *The development of U-7wt.%Mo for large particle powders by centrifugal atomization*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Sofia, Bulgaria, 2006.
- Olazar *et al.*, « Spouted Bed Reactors » Chem. Eng. Technol. 26 (2003) 845 – 852.
- Olivares L. *et al.*, Proceedings of the 29th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Prague, Czech Republic, 2007.
- Onischuk A. A. *et al.*, *Aerosol formation under heterogeneous/homogeneous thermal decomposition of silane: experiment and numerical modeling*, J. Aerosol Sci. Vol. 31, No. 8, pp. 879-906, 2000.
- Palancher H. *et al.*, *Quantitative crystallographic analysis of as-fabricated full size U(Mo)/Al(Si) nuclear fuel plates*, Acta Crystallographica, 2011.
- Parida S.C. *et al.*, J. Phys. Chem. Sol. 62 (2001) 585.
- Park J.M. *et al.*, Proceedings of the 25th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Chicago, Illinois, 2003.
- Park J.M. *et al.*, Proceedings of the 27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Boston, Massachusetts, 2005.
- Park J.M. *et al.*, Proceedings of the 29th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Prague, Czech Republic, 2007.
- Park J.M. *et al.*, Proceedings of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Hamburg, Germany, 2008.
- Park¹ J.M. *et al.*, J. Nucl. Mater., 374 (2008) 422.
- Park J.M. *et al.*, *Neutron diffraction analyses of U-(6-10 wt.%)Mo alloy powders fabricated by centrifugal atomization*, J. Nucl. Mater. 397 (2010) 27-30.
- Park¹ J.M. *et al.*, Proceedings of the 32nd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Lisbon, Portugal, 2010.
- Pasqualini E.E., Proceedings of the 27th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Boston, United State of America, 2005.
- Peng W., Yurong He, Tianyu Wang, *Granular temperature with discrete element method simulation in a bubbling fluidized bed*, Advanced Powder Technol. 25 (2014) 896–903.
- Petit A., M. Zeman, *High temperature CVD deposition of thin polycrystalline silicon layers* SAFE 2001: proceedings CD-ROM (2001) 150-153.

- Petry W. *et al.*, Proceedings of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Hamburg, Germany, 2008.
- Potic B. *et al.*, *Fluidization with hot compressed water in micro-reactors*, Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 5982 – 5990.
- Popov V. *et al.*, Proceedings of the 9th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Budapest, Hungary, 2005.
- Prokofiev T.C. *et al.*, *Low-Enriched Uranium-Molybdenum Fuel Plate Development*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Las Vegas, USA, 2000.
- Puncochar M., J Drahos, J Cermak and K. Selcky, *Evaluation of minimum fluidizing velocity in gas fluidized bed from pressure fluctuations*, Chem. Eng. Commun. Vol 35 pp. 81-87, 1985.
- Purnell J. H. , R. Walsh , *The pyrolysis of monosilane*, Proceedings of the Royal Society Series A 293 (1966) 543 – 561.
- Qi L., Z. Hu, W. Li, X. Qin, G. Du, W. Han, and W. Shi, Mater. Sci. Semicond. Proc. 15, 412–420 (2012).
- Ranjan S., Balaji S., Rocci A. Panella B, Ydstie E., *Silicon solar cell production*, Computers Chem. Engng. 35 (2011) 1439-1453.
- Rao R *et al.*, *Nanoindentation-induced phase transformation in crystalline silicon and relaxed amorphous silicon*, Microelectr. J. 38 (2007) 722 – 726.
- Rao A., J.S. Curtis, B.C. Hancock, C. Wassgren, *The effect of column diameter and bed height on minimum fluidization velocity*, A.I.Ch.E. J. 56 (2010) 2304-2311.
- Rapagna S., Foscolo P.U., Gibilaro L.G. *The influence of temperature on quality of gas fluidization*, Int. J. Multiphase Flow 20 (1994) 305-313.
- Raso G., D'Amore M., Formisani B., Lignola P.G. *The influence of temperature on the particulate phase at incipient fluidization*, Powder Technol. 72 (1992) 71-76.
- Reuss P., *Bases de neutronique. Migration des neutrons*, Techniques de l'Ingénieur, bn3014 (2015).
- Ring M.A., M.J. Punentes, H.E. O'Neal, *Pyrolysis of monosilane*, J. Am. Chem. Soc. 92 (16), 4845 4848 (1970).
- Ripert M. *et al.*, Proceedings of the 10th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Sofia, Bulgaria, 2006.
- Ripert M. *et al.*, Proceedings of the 31st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Beijing, China, 2009.
- Robertson R., Hills D., Gallagher A., *Silane pyrolysis*, Chemical physics letters, 103, 5 (1984).
- Robinson A.B. *et al.*, Porter D.L., INL/EXT-09-16807 Rev. 0, August 2009.

- Roche O., M.A. Gilbertson, J.C. Phillips, R.S.J. Sparks, *The influence of particle size on the flow of initially fluidized powders*, Powder Technol. 166 (2006) 167-174.
- Rodier M. *et al.*, Proceedings of the 11th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Lyon, France, 2007
- Rodriguez Ph. *et al.*, *Etude bibliographique des procédés d'obtention d'un revêtement sur poudres - Application au combustible U(Mo)*, Note technique CEA/DEC/SPUA/LCU n° 10-012, 2010.
- Rodriguez¹ Ph., *Etude de la faisabilité d'un dépôt d'alumine par CVD sur des particules d'U-Mo*, Note technique, CEA/SPUA/LCU NT DR 10-016, 2010.
- Rodriguez Ph. *et al.*, *Utilisation du réacteur CVD Gaïa pour l'obtention d'un matériau barrière de diffusion sur U(Mo) : modifications technologiques*, Note Technique CEA/DEC/SPUA/LCU n°11 014, 2011.
- Rodriguez Ph., B. Caussat, C. Ablitzer, X. Iltis, M. Brothier, *Fluidization and coating of very dense powders by Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition*, Chem. Eng. Res. Des., 91 (2013) 2477–2483.
- Rohatgi N., Hsu et R. Lutwack, *Silane pyrolysis in a fluidized bed reactor*, Materials and new processing technologies for photovoltaics, Ed: Amick, Kapur, Dieth – The Electrochem. Soc., Softbounds Proceed. Series, Pennington, 477 (1982).
- Rouquet S., A. Dollet, F. Teyssandier, *Kinetics of gas-phase reactions in the Si-H system*, Proceedings, Electrochemical Society, Boston, USA, Vol. 98-23 (1998).
- Ruste J., *Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement*, Techniques de l'ingénieur, 2013.
- Ruvalcaba J.R., Caussat B., Hémati M., Coudere J.P., *La CVD en couche fluidisé, un procédé de traitement de poudres en plein essor*, Récents Progrès en Génie des Procédés, Vol. 11, N°54, 1-6 (1997).
- Ruvalcaba J.R. Thèse, Contribution à l'étude du fonctionnement du réacteur de CVD à lit fluidisé (1997) INPT.
- Ruvalcaba J. R. R. *et al.*, *Extension du procédé de dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé à des conditions opératoires peu conventionnelles : dépôts sur poudres poreuses et/ou sous pression réduite*, Chem. Eng. J., 73(1):61 – 66 (1999).
- Ryu H.J. *et al.*, J. Nucl. Mater., 385 (2009) 623.
- Ryu¹ H.J. *et al.*, Proceedings of the 31st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Beijing, China, 2009.
- Ryu H.J. *et al.*, Proceedings of the 32nd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Lisbon, Portugal, 2010.
- Ryu H.J. *et al.*, *Post irradiation analyses of U-Mo dispersion fuel rods of KOMO tests at HANARO*, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 45, No. 7, December 2013.

- Sakharova N.A., J.V. Fernandes, J.M. Antunes, M.C. Oliveira, *International Journal of Solids and Structures* 46 (2009) 1095 -1104.
- Sanchez-Delgado S., J.A. Almendros-Ibanez, *On the minimum fluidization velocity in 2D fluidized bed*, *Powder Technol.* 207 (2011)145-153.
- Savchenko A. *et al.*, *Specific features of U(Mo) fuel/Al matrix interaction*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Sofia, Bulgaria, 2006.
- Saxena S.C. et G.J. Vogel, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 55 (1977) 184.
- Saxena S. C. et Ganzha V. L. *Heat transfer to immersed surfaces in gas-fluidized beds of large particles sand powder characterization*, *Powder Technol.*, 39, pp. 199-208, 1984.
- Saxena S.C. and R.Vadivel, *Wall effects in gas-fluidized beds at incipient fluidization*, *Chem. Eng. J.*, 39 (1988) 133 -137.
- Schaeffer D.G., *J. Differ. Equ.* 66 (1987) 19.
- Scheid E. *et al.*, *Silicon deposited by low pressure chemical vapour deposition from Si₂H₆ experiments, modelling and properties*, *Mater. Sci. Eng., B* 17 (1993) 72-76.
- Schicho S., F. Kohler, R. Carius, and A. Gordijn, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98, 391–397 (2012).
- Sears K.C. *et al.* *Neutron powder diffraction of U(Mo) fuel irradiated to 60%at. U235 burnup*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Lyon, France, 2007.
- Seong B.S. *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, 277 (2000) 274.
- Shakourzadeh, K. *Techniques de fluidisation*, volume J3390. Techniques de l'ingénieur (2002).
- Sobrinho C. *et al.*, *Fluidization of Group B particles with a rotating distributor*, *Powder technol.* 181 (2008) 273 – 280.
- Sobrinho¹ C. *et al.*, *Standart deviation of absolute and differential pressure fluctuations in fluidized beds of group B particles*, *Chem. Eng. Res. Des.*, 86 (2008) 1236-1242.
- Srivastava A, S. Sundaresan, *Analysis of frictional–kinetic model for gas–particle flow*, *Powder Technol.* 129 (2003) 72–85.
- Swihart M.T. Carr R.W., *On the Mechanism of Homogeneous Decomposition of the Chlorinated Silanes*, Chain Reactions Propagated by Divalent Silicon Species, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 1542-1549.
- Swihart M.T., S.L. Girshick, *J. Phys. Chem. B*, 103:64–76 (1999).
- Syamlal M., T.J. O'Brien, *AIChE J.* 49 (2003) 2793.
- Talukdar S.S., M.T. Swihart, *J. Aerosol Sci.*, 35(7):889 – 908 (2004).
- Tangri K. *et al.*, *Metastable phases in the uranium molybdenum system and their origin*, *J. Nucl. Mater.* 4 (1961) 226-233.

- Tannous K., M. Hemati, C. Laguerie, *Caractéristiques au minimum de fluidisation et expansion des couches fluidisées de particules de la catégorie D de Geldart*, Powder Technol. 80 (1994) 55-72.
- Tao M. *Growth kinetics and reaction mechanism of silicon chemical vapour deposition from silane*, Thin Solid Films, 223 (1993) 201-211.
- Tejero-Ezpeleta M. P. *et al.*, *Optimization of reaction conditions in a fluidized-bed for silane pyrolysis*, The Can. J. Chem. Eng., 82(3):520–529 (2004)..
- Thonglimp V., N. Hiquily et C. Laguerie, Powder Technol., 38 (1984) 233.
- Todes O. M., V. D. Goroskhov (Eds.:) Proc. Of the URSS Symposium on Processes with Fluidized Beds, Gostekhnika, Moscow 1957.
- Thurber W.C., R. J. Beaver, ORNL-2602, 1959.
- Ueda *et al.*, *Nanohardness and contact angle of Si wafers implanted with N and C and Al alloy with N by plasma ion implantation*, Surf. Coat. Tech. 156 (2002) 190-194.
- Valhas C. *et al.*, *Principles and applications of CVD*, Powder Technol., Mater. Sci. Eng., R53, (2006) 1-72
- Van den Berghe S. *et al.*, *Transmission electron microscopy investigation of irradiated U-7 wt%Mo dispersion fuel*, J. Nucl. Mater. 375 (2008) 340-346.
- Van den Berghe S. *et al.*, *SELENIUM fuel: surface engineering of U(Mo) particles to optimise fuel performance*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Marrakech, Marocco, 2010.
- Van den Berghe S. *et al.*, Proceedings of the 15th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Rome, Italy, 2011.
- Van den Berghe S. *et al.*, *Swelling of U(Mo)-Al(Si) dispersion fuel under irradiation : non-destructive analyses of the Leonidas E-Future plates*, J. Nucl. Mater. 430 (2012) 246-258.
- Van den Berghe S. *et al.*, Proceedings of Research Reactor Fuel Management (RRFM), Saint Petersburg, Russian Federation, 2013.
- Van den Berghe¹ S. *et al.*, *Swelling of U(Mo) dispersion fuel under irradiation – Non-destructive analyses of the SELENIUM plates*, J. Nucl. Mater. 442 (2013) 60–68.
- Van den Berghe S. *et al.*, *Review of 15 years of high-density low enriched UMo dispersion fuel development for research reactors in Europe*, Nuclear Engineering and Technology, Vol. 46, No 2, Avril 2014.
- Vaz De Oliveira F. B. *et al.*, Proceedings of the 12th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Hamburg, Germany, 2008.
- Vidal H., *Réacteurs de recherche et d'essais de matériaux*, Techniques de l'Ingénieur, bn3030 (1986).

- Villiermaux J., *Les réacteurs chimiques solaires*, Entropie, 85, pp. 25-31, 1979.
- Wachs D.M. *et al.*, Proceedings of the 31st International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Beijing, China, 2009.
- Wachs D. *et al.*, *U.S. Progress in U-Mo Fuel Development for Research and Test Reactors*, Proceedings of Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR), Lisbon, Portugal, 2010.
- Walch S.P., C. E. Dateo, *Thermal decomposition pathways and rates for silane, chlorosilane, dichlorosilane and trichlorosilane*, J. Phys Chem., 105 (2001) 2015-2022.
- Wang, Y. *et al.*, *Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles*, Powder Technol., 124(1-2):152 – 159 (2002).
- Wang F., L.S. Fan, *Gas-solid fluidization in mini and micro-channels*, Ind. Eng. Chem. Res., 50 (2011) 4741-4751.
- Wang J. *et al.*, *From bubbling to turbulent fluidization: Advances onset of regime transition in micro-fluidized beds*, Chem. Eng. Sci., 66 (2011) 2001-2007.
- Wang J., van der Hoef M.A., J.A.M. Kuipers, *Particle granular temperature of Geldart A, A/B and B particles in dense gas-fluidized beds*, Chem. Eng. Sci., 97 (2013) 264–271.
- Wang Y. *et al.*, *On impacts of solid properties and operating conditions on the performance of gas-solid fluidization systems*, Powder Technol., 172 (2007) 167.
- Wen C. Y. et Yu Y. H. *A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity*, American Institute of chemical engineers, pp. 610-612, 1966.
- Werther J., *Influence of the bed diameter on the hydrodynamics of gas fluidized beds*, A.I.Ch.E Symp. Series 70 (1974) 53-62.
- Wildman R.D., J.M. Huntley, D.J. Parker, *Granular temperature profiles in three-dimensional vibrofluidized granular beds*, Physical Review E 63 (2001) 061311.
- Wilke T.E., K.A. Turner, C.J. Takoudis, *Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in hot-wall reactors*, Chem. Eng. Sci. 41 (1986) 643-650.
- Wilkinson D., *Determination of minimum fluidization velocity by pressure Fluctuation Measurement*, The Canadian journal of chemical engineering, volume 73, august, 1995.
- Xie L., M.J. Biggs, D. Glass, A.S. McLeod, S.U. Egelhaaf, G. Petekidis, *Granular temperature distribution in a gas fluidized bed of hollow microparticles prior to onset of bubbling*, Europhysics Letters 74 (2006) 268.
- Yakel H.L., *A review on X-ray diffraction studies in uranium alloys*, Proceedings of the Physical Metallurgy of Uranium Alloys Conference, p.259-308, Vail, Colorado, USA, Feb. 12-14, 1974.

Yoon J.-K., K.-W, Lee, S.-J. Chung, I.-J. Shon, J.M. Doh, and G.-H. Kim, *J. Alloy. Compd.* 420, 199–206 (2006).

Zabrodsky S.S., *Hydrodynamics and heat transfer in fluidized beds*, MIT Press, Cambridge, Mass. (1966).

Zambov L., *Kinetics of homogeneous decomposition of silane*, *J. Cryst. Growth* 125, 164-174 (1992).

Etude du procédé CVD en lit fluidisé en vue de revêtir des particules denses pour applications nucléaires

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'un combustible nucléaire faiblement enrichi pour les réacteurs de recherche, constitué de particules d'uranium-molybdène mélangées à une matrice d'aluminium. Dans certaines conditions sous irradiations, les particules d'U(Mo) interagissent avec la matrice d'aluminium, provoquant un gonflement rédhibitoire de la plaque combustible. Pour inhiber ce phénomène, une solution consiste à déposer, à la surface des particules d'U(Mo), une fine couche de silicium, pour créer un effet barrière. Cette thèse a concerné l'étude du procédé de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) en lit fluidisé à partir de silane pour déposer le silicium sur la poudre d'U(Mo), qui a une densité exceptionnelle de 17,5. Pour atteindre cet objectif, deux axes d'études ont été traités au cours de la thèse : l'étude et l'optimisation de la mise en fluidisation d'une poudre aussi dense, puis celles du procédé de dépôt de silicium.

Pour le premier axe, une campagne d'essais a été réalisée sur poudre simulante de tungstène dans différentes colonnes de fluidisation en verre et en acier avec des diamètres internes compris entre 2 et 5 cm, à température ambiante et à haute température (650°C), proche de celle des dépôts. Cette campagne a permis d'identifier des phénomènes d'effets de bord au sein du lit fluidisé, pouvant conduire à des dépôts hétérogènes ou à des prises en masse. Des dimensions de colonnes de fluidisation et des conditions opératoires permettant une fluidisation satisfaisante de la poudre ont pu être identifiées, ouvrant la voie à l'étude du dépôt de silicium. Plusieurs campagnes d'essais de dépôt sur poudre simulante, puis sur poudre U(Mo), ont ensuite été menées dans le cadre du second axe d'étude. L'influence de la température du lit, de la fraction molaire d'entrée en silane dilué dans l'argon, et du débit total de fluidisation, a été étudiée pour différents diamètres de réacteur et pour diverses masses de poudre. Des analyses de caractérisation morphologique et structurale (MEB, DRX,...) ont révélé un dépôt de silicium uniforme sur toute la poudre et autour de chaque grain, majoritairement cristallisé et dont l'épaisseur atteint les objectifs visés. Des recommandations précises ont ainsi pu être émises pour optimiser les caractéristiques du dépôt de silicium sur la poudre combustible U(Mo) par le procédé de CVD en lit fluidisé.

MOTS CLES : Dépôt Chimique à partir d'une phase vapeur (CVD), Fluidisation, Particules denses, poudre de tungstène, Combustible U(Mo), Silicium, Silane.

Study of the Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition process on very dense powder for nuclear applications

This thesis is part of the development of low-enriched nuclear fuel, for the Materials Test Reactors (MTRs), constituted of uranium-molybdenum particles mixed with an aluminum matrix. Under certain conditions under irradiations, the U(Mo) particles interact with the aluminum matrix, causing unacceptable swelling of the fuel plate. To inhibit this phenomenon, one solution consists in depositing on the surface of the U(Mo) particles, a thin silicon layer to create a barrier effect. This thesis has concerned the study of the fluidized bed chemical vapor deposition (CVD) process to deposit silicon from silane, on the U(Mo) powder, which has an exceptional density of 17,500 kg/m³. To achieve this goal, two axes were treated during the thesis: the study and the optimization of the fluidization of a so dense powder, and then those of the silicon deposition process.

For the first axis, a series of tests was performed on a surrogate tungsten powder in different columns made of glass and made of steel with internal diameters ranging from 2 to 5 cm, at room temperature and at high temperature (650°C) close to that of the deposits. These experiments helped to identify wall effects phenomena within the fluidized bed, which can lead to heterogeneous deposits or particles agglomeration. Some dimensions of the fluidization columns and operating conditions allowing a satisfactory fluidization of the powder were identified, paving the way for the study of silicon deposition. Several campaigns of deposition experiments on the surrogate powder and then on the U(Mo) powder were carried out in the second axis of the study. The influence of the bed temperature, the inlet molar fraction of silane diluted in argon, and the total gas flow of fluidization, was examined for different diameters of reactor and for various masses of powder. Morphological and structural characterization analyses (SEM, XRD...) revealed a uniform silicon deposition on all the powder and around each particle, mostly crystallized and whose thickness reached the objectives. Specific recommendations were proposed to optimize the characteristics of the silicon deposit on the U(Mo) powder by the fluidized bed CVD process.

KEYWORDS : Chemical vapor Deposition (CVD), Fluidization, Dense particles, Tungsten powder, U(Mo) fuel, Silicon, Silane.