

Caractérisation thermophysique de matériaux par microscopies thermiques. Application aux combustibles des futurs réacteurs à caloporteurs Gaz.

Laurent DAVID¹, Séverine GOMES^{1*}, Gaëlle CARLOT², Jean-Paul ROGER³, Danièle FOURNIER³, Carole VALOT² et Martin RAYNAUD¹

¹Centre de Thermique de Lyon, UMR CNRS 5008, CETHIL
INSA-Lyon, Bâtiment Sadi Carnot, 19 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne cedex, France

²Unité DEC/SESC/ Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible
Bâtiment 315, CEA - Cadarache, 13108 Saint Paul Lez Durance, France

³Laboratoire d'Optique Physique, UPR A 0005, ESPCI
10, rue Vauquelin, 75005 Paris, France

* (auteur correspondant : severine.gomes@insa-lyon.fr)

Résumé - La dégradation de la conductivité thermique de céramiques covalente et semi-métalliques, induite par des irradiations avec des ions lourds énergétiques, est caractérisée par microscopies thermiques : thermoréfectance modulée et à sonde locale. Lors d'une irradiation aux ions, deux types de collisions opèrent à une profondeur différente dans la matière et deux domaines peuvent être définis. De fortes dégradations de la conductivité thermique ont été mesurées dans ces deux domaines pour tous les matériaux étudiés. Ces résultats sont discutés en fonction de la nature des matériaux.

1. Introduction

La validation des nouveaux concepts de combustibles nucléaires dans le cadre du développement des futurs réacteurs à caloporteurs gaz nécessite de connaître les propriétés thermophysiques des matériaux entrant dans la composition de ces combustibles durant toute leur vie. Ces propriétés sont très compliquées et très onéreuses à mesurer en réacteur. Dans ce contexte, le travail ici reporté aborde l'étude expérimentale de la dégradation de la conductivité thermique provoquée par les interactions entre des matériaux céramiques et un produit de fission particulier : krypton (Kr). Ce produit de fission a été choisi en raison de son abondante création lors du fonctionnement en réacteur. Pour simuler son interaction avec les matériaux de l'étude, des expériences d'irradiation avec des ions lourds énergétiques Kr ont été utilisées. Des mesures de la conductivité thermique avant et après ces irradiations devaient permettre d'apprécier la dégradation des matériaux en résultant. Par ailleurs, parce que les hautes températures favorisent l'annihilation des défauts dans les matériaux, les irradiations utilisées ont été réalisées à température ambiante. A ce niveau de température, l'endommagement est optimisé et le plus critique.

L'étude présentée porte sur la dégradation à température ambiante de différents carbures et nitrures [1]. Quatre matériaux céramiques, trois systèmes semi-métalliques : TiC, ZrC et TiN, ainsi qu'un composé covalent 6H-SiC, ont été sélectionnés pour ce travail. Ces matériaux ont été localement et uniformément irradiés avec des ions krypton énergétiques pour créer des défauts, tels que ceux produits par les produits de fission en réacteur, en leur sein. Deux

processus de perte d'énergie d'un ion et donc d'endommagement opèrent dans un matériau lors d'un tel traitement. Comme montré en Fig.1, les ions de haute énergie sont dans un premier temps ralentis du fait de l'excitation électronique et de l'ionisation de la matière sur leur passage. Ces *collisions inélastiques* peuvent résulter à la création de défauts ponctuels et de traces latentes. Quand l'énergie des ions diminue, des *collisions élastiques* opèrent et conduisent à des cascades de déplacements atomiques. Ces deux types de collisions se manifestent à une profondeur différente dans la matière (Fig.1). Deux domaines de collisions peuvent alors être définis.

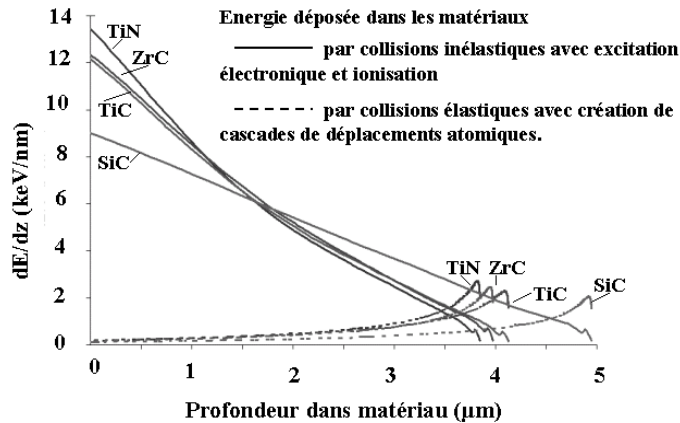


Figure 1: *Energie perdue par des ions kryptons de 25.8 MeV en fonction de la profondeur dans les matériaux de l'étude. Profils calculés à l'aide du programme SRIM [2].*

Pour chacun des échantillons de l'étude, la dégradation de la conductivité thermique induite dans ces deux domaines a été analysée à partir de mesures de la conductivité thermique de leurs états vierge et irradié. Ces mesures ont été effectuées par microscopie par thermo-réflectance modulée (MTRM : Modulated ThermoReflectance Microscopy) [3] et par microscopie thermique à sonde locale (SThM : Scanning Thermal Microscopy) [1]. Après avoir décrit dans la partie qui suit les échantillons et les méthodes utilisées pour leur analyse expérimentale, nous présentons nos résultats, les discutons et terminons en donnant les perspectives adoptées pour approfondir ce travail.

2. Les expériences

2.1. Description des échantillons étudiés

Tous les matériaux étudiés sont des céramiques frittées obtenues par compression isostatique et composées de grains de taille moyenne variant entre 5 μm et 15 μm . Les échantillons se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires ou de disques, d'épaisseur de 3 mm environ. Leur surface de 50 mm^2 a été polie avant irradiation de sa moitié.

Trois expériences d'irradiations aux ions lourds ont été réalisées sur la ligne IRRSUD du Grand Accélérateur National aux Ions Lourds (GANIL) de Caen. La première irradiation au GANIL a été effectuée avec des ions krypton ($^{86}\text{Kr}^{21+}$) d'énergie 86 MeV et une fluence de $5,4 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. La deuxième irradiation a été réalisée avec des ions krypton ($^{86}\text{Kr}^{10+}$) de 25,8 MeV. Deux fluences ont été atteintes lors de cette irradiation : $1 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ et de $6 \cdot 10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$. Le tableau 1 donne la valeur estimée à l'aide du programme SRIM de l'épaisseur de chacun des deux domaines pour chaque échantillon et irradiation. Après irradiation locale, une partie de leurs surfaces vierge et irradiée a été couverte d'un film d'or de 80 nm

d'épaisseur et de sa couche d'accroche en titane de 12 nm d'épaisseur pour favoriser les mesures par MTRM. La partie non couverte étant dédiée aux mesures SThM et au repérage des zones vierge (ZV) et irradiée (ZI) de chaque échantillon.

Matériau	Irradiation	Epaisseurs E		Densité volumique	Chaleur spécifique	Conductivité thermique k [4-5]
		E_{CI}	E_{CE}			
	MeV- ions	μm	μm	Kg.m^{-3}	$\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α -SiC 6H	25.8 - Kr	3,1	2,4	3211	691	112 \pm 12%
TiC	25.8 - Kr	2,9	1,6	4910	564	10-20
ZrC	25.8 - Kr	3,3	1,4	6590	360	17-36
TiN	25.8 - Kr	2,7	1,7	5400	519	20-60
TiC	86 - Kr	5,7	2,6	4910	564	10-20
Au			0,08	19300	129	315
Ti			0,012	4507	523	22

Tableau 1 : Epaisseurs des domaines de collisions inélastiques, E_{CB} , et nucléaires, E_{CE} , et propriétés thermophysiques [4-5] de l'état vierge des matériaux étudiés.

2.2. Méthodologies utilisées

Des mesures par MRTM ont été réalisées sur différentes zones des surfaces vierge et irradiée de chaque matériau à différentes fréquences. Nous avons plafonné nos mesures à une fréquence de modulation du faisceau pompe (Ar^+ , 515nm) de 1 MHz pour atteindre la meilleure résolution spatiale permise avec le dispositif utilisé [3] (à 1 MHz, la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de 1.5 à 4 μm dans les matériaux vierges étudiés) et pouvoir sonder, dans le cas des matériaux irradiés, le domaine des interactions électroniques, indépendamment de celui des interactions nucléaires. Chaque mesure est l'enregistrement du retard de phase et de l'amplitude du signal de photoréfectance, détecté à l'aide d'un faisceau sonde (diode laser, 670nm), en un ensemble de points repérés par leur distance d par rapport au point de focalisation du faisceau sonde dans une direction donnée. L'écart entre les lignes isophases permet d'estimer la diffusivité apparente locale D_{app} ($\Delta\Phi/\Delta d = (\pi f/D_{\text{app}})^{1/2}$) à partir de la détermination de la pente du signal de phase $\Phi = f(d)$. L'étude simultanée de la forme du signal en amplitude et en phase a été réalisée pour chaque mesure. La comparaison des enregistrements de ces signaux aux différentes fréquences utilisées permet de révéler la présence de joint de grains dans le volume sondé ou de signaler le décollement du revêtement, compte tenu du fait que l'effet de ces deux paramètres sur la forme de l'amplitude n'est pas le même [3]. Seuls les données et résultats pour lesquels de tels phénomènes n'ont pas été révélés sont donnés dans ce document.

Pour chaque zone d'analyse, les diffusivité et conductivité thermiques du matériau vierge et/ou des domaines de collisions étudiés ont été déterminées par recherche de la meilleure correspondance entre nos mesures et des simulations réalisées avec le modèle de diffusion de la chaleur dans un multicouche [3] correspondant à la description suivante de nos échantillons. Dans cette première approche de la problématique à résoudre, les échantillons ont été décrits comme des matériaux multicouches (approche macroscopique), comprenant la couche d'or et sa couche d'accroche, les deux domaines d'interactions endommagés et le substrat vierge. Le substrat non exposé à l'irradiation a été supposé semi-infini. Les diffusivité et conductivité thermiques ont été considérées isotropes et homogènes dans chaque couche. Nous avons fait l'hypothèse que la densité volumique et la chaleur spécifique des

matériaux céramiques ne sont pas modifiées par les irradiations avec des ions. Par ailleurs, les propriétés thermiques des matériaux ont été considérées ne pas dépendre de la température. Les mesures thermiques nécessitent l'excitation thermique des matériaux pour les estimer. Nous avons admis que l'échauffement induit est suffisamment faible pour pouvoir être négligé.

Des mesures par SThM en mode actif et régime continu ont également été réalisées à l'aide d'une micropointe thermorésistive filiforme préalablement étalonnée pour la mesure de conductivité thermique [1]. Seules les surfaces des échantillons irradiées avec des ions krypton ($^{86}\text{Kr}^{21+}$) d'énergie 86 MeV, non couvertes d'or et titane, ont alors été étudiées. Parmi elles, seul l'état de surface du TiC suite à l'irradiation a permis une analyse satisfaisante car non accidentée et non oxydée.

3. Résultats expérimentaux et discussion

Nos différents résultats en terme de conductivité thermique, obtenus par MRTM, sont présentés dans le tableau 2. Nos estimations pour l'état vierge des matériaux étudiés sont en bon accord avec les valeurs de conductivités thermiques relevées dans la littérature scientifique [4-5] : les différences alors obtenues pour un même matériau étant probablement causées par des variations de taux d'impuretés, de stœchiométrie et de microstructure entre les échantillons considérés du même matériau.

Matériau	Irradiation	Fluence ions.cm ⁻²	k [4-5] W.m ⁻¹ .K ⁻¹	k mesurée W.m ⁻¹ .K ⁻¹	k _{CI} W.m ⁻¹ .K ⁻¹	k _{CE} W.m ⁻¹ .K ⁻¹
α-SiC 6H	25.8 - Kr	10 ¹⁶	112 ±	160 ± 20	10 ± 5	2 ± 1
		6.10 ¹⁶	12%		10 ± 5	2 ± 0,5
TiC	25.8 - Kr	10 ¹⁶	10-20	20 ± 5	7,5 ± 2,5	4 ± 1
		6.10 ¹⁶			-	-
ZrC	25.8 - Kr	10 ¹⁶	17-36	20 ± 5	10 ± 5	< 1
		6.10 ¹⁶			5 ± 2	< 1
TiN	25.8 - Kr	10 ¹⁶	20-60	37,5 ± 5	10 ± 2,5	4 ± 1
		6.10 ¹⁶			-	-
TiC	86 - Kr	5.10 ¹⁵	10-20	20 ± 5	9 ± 1,5	4 ± 1

Tableau 2 : Synthèse des résultats expérimentaux obtenus par MRTM.

Les Fig. 2 à 4, correspondant chacune à l'une des trois expériences d'irradiation effectuées, représentent la chute relative de la conductivité thermique des matériaux de l'étude après irradiation : $(\Delta k)_{irr}=(k-k_{irr})/k$ où l'indice 'irr' indique soit le domaine des collisions inélastiques (représenté en gris claire dans les Fig. 3 à 5, on a alors $k_{irr} = k_{CI}$), soit le domaine des collisions élastiques (en gris foncé dans les Fig. 3 à 5, $k_{irr} = k_{CE}$).

Les résultats présentés dans le tableau 2 et les Fig. 2-4 révèlent une dégradation importante de la conductivité thermique dans les deux domaines de collisions pour tous les matériaux de l'étude et les expériences d'irradiation utilisées. Quels que soient le matériau et l'irradiation, la chute relative de conductivité thermique est supérieure à 50 % dans le domaine des collisions inélastiques et à 80 % dans le domaine des collisions élastiques. Les interactions nucléaires sont montrées dégrader plus fortement les propriétés thermiques que les interactions électroniques. La diffusion des porteurs de l'énergie thermique (phonons pour le SiC et phonons et électrons pour les céramiques semi_métalliques) est la plus élevée dans le

domaine des collisions élastiques parce que les cascades de déplacements atomiques produisent une très haute concentration de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels et ions Kr implantés) dans ce domaine.

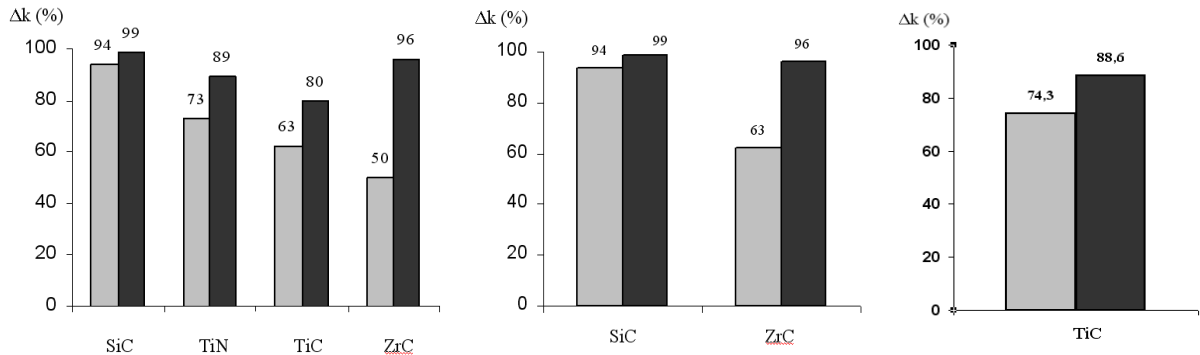


Figure 2 : $(\Delta k)_{CI}$ et $(\Delta k)_{CE}$ relatives à $(\Delta k)_{CI}$ et $(\Delta k)_{CE}$ pour le SiC et le ZrC. Irradiation avec des ions Kr de 25,8 MeV à une fluence de 10^{16} ions.cm⁻².
 Figure 3 : $(\Delta k)_{CI}$ et $(\Delta k)_{CE}$ pour le SiC et le ZrC. Irradiation avec des ions Kr de 25,8 MeV à une fluence de $6 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻².
 Figure 4 : $(\Delta k)_{CI}$ et $(\Delta k)_{CE}$ pour le TiC. Irradiation avec des ions Kr de 86 MeV à une fluence de $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻².

D'après les Fig. 2 à 3, le SiC apparaît, comme cela était prévisible, plus dégradé que les autres matériaux à liaisons métalliques pour une expérience d'irradiation donnée, et ce, quel que soit le domaine d'interaction considéré. Dans le cas du SiC, le domaine des collisions inélastiques est beaucoup plus affecté. Contrairement au cas des céramiques à liaisons métalliques, la très faible mobilité des électrons dans le SiC, matériau à liaison principalement covalente, ne favorise pas la neutralisation de la concentration de charges positives résultant de la forte densité d'ionisations créées au passage des ions incidents. Il en résulte une création de défauts plus importante dans le cas de ce matériau.

Les résultats relatifs aux irradiations effectuées avec des ions Kr de 25,8 MeV aux fluences de 10^{16} ions.cm⁻² et de $6 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² (Fig. 2-3) ne montrent pas clairement de modification du comportement du SiC et du ZrC malgré une fluence 6 fois plus importante dans la seconde expérience. Seule une augmentation de la chute de conductivité thermique pour le ZrC est observée dans le domaine de collisions inélastiques. Une saturation du nombre de défauts générés pour les fluences utilisées pourrait expliquer ces résultats.

Nous pouvons également remarquer que le TiN est plus dégradé que le TiC dans le domaine des collisions inélastiques. Pour suggérer une explication à cette différence de comportement, on peut constater dans la Fig.1 que le pouvoir d'arrêt à une profondeur donnée est supérieure dans le cas du TiN à celui pour le TiC. Par conséquent, une dégradation plus importante dans le domaine des collisions inélastiques est induite dans le TiN.

En ce qui concerne les deux carbures semi-métalliques, ZrC et TiC, la Fig. 2 montre que le TiC est plus endommagé que le ZrC dans le domaine de collisions inélastiques. Ces matériaux ont des conductivités thermiques à l'état vierge mesurées identiques ($20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La Fig.1 présente des profils de pouvoirs d'arrêt électronique identiques pour les deux matériaux. Les résistivités électriques sont par ailleurs elles différentes : de $35 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ et de $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour le ZrC et le TiC respectivement. Ces données nous indiquent que la composante électronique de la conductivité thermique est plus importante pour le ZrC que pour le TiC. Par conséquent, il y a plus d'électrons mobiles dans le ZrC que dans le TiC d'où une neutralisation de la concentration de charges positives résultant de la forte densité d'ionisations créées au passage des ions incidents. Il en résulte donc un endommagement de la matière moindre dans le cas du

ZrC. A l'inverse, la chute de k est la plus élevée pour ZrC dans le domaine des collisions élastiques. Ceci peut être expliqué par le nombre de dpa plus élevé dans le ZrC que dans le TiC.

Un contraste thermique est observé avec le SThM au niveau de l'interface zone vierge/zone irradiée pour l'échantillon de TiC irradié avec des ions Kr de 86 MeV (Fig.5). La mesure de conductivité thermique avec le SThM est effective aux faibles conductivités thermiques. Il nous a donc été possible d'estimer la valeur de la conductivité thermique effective du domaine des collisions inélastiques à partir du signal SThM relevé pour la zone endommagée du TiC : soit $7 \pm 3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur corrobore celle obtenue par microscopie par photoréflectance estimée à $9 \pm 1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

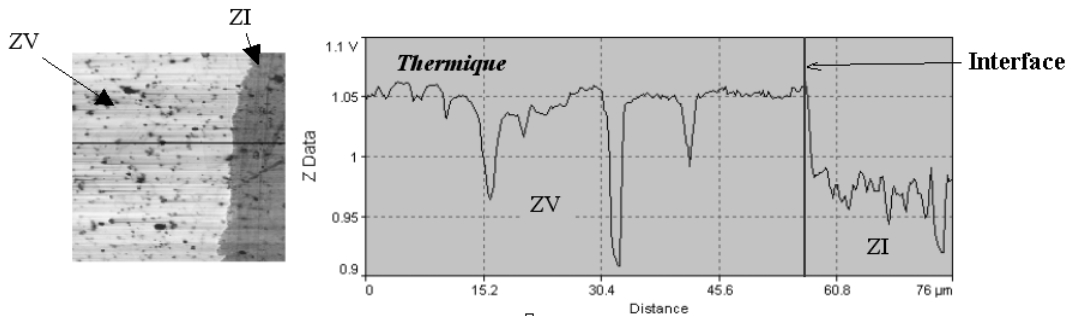


Figure 5 : Image et profil thermique SThM du TiC à l'interface ZV/ZI ions Kr de 85 MeV.

4. Conclusion et perspectives

Ce travail a permis de quantifier la dégradation de la conductivité thermique induite par des irradiations avec des ions lourds énergétiques de différentes céramiques et d'en suggérer une interprétation en fonction de la nature covalente ou métallique de ces dernières. Pour approfondir cette étude, nous envisageons de le réitérer après recuits de nos échantillons à différents niveaux de température. Ceci permettra de mieux connaître la nature des défauts créés par les collisions inélastiques et nucléaires lors des irradiations. Des études de la microstructure et par méthode photoacoustique sont également envisagées pour vérifier les profils de défauts calculés avec le programme SRIM et pour améliorer le modèle des profils de conductivité thermique utilisé pour traiter les données expérimentales.

Références

- [1] L. David, Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).
- [2] The Stopping and Range of Ions in matter, volumes 2 - 6, Pergamon Press, (1985).
- [3] C. Pelissonnier, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1996).
- [4] R.G. Munro, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26-5 (1997), 1195-1203.
- [5] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner et al., Journal of Alloys and Compounds, 217 (1995), 137-147.

Remerciements

Ce travail a été soutenu financièrement par le Groupement de Recherches CNRS Micro et nanothermique. Les auteurs tiennent également à remercier H. Diaf (LPQ-ESPCI-Paris), M. Le Flem (DEN/DMN/SRMA/LA2M) et F. Audubert (DEN/DEC/SPUA/ LTEC) pour leur aide dans la préparation des échantillons.