Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

Préparée au Laboratoire des Technologies des Matériaux Extrêmes (LTMEx) du CEA Saclay

Conséquences des interactions physico-chimiques résultantes de l'utilisation d'un matériau composite SiC/SiC dans un environnement caractéristique des réacteurs nucléaires du futur

Par James BRAUN

Spécialité : Chimie physique et chimie analytique

Dirigée par Fanny BALBAUD-CELERIER

Manuscrit Provisoire – Soutenance prévue le 9 octobre 2014

Devant un jury composé de :

Yann	Le Petitcorps	Professeur	Rapporteur
Michel	Vilasi	Professeur	Rapporteur
Gilbert	Fantozzi	Professeur émérite	Examinateur
Jean-Claude	Nièpce	Professeur émérite	Examinateur
Bernard	Tribollet	Directeur de recherche émérite	Examinateur
Christine	Guéneau	Ingénieur chercheur	Encadrant CEA
Cédric	Sauder	Ingénieur chercheur	Encadrant CEA
Fanny	Balbaud-Célérier	Ingénieur chercheur	Directrice de thèse

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Table des matières

TABLE DES MATIERES **2**

REMERCIEMENTS **8**

INTRODUCTION GENERALE **10**

CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

I. Introduction **16**

II. Le carbure de silicium et les composites SiC/SiC **16**
II.1. Le carbure du silicium 16
II.1.1. Généralités 16
II.1.2. Thermodynamique 17
II.2. Les composites SiC/SiC dans le nucléaire 18
II.2.1. Généralités 18
II.2.2. Applications dans le domaine nucléaire 20
II.3. Procédés de fabrication des composites SiC/SiC 24
II.3.1. Généralités 24
II.3.2. Les fibres SiC 25
II.3.3. Mise en forme du renfort fibreux 27
II.3.3.1. Enroulement filamentaire 27
II.3.3.2. Tressage circulaire 27
II.3.4. Interphase 29
II.3.5. Densification par CVI 30
II.4. Comportement mécanique des composites SiC/SiC 32

III. Compatibilité du carbure de silicium pour une application nucléaire **34**
III.1. Introduction 34
III.2. Oxydation des composites SiC/SiC 34
III.2.1. Introduction 34
III.2.2. Régimes d'oxydation 34
III.2.2.1. Transition oxydation active → passive 35
III.2.2.2. Transition oxydation passive → active 36
III.3. Interaction avec l'oxyde d'uranium 37
III.4. Compatibilité avec le sodium 42

IV. Interactions Liner – SiC **43**
IV.1. Sélection du liner 43
IV.2. Propriétés du tantale et du niobium 44
IV.3. Interactions chimiques dans les systèmes Nb – Si – C et Ta – Si – C 46
IV.3.1. Thermodynamique 46
IV.3.1.1. Diagrammes de phase binaires 46
IV.3.1.1.1. Systèmes métal – carbone 46
IV.3.1.1.2. Système métal – silicium 48
IV.3.1.2. Systèmes ternaires 49
IV.3.1.2.1. Nb – Si – C 49
IV.3.1.2.2. Ta – Si – C 51
IV.3.2. Cinétique 53

IV.3.2.1. Nb – C 53
IV.3.2.2. Nb – Si 54
IV.3.2.3. Nb – Si – C 57
IV.3.2.4. Ta – C 60
IV.3.2.5. Ta – Si 61
IV.3.2.6. Ta – Si – C 63
IV.3.3. Conclusion 64

V. Résumé et conclusion 66

CHAPITRE II : INTERACTIONS ENTRE LE CARBURE DE SILICIUM ET LE TANTALE ET LE NIOBIUM A HAUTE TEMPERATURE 68

I. Introduction 69

II. Matériaux et méthodes d'analyses 70
II.1. Couples de diffusion 70
II.2. Gaine sandwich 70
II.3. Traitements thermiques 71
II.4. Méthodes d'analyse 72
II.4.1. Microscopie Electronique à Balayage 72
II.4.2. Microsonde de Castaing 73
II.4.3. Analyse par faisceau d'ions 74

III. Approche thermodynamique 75
III.1. Introduction 75
III.2. SiC 75
III.3. Diagrammes ternaires 76
III.3.1. Système Ta – Si – C 76
III.3.2. Système Nb – Si – C 77

IV. Etude expérimentale des interactions entre SiC et Ta/Nb 78
IV.1. Introduction 78
IV.2. Morphologie de la zone de réaction 79
IV.3. Evolution de l'épaisseur de la zone d'interaction à 1200°C 80
IV.4. Composition des phases formées 83
IV.4.1. Après traitement thermique à 1200°C 83
IV.4.1.1. Tantale 83
IV.4.1.2. Niobium 85
IV.4.2. Evolution avec la température 87
IV.4.2.1. 1050°C 87
IV.4.2.2. 1350°C 88
IV.4.2.3. 1500°C 88
IV.4.3. Comparaison des géométries 89
IV.5. Conclusion 90

V. Discussion 92
V.1. Chemins de diffusion 92
V.2. Espèces diffusantes 94
V.3. Cinétique de réaction 97

V.3.1. Introduction 97
V.3.2. Etude de la zone d'interaction totale 97
V.3.3. Etude des différentes phases formées 100
V.3.4. Conclusion 102
V.4. Réactivité et potentiels chimiques 102
V.5. Comparaison de la réactivité du tantale et du niobium vis-à-vis du carbone, du silicium et du SiC 103
V.6. Application pour les réacteurs de type GFR 104

VI. Conclusion 106

CHAPITRE III : COMPATIBILITE THERMOCHIMIQUE DU SIC AVEC L'UO_{2+x} 108

I. Introduction 109

II. Approche thermodynamique 110
II.1. Oxyde d'uranium 110
II.1.1. Diagramme de phase uranium-oxygène 110
II.1.2. Potentiel chimique de l'$UO_{2\pm x}$ 111
II.2. Compatibilité chimique 112
II.2.1. Comportement en température 112
II.2.2. Espèces gazeuses 115

III. Matériaux et méthodes d'analyse 116
III.1. Matériaux 116
III.1.1. Poudres 116
III.1.2. Pastilles 116
III.1.3. Creusets 117
III.2. Spectrométrie de masse à haute température 118
III.2.1. Principe de fonctionnement 118
III.2.2. Analyse par spectrométrie de masse 120
III.2.3. Détermination de la composition du gaz en fonction du temps 121
III.3. Analyse post-mortem 122

IV. Analyse expérimentale 123
IV.1. Introduction 123
IV.2. Système ouvert 123
IV.2.1. Réglages préliminaires 123
IV.2.2. $UO_{2,15}$ – SiC 124
IV.2.3. $UO_{2,02}$ – SiC 128
IV.2.3.1. Interactions avec le creuset 129
IV.2.3.2. Evolution de la réactivité avec la température 130
IV.2.3.2.1. Suivi spectrométrique 130
IV.2.3.2.2. Analyse post-mortem 132
IV.2.3.3. Influence du rapport molaire 134
IV.2.4. Bilan de la réactivité en système ouvert 136
IV.3. Système fermé 137
IV.3.1. Influence de la température sur la composition 137
IV.3.1.1. 1350°C 138
IV.3.1.2. 1500°C 138
IV.3.1.3. 1650°C 139

IV.3.2. Cinétique d'interaction 140
IV.4. Conclusions 141

V. Discussion 141
V.1. Introduction 141
V.2. Réaction en système ouvert 142
V.2.1. Composition de l'UO_{2+x} 142
V.2.2. Influence de la température 142
V.2.3. Influence du rapport molaire 143
V.2.4. Mesure des pressions partielles 144
V.3. Système ouvert/Système fermé 147
V.4. Utilisation du SiC dans le nucléaire 149

VI. Conclusion et perspectives 150

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSITES SIC/SIC APRES IMMERSION DANS LE SODIUM LIQUIDE A 550°C 153

I. Introduction 154

II. Présentation et caractérisation des matériaux de l'étude 154
II.1. Introduction 154
II.2. SiC monolithique 155
II.3. Elaboration des composites SiC/SiC 157
II.3.1. Choix du renfort fibreux 157
II.3.2. Texture 158
II.3.3. Densification/usinage 159
II.3.4. Evaluation des contraintes mécaniques résiduelles d'origine thermique 160
II.4. Caractérisation microstructurales des composites SiC/SiC 162
II.4.1. MET 162
II.4.2. Analyse de surface par XPS 163
II.5. Caractérisation mécanique des composites SiC/SiC 163
II.5.1. Procédure expérimentale 163
II.5.2. Méthodologie d'analyse des cycles de chargement/déchargement 164
II.5.3. Comportement mécanique en traction des tubes composites 166
II.5.3.1. Analyse du comportement global (enveloppe) 166
II.5.3.2. Analyse des cycles 173
II.5.4. Matériaux pré-endommagés 178
II.6. Conclusions 179

III. Essais de compatibilité en milieu sodium liquide purifié et avec ajout de Na_2O 180
III.1. Introduction 180
III.2. Conditions expérimentales 181
III.2.1. Echantillons 181
III.2.2. Description de l'expérience en autoclave sodium purifié (Na(p)) 181
III.2.3. Description de l'expérience en autoclave sodium avec ajout de Na_2O (Milieu Na(O)) 183
III.3. Caractérisations microstructurales 183
III.3.1. Bilan de masse 183
III.3.2. Analyses de surface du SiC CVD 185
III.3.3. Analyses de surface des tubes composites 186

III.3.4. Observation MET 187
III.3.5. Discussion 188
III.4. Caractérisations mécaniques après immersion en sodium purifié 189
III.4.1. Caractérisation mécanique par nano-indentation du SiC-CVD 189
III.4.2. Comportement mécanique des composites 190
III.4.2.1. Comportement global 190
III.4.2.2. Analyse des cycles 193
III.5. Caractérisations mécaniques des composites après immersion en sodium riche en oxygène 197
III.5.1. Comportement global 197
III.5.2. Analyse des cycles 199
III.5.3. Essais sur échantillons pré-endommagés avant immersion 200
III.6. Discussion sur les comportements mécaniques observés sur les composites après immersion dans le sodium liquide à 550°C 201
III.6.1. Rappels des principales conclusions 201
III.6.2. Essais mécaniques avec suivi par caméra numérique et discussion 203

IV. Conclusions 207

CONCLUSION GENERALE 209

ANNEXE 215

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 218

Remerciements

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Saclay (DEN/DANS/DMN/SRMA/LTMEx). Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean-Louis Seran d'avoir été à l'origine de ce sujet de doctorat sans lequel je n'aurais probablement pas été présent au CEA ainsi que son successeur, Madame Marion Le Flem, de m'avoir accordé sa confiance sur les travaux que j'ai pu réaliser.

Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger mes travaux de thèse, je tiens également à adresser mes remerciements aux membres du jury extérieurs au CEA : les professeurs Yann Lepetitcorps, Michel Vilasi, Gilbert Fantozzi, Jean-Claude Nièpce ainsi que M. Bernard Tribollet, Directeur de Recherche émérite, avec lesquels j'ai eu le bonheur d'échanger par mail et au cours de la soutenance en elle-même.

Je souhaiterais ensuite exprimer toute ma reconnaissance envers Cédric Sauder pour son encadrement au cours de ces trois années de doctorat ainsi que pour son investissement quotidien dans mes travaux et sa motivation à comprendre les phénomènes physico-chimiques rencontrés. Merci d'avoir passé tes soirées, voire tes nuits, à relire mes travaux et de m'avoir aidé dans ma recherche bibliographique. J'exprime ma respectueuse gratitude à Christine Guéneau pour les travaux sur l'interaction entre l'UO_2 et le SiC ainsi qu'à Fabien Rouillard pour l'aide qu'il a pu m'apporter sur ces études de compatibilité. J'exprime également mes sincères remerciements à Fanny Balbaud d'avoir dirigé cette thèse, d'avoir été disponible pour mon encadrement et d'avoir pris sur ses vacances pour relire mais surtout corriger mon manuscrit.

Je tiens à remercier messieurs Laurent Chaffron, Philippe Chapelot et Pascal Yvon, respectivement chefs du LTMEx (Laboratoire des Technologies des Matériaux Extrêmes), du SRMA (Service de Recherches Métallurgiques Appliquées) et du DMN (Département des Matériaux pour le Nucléaire), pour leur accueil et pour leur confiance au cours de ces trois années de doctorat.

Je n'aurais pas pu étudier des sujets aussi divers sans l'aide de nombreuses personnes. Dans un premier temps, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Thierry Alpettaz, Sylvie Chatain ainsi que Stéphane Gossé pour les échanges et leur aide précieuse quant aux expériences de spectrométrie de masse. Je n'oublie pas Emmanuelle Brackx, Patrick Allegri et Oliver Dugne du CEA Marcoule (DEN/MAR/DTEC/SGCS/LMAC) qui ont pris du temps pour effectuer soigneusement les analyses post-mortem (MEB, EPMA, DRX) de ces échantillons contenant de l'UO_2.

Ensuite, je souhaiterais remercier Brigitte Duprey et Jean-Louis Courouau pour la préparation des essais de compatibilité avec le sodium liquide, Kevin Ginestar et Thierry Dufrenoy pour leur aide sur les différents microscopes électroniques à balayage du SCCME ainsi que Frédéric Miserque pour les analyses XPS de mes échantillons. Merci également à Sylvie Poissonnet, Didier Hamon et Caroline Raepsaet pour les caractérisations par microsondes électronique et nucléaire ainsi qu'à Jean-Noël Rouzaud et Alexandra Renault pour les analyses des composites SiC/SiC par MET. Enfin, j'aimerais remercier Clara Desgranges, Christian Chatillon et Fiqiri Hodaj avec qui j'ai eu le plaisir de discuter de mes résultats.

Je tenais ensuite à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du LTMEx (actuels et anciens) pour l'accueil, la sympathie et l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours du temps. Merci à Gilles Vaux, Christophe Lorrette, Nicolas Lochet, Aurélien Jankoviak, Benoit Guizard, Abdellatif Karch, Anne Caro-Verron, Denis Sornin, Pierre-François Giroux et Patrick Olier pour les discussions que l'on a pu avoir. Je remercie également Didier Bossu pour l'aide et la patience vis-à-vis de mon organisation, Guillaume Loupias pour m'avoir permis d'avancer rapidement dans la caractérisation mécanique, Daniel Nunes pour l'usinage de pièces ainsi que spécialement Hicham Maskrot pour l'aide dans les caractérisations mais surtout pour m'avoir permis d'intégrer le CEA. Merci à Laurine Courtin et à Emilien Buet, mes voisins de bureau, qui ont dû supporter mes états d'âme et qui m'ont soutenu au cours des moments difficiles de cette thèse.

J'ai également une pensée pour mes amis, aussi bien d'Alsace que parisiens, qui ont fait le déplacement pour assister à ma soutenance ou du moins qui y étaient présents par la pensée. Je tenais à remercier très chaleureusement Fanny A. de m'avoir accompagné pendant ces trois années de doctorat et d'avoir eu la patience de relire l'ensemble de ma thèse pour en corriger la syntaxe et les fautes d'orthographe/grammaire lors des derniers instants de cette thèse.

Pour finir, je souhaiterais remercier mes parents qui m'ont toujours poussé à donner le maximum dans mes études et qui m'ont fait persévérer dans la voie scientifique tout au cours de ma vie.

Introduction générale

D'après les prévisions de l'ONU, la Terre comptera plus de 9 milliards d'êtres humains en 2050 qui sont autant de personnes à alimenter en électricité. Le recours aux énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz) ne constitue pas une solution durable étant donné le lien entre la hausse de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère et le réchauffement climatique. Bien qu'utilisée depuis déjà une cinquantaine d'années, l'énergie nucléaire apparait être l'une des solutions permettant de limiter la production de gaz à effet de serre. De plus, cette source d'énergie permet de produire une énergie, dite de base, tout au long de l'année, contrairement aux énergies éoliennes et solaires qui sont fortement dépendantes des conditions climatiques.

Cependant, l'énergie nucléaire n'est pas une source d'énergie infinie : au rythme actuel et pour un prix d'extraction de 130$/kg d'uranium, les réserves mondiales en uranium naturel sont estimées à une centaine d'années. En effet, les réacteurs de 2ème (REP, REB) et de 3ème (EPR) générations utilisent principalement l'^{235}U en tant que principale source d'énergie alors que ce dernier ne constitue que 0,7% de l'uranium naturel.

De plus, la production de déchets hautement radioactifs se doit d'être la plus limitée possible. Actuellement, le plutonium produit dans les centrales nucléaires n'est plus considéré comme un déchet puisqu'une partie est réutilisée dans des combustibles dits MOX (Mixed Oxide Fuel), constitués d'oxydes d'uranium et de plutonium. Cependant, le MOX ne peut actuellement être utilisé que par certains des réacteurs du parc français.

C'est pourquoi les principaux états producteurs d'énergie nucléaire se sont regroupés au sein du GIF (Forum International Génération IV) afin de développer des réacteurs dits de génération IV. Ces réacteurs ont pour objectifs d'avoir une sûreté améliorée, d'augmenter la résistance à la prolifération, de minimiser les déchets et les coûts de construction et d'exploitation ainsi que d'optimiser l'utilisation des ressources naturelles (^{238}U). Six technologies sont actuellement envisagées : les réacteurs à caloporteur sodium (SFR), à caloporteur gaz (GFR), au plomb (LFR), à sels fondus (MSR), à eau supercritique (SCWR) et à très haute température (VHTR). La France s'est positionnée principalement sur le développement des réacteurs SFR et GFR. Actuellement, les SFR constituent la technologie la plus mature, à travers notamment le déploiement de réacteurs expérimentaux (Phénix, BOR-60, …), voire de production d'électricité comme l'ancien réacteur français Superphénix.

Par ailleurs, les accidents graves de Tchernobyl et de Fukushima ont mis en évidence une nécessité de robustesse des matériaux de cœur afin de garantir une utilisation de systèmes fiables et sûrs. Dans les deux cas, la forte hausse de la température du caloporteur dans les conditions accidentelles qui se sont produites a induit une oxydation rapide de la gaine en alliage de zirconium provoquant la production de dihydrogène, voire la fusion de la gaine à plus haute température (~1850°C).

L'ensemble de ces réacteurs fonctionne à haute température (supérieure à 450°C) et nécessite donc des matériaux présentant une résistance importante aux températures considérées. Le cahier des charges que doit respecter ces matériaux pour ce type d'application est le suivant :

- une haute résistance thermomécanique sur une large gamme de température ;
- une bonne conductivité thermique à haute température et sous irradiation ;
- une faible activation sous irradiation ;

- une température de fusion ou de décomposition importante (idéalement supérieure à 2000°C) ;
- de faibles gonflements et impacts sur les propriétés thermomécaniques de l'irradiation ;
- une bonne transparence aux neutrons (rapides ou thermiques).

Les matériaux de cœur ayant constitué les réacteurs à caloporteur sodium français (Phénix, Superphénix) étaient des aciers austénitiques (15-15Ti) et ferrito-martensitiques (9%Cr-1%Mo), les matériaux de structure étant principalement des aciers austénitiques (316L). Ces métaux présentent néanmoins des propriétés antagonistes. En effet, le 15-15Ti possède une bonne résistance à la corrosion et flue faiblement à haute température mais développe, au-delà d'une dose d'irradiation d'environ 110 dpa, un gonflement important (> 3%) qui entraîne une fragilisation de l'acier. L'acier 9%Cr-1%Mo possède quant à lui une bonne conductivité thermique, une faible dilatation thermique et un très faible gonflement jusqu'à une dose d'irradiation de 200 dpa mais, en dehors des difficultés de soudabilité, flue rapidement au-delà de 650°C [**1**]. La recherche de matériaux de cœur alternatifs constitue donc un sujet d'étude important.

Pour une application GFR, il a été établi que deux conditions devaient être respectées en situations incidentelles et accidentelles d'un point de vue thermique : en conditions incidentelles, une tenue de quelques minutes/heures à 1600°C (avec conservation des propriétés mécaniques) et en conditions accidentelles, une tenue de quelques secondes/minutes à 2000°C (conservation de la géométrie) pour le matériau de gainage. Ce dernier critère exclue de fait les aciers compte tenu de leur point de fusion trop faible (< 1600°C). Les alliages réfractaires seraient quant à eux trop absorbants d'un point de vue neutronique.

Le carbure de silicium (SiC) répond à ce cahier des charges y compris en ce qui concerne sa tenue en conditions incidentelles et accidentelles, à l'exception de son caractère mécanique fragile. Pour pallier ce problème, les composites SiC/SiC ont été développés, initialement dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Ces matériaux sont constitués de fibres et d'une matrice en SiC, individuellement fragiles, mais qui, associées via une interphase, forment un matériau élastique endommageable présentant une bonne tolérance à la déformation. Les composites SiC/SiC sont ainsi actuellement envisagés pour plusieurs applications dans le domaine du nucléaire.

Tout d'abord, les composites SiC/SiC pourraient améliorer la sûreté des SFR en tant que matériau de cœur, notamment pour la fabrication des tubes guides hexagonaux. Ce composant, subissant de fortes doses d'irradiation, a pour vocation de guider les écoulements de sodium et doit ainsi conserver ses propriétés mécaniques tout au long de son utilisation, même en cas d'augmentation de la température du caloporteur sodium. Un récent brevet a mis en évidence le gain apporté par l'utilisation d'un matériau hybride SiC/SiC-acier dans l'amélioration de la sûreté des SFR [**2**].

Les composites SiC/SiC présentent une température de décomposition élevée (> 2500°C), rendant ainsi possible leur utilisation dans les réacteurs de type GFR en tant que matériau de gainage. Comme vu précédemment, les composites SiC/SiC présentent un comportement mécanique dit élastique endommageable. Ce comportement est induit par un processus de fissuration de la matrice SiC qui permet de reporter les contraintes sur les fibres ayant une bien meilleure tenue mécanique. Par contre, l'étanchéité d'un tel matériau vis-à-vis des gaz produits lors de la fission ne peut plus être assurée ce qui est compromettant pour une application de gainage. Le CEA a donc développé un

matériau, dit gaine « sandwich », étanche jusqu'à rupture, en imbriquant entre deux couches de composite SiC/SiC une couche de métal réfractaire (en l'occurrence du tantale ou du niobium) [**3**].

Les accidents nucléaires survenus dans les réacteurs de 2ème génération à eau légère ont mis en évidence la nécessité d'avoir un matériau présentant une bonne tenue à très haute température, une marge à la fusion importante et une oxydation par la vapeur d'eau limitée. C'est pourquoi les composites SiC/SiC sont également considérés pour remplacer les alliages de zirconium dans les réacteurs de type REL en tant que matériau de gainage.

Néanmoins, ces matériaux sont récents et l'ensemble de ces applications sont actuellement à l'étude afin de statuer sur la viabilité de l'utilisation de tels matériaux dans les réacteurs nucléaires. En effet, c'est seulement au cours des années 1990 que des avancées dans l'élaboration des fibres de carbure de silicium ont permis l'apparition de fibres de composition proche de la stœchiométrie (rapport C/Si légèrement supérieur à 1), ayant un faible niveau d'impureté ainsi que de bonnes conductivité thermique et stabilité thermomécanique sous irradiation à haute température (jusqu'à 1600°C) permettant d'envisager une application dans les réacteurs nucléaires. L'utilisation des techniques usuelles de fabrication de l'industrie textile (tissage, enroulement filamentaire, tressage, …) suivie d'une densification du matériau par infiltration par voie gazeuse sont actuellement les seules techniques permettant d'élaborer un matériau de haute pureté compatible avec les applications considérées.

Un des points cruciaux concernant l'utilisation des composites SiC/SiC dans un réacteur nucléaire est sa compatibilité avec l'environnement avec lequel il est ou peut être en contact, selon les conditions, nominales, incidentelles ou accidentelles. Il peut s'agir du combustible lui-même, des métaux permettant d'assurer l'étanchéité de la gaine ou encore du caloporteur.

Il est donc nécessaire de qualifier dans un premier temps les interactions pouvant s'établir puis de les comprendre et de les quantifier, voire dans la mesure du possible de les modéliser. L'ensemble de ces étapes permettront d'apporter des éléments de réponse quant à la pertinence de l'utilisation des composites SiC/SiC pour les différentes applications envisagées. Il a été fait le choix d'axer l'étude de la compatibilité thermochimique des composites SiC/SiC suivant trois aspects environnementaux. Ce travail s'est ainsi focalisé sur les interactions entre le SiC et les composites SiC/SiC avec :

- le tantale et le niobium : matériaux permettant d'assurer l'herméticité de la gaine en SiC/SiC des GFR ;
- l'oxyde d'uranium (UO_2) : en partie combustible des REL et des SFR, le MOX constituant le reste du combustible ;
- le sodium liquide : caloporteur des SFR.

Afin de répondre à ces différentes problématiques sur l'étude de la compatibilité, une démarche générale sera suivie dans chacun des systèmes. Tout d'abord, un état de l'art sera effectué afin d'identifier les acquis mais surtout les manques à combler. Une étude thermodynamique du système permettra de déterminer son état d'équilibre, i.e. l'état vers lequel il tend à évoluer. Les données de la littérature seront conjointement utilisées à celles obtenues via des calculs et/ou déterminées expérimentalement. Les cinétiques d'interaction seront ensuite évaluées grâce à l'expérience et seront comparées aux données issues de la littérature. Les mécanismes de réaction seront ensuite évalués et une modélisation du système sera effectuée, si les résultats expérimentaux obtenus le

permettent. En ce qui concerne la compatibilité entre les composites SiC/SiC et le sodium liquide, une caractérisation mécanique s'effectuera a posteriori afin d'étudier l'influence d'une immersion dans le sodium liquide sur la tenue mécanique des composites SiC/SiC.

En premier lieu, le chapitre I constituera une synthèse bibliographique sur les interactions du SiC avec les environnements nucléaires considérés. Le chapitre II sera dédié à la caractérisation physicochimique (composition, morphologie) et cinétique des zones d'interaction entre le tantale et le niobium avec le SiC. Le chapitre III présentera la réactivité de l'oxyde d'uranium avec le SiC, que ce soit en système ouvert ou fermé. Enfin, le chapitre IV sera consacré à l'étude de l'influence du sodium liquide, et de l'oxygène qu'il contient, sur les propriétés mécaniques des composites SiC/SiC en vue de clarifier leur utilisation en tant que matériau de structure des SFR (tubes hexagonaux).

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I. Introduction

Ce chapitre a pour premier objectif de présenter un état de l'art des caractéristiques du carbure de silicium (SiC) et des composites SiC/SiC qui permettent d'envisager leur utilisation en tant que matériaux de cœur (soumis aux effets d'irradiation) dans les réacteurs nucléaires du futur. Les propriétés physiques, thermodynamiques et physico-chimiques du SiC seront tout d'abord présentées afin de mettre en lumière leurs intérêts pour ce type d'applications. Ensuite, les diverses applications envisagées seront précisées (en fonction des températures et des doses d'irradiations mises en jeu) avec les problématiques scientifiques qu'elles engendrent et qui feront l'objet de la suite de ce chapitre et de ce mémoire. Les étapes de fabrication des composites SiC/SiC ainsi que leur comportement mécanique spécifique seront finalement présentés dans la première partie de la synthèse bibliographique. L'environnement direct ou indirect des composites SiC/SiC en tant que matériau de cœur pour les réacteurs nucléaires du futur pourrait être constitué de sodium (dans le cas d'un réacteur rapide refroidi au sodium) contenant plus ou moins d'impuretés (telles que, par exemple, l'oxygène) mais aussi de combustible oxyde (coté combustible). C'est pourquoi, dans la deuxième partie de ce chapitre, le comportement du SiC vis-à-vis d'un environnement oxydant (O_2 et combustible oxyde UO_2) sera discuté. Enfin, les interactions entre la phase SiC et le sodium seront brièvement présentées.

Le concept de gainage « sandwich » (décrit en détail dans la première partie) suggère l'utilisation d'un métal, intercalé entre deux couches de composite, en vue d'assurer l'étanchéité vis à vis des gaz de fission pour les réacteurs à caloporteur gaz. Une description et une synthèse des données concernant la compatibilité, aussi bien d'un point de vue thermodynamique que cinétique, du SiC avec les métaux sélectionnés seront également exposées.

II. Le carbure de silicium et les composites SiC/SiC

II.1. Le carbure du silicium

II.1.1. Généralités

Le carbure de silicium (SiC) est un composé stœchiométrique (ratio Si/C=1) présentant de nombreuses structures cristallines (dits polytypes), aussi bien cubique, hexagonale ou rhomboédrique. La structure de type blende (connue sous le nom de SiC-β ou SiC-3C), où l'un des éléments occupe les sites du réseau CFC et l'autre la moitié des sites tétraédriques, est caractérisée par une bonne conductivité thermique. Cependant, cette dernière diminue lorsque la température augmente (Figure 1) [**4**]. Le polytype, la mono- ou polycristallinité, la taille de grain et les impuretés sont autant de facteurs qui peuvent influer sur la valeur de la conductivité thermique.

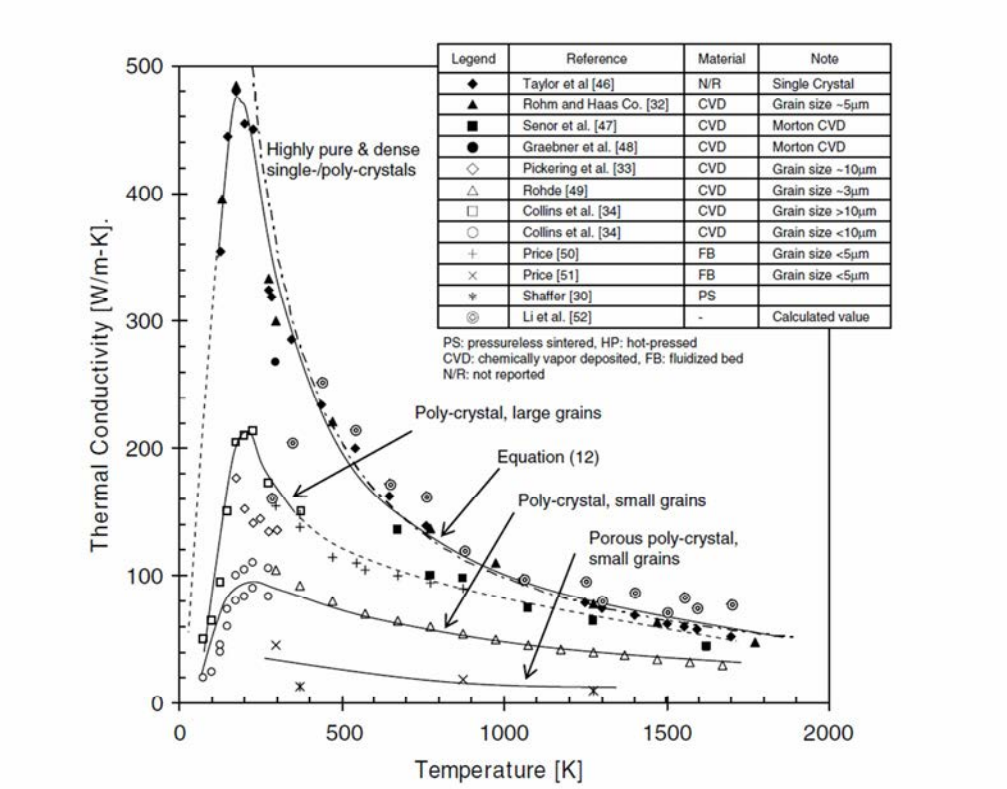


Figure 1 : Conductivité thermique de différentes formes de SiC en fonction de la température [4].

Le SiC fait partie de la classe des matériaux céramiques de faible densité (d = 3,21). Il présente donc, d'un point de vue mécanique, un comportement fragile, avec un module d'Young égal à 460 GPa pour du SiC CVD (β-SiC), matériau dense, de Dow Chemical (ex-Rohm and Haas). Ce module d'Young diminue exponentiellement avec la porosité du matériau [**5**]. Le SiC est aussi un matériau possédant une très bonne résistance à l'oxydation sous air, avec la formation de l'oxyde protecteur SiO_2 qui permet son utilisation pour des applications sous air jusqu'à 1500°C. Au-delà, la volatilisation de l'oxyde devient significative et d'autres matériaux doivent être utilisés (§ III.2.2).

II.1.2. Thermodynamique

Le système Si - C est caractérisé par la présence du seul composé SiC qui est stœchiométrique en plus des deux éléments purs qui le constituent (Figure 2). D'un point de vue thermodynamique, le système SiC + C présente une décomposition de type péritectique à une température d'environ 2823°C alors que la présence de silicium libre induit la formation d'un eutectique avec SiC à une température proche de 1414°C [**6**] :

$$T_{eut} = T_{Si}^{fus} - 0{,}9 \pm 0{,}7K \qquad (1.1)$$

Les espèces gazeuses à l'équilibre thermodynamique sont principalement Si, SiC_2 et Si_2C [**7**] [**8**]. Price [**9**] a déterminé l'évolution de la pression partielle de Si issue de la dissociation du carbure de silicium en fonction de la température :

$$p_{Si} = 7.59 \times 10^{12} exp\left(-\frac{60926}{T}\right) \qquad (1.2)$$

où p_{Si} est la pression de silicium due à la dissociation de SiC (Pa) et T est la température (K).

La vitesse de décomposition de β-SiC est quant à elle donnée par la relation suivante entre 1800°C et 2100°C sous atmosphère statique d'argon :

$$k_d = 2.95 \times 10^{13} exp\left(-\frac{56252}{T}\right) \quad (1.3)$$

où k_d est la vitesse de décomposition (µg.m^{-2}.s^{-1}) et T la température (K). Cette volatilisation du silicium induit donc la décomposition de SiC avant la température de 2823°C. Ce phénomène induit donc la formation de carbone libre en surface du matériau.

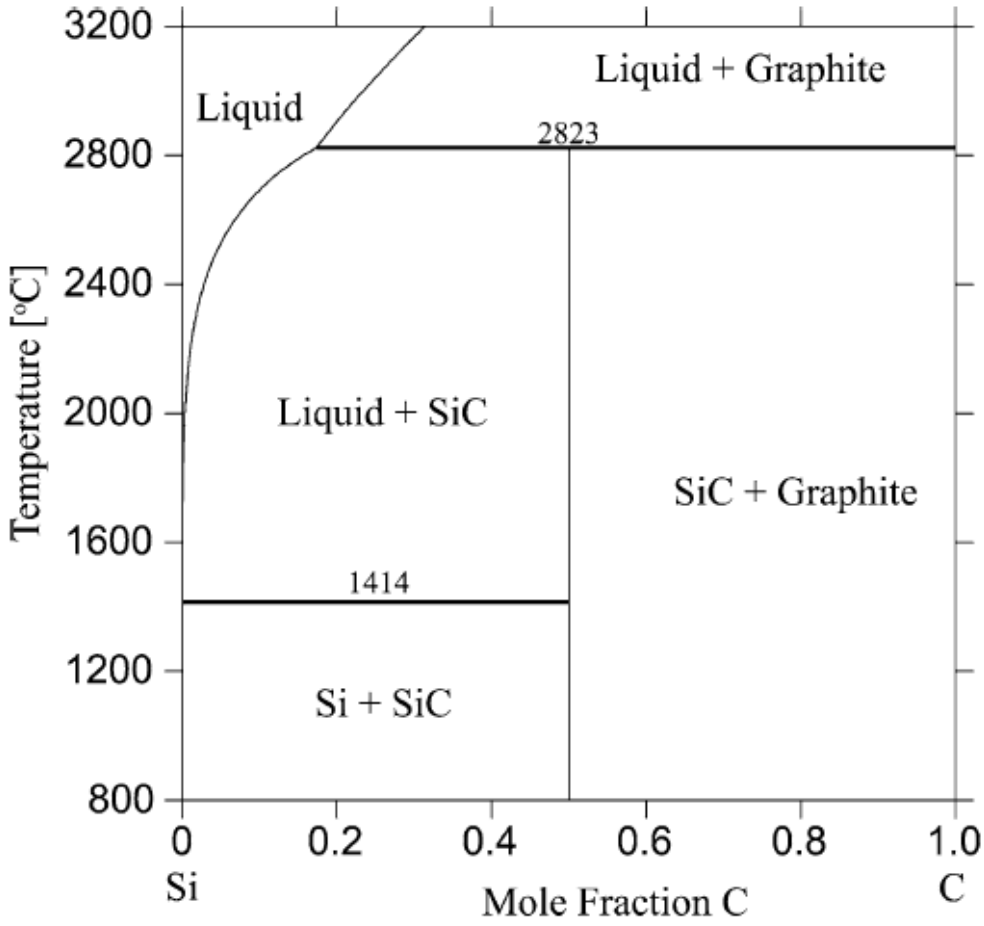


Figure 2 : Diagramme de phase du système Si – C [10].

II.2. Les composites SiC/SiC dans le nucléaire

II.2.1. Généralités

La relative transparence aux neutrons du silicium et du carbone [**11**], sa faible densité (3,21), sa température de décomposition élevée, sa résistance à l'oxydation, sa stabilité dimensionnelle sous irradiation et sa conductivité thermique acceptable font du SiC un candidat de choix en tant que matériau de cœur des réacteurs nucléaires du futur. Malgré tout, la conductivité thermique est dégradée sous irradiation, et ce, même pour de faibles doses. Elle diminue fortement lorsque la dose d'irradiation augmente mais se stabilise pour des doses inférieures à quelques dpa. Cette diminution est moins marquée lorsque la température d'irradiation augmente (Figure 3).

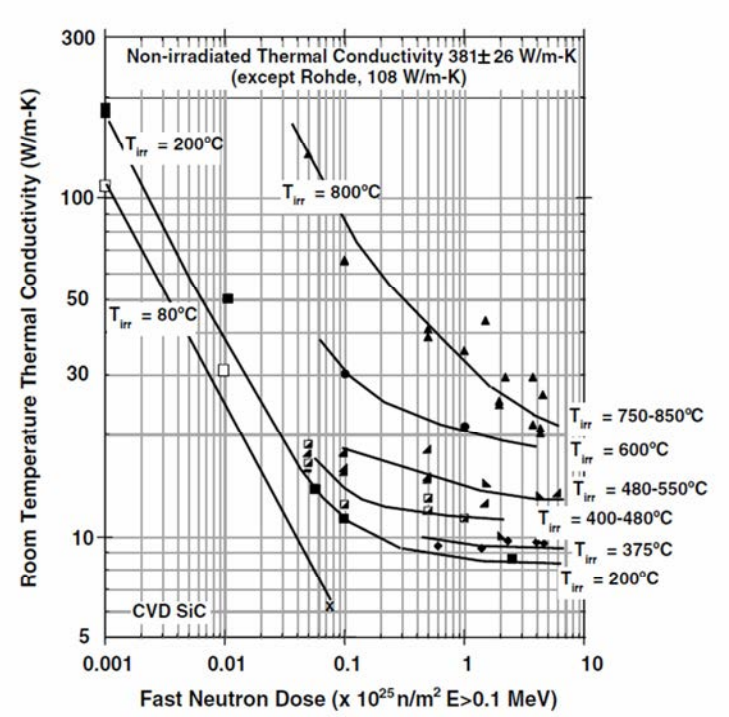


Figure 3 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la dose neutronique et de la température d'irradiation [4].

Le SiC se caractérise également par une bonne tenue au gonflement (expansion volumique) sous flux dans la gamme 200 – 1000°C (Figure 4). A de faibles températures d'irradiation (< 200°C), une amorphisation du carbure de silicium apparaît, entrainant un fort gonflement (pouvant aller jusqu'à 10%). Ce gonflement diminue linéairement sur l'intervalle de température (200 – 1000°C), intervalle où une saturation des défauts générés par l'irradiation apparaît. A plus haute température, la tendance s'inverse : le gonflement augmente avec la température mais également avec la dose d'irradiation. L'élévation de la température permet la coalescence des lacunes qui forment ainsi des porosités (« voids ») qui peuvent continuer à grossir : la saturation des défauts n'est plus observée et le gonflement augmente avec la dose d'irradiation (situation à éviter). Ce matériau est donc pertinent pour une utilisation en tant que matériau de cœur dans une gamme de température de 200 à 1000°C. Ceci est d'autant plus vrai que plus la température de fonctionnement d'un réacteur sera élevée dans cette gamme, plus la chute de conductivité thermique sera limitée (Figure 1).

Il est important de noter que toutes ces observations sont valables pour des phases SiC pures, exemptes de silicium libre ou d'agents de frittage. Cependant, en tenant compte des considérations mécaniques, du caractère fragile des céramiques, et donc du SiC, son utilisation est limitée en tant que matériau de cœur pour des applications nucléaires. Effet, il est nécessaire pour ces applications que le matériau garde son intégrité et tolère une résistance à la déformation en vue d'assurer une étanchéité ou une bonne tenue mécanique.

Afin de pallier cette problématique, les composites thermostructuraux semblent être des candidats de choix. Ce sont des matériaux qui possèdent d'excellentes propriétés thermomécaniques sur une large gamme de températures. Les composites carbone/carbone ont été les premiers mis sur le marché et sont des matériaux très utilisés pour des applications à très haute température, en particulier dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatial (tuyères, freins d'avion, …). Les

principaux défauts de ces matériaux pour une application nucléaire sont leur forte sensibilité à l'oxydation dès 500°C ainsi que leur mauvais comportement sous irradiation (gonflement anisotrope important). C'est pour cette raison que d'autres composites à fibre et matrice céramiques (CMC) ont été développés et plus particulièrement les composites SiC/SiC. A la fin des années 90, la mise sur le marché des fibres dites de troisième génération, compatibles avec un environnement nucléaire (i.e. de haute pureté, de composition proche de la stœchiométrie et contenant de faibles quantités de bore) (§ II.3.2), a lancé les études pour cette application, au départ pour la fusion puis pour la fission [**12**] [**13**] [**14**] [**15**] [**16**] [**17**].

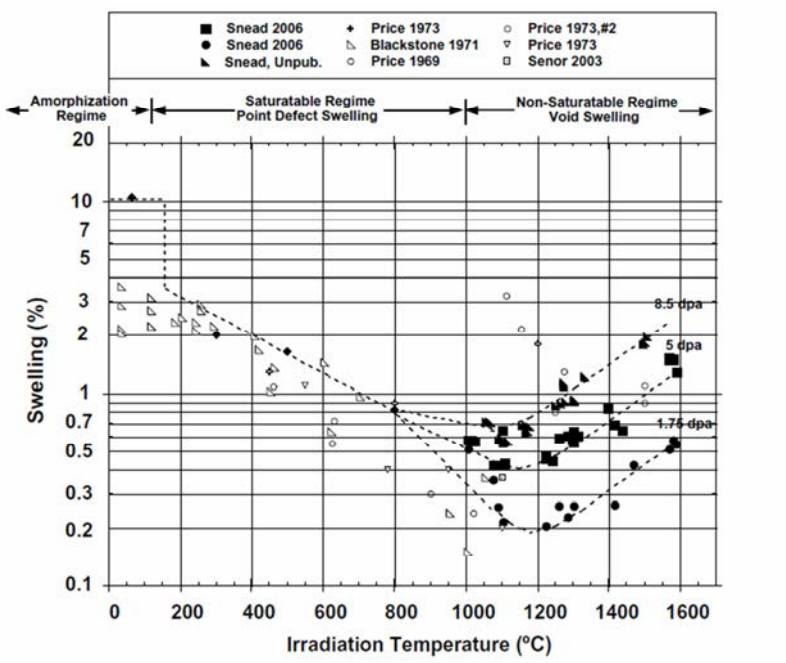


Figure 4 : Gonflement volumique du carbure de silicium en fonction de la température d'irradiation et de la dose d'irradiation [4].

II.2.2. Applications dans le domaine nucléaire

Le Tableau 1 présente, pour un type de réacteur donné, les environnements (combustible et caloporteur), les températures de fonctionnement en conditions nominales et accidentelles, les doses d'irradiations auxquels les composites SiC/SiC seraient soumis ainsi que la conductivité thermique qu'ils auraient dans de telles conditions. Les différentes applications envisagées pour les composites SiC/SiC sont ainsi brièvement décrites.

Le carbure de silicium a tout d'abord été étudié pour les réacteurs à très haute température (VHTR) [**4**] en tant que matériau monolithique de gainage (particules TRISO - Figure 5). Cependant, les températures de fonctionnement, comprises entre 850 et 1000°C, nécessitent des matériaux de structure mécaniquement résistants et stables en température. C'est pourquoi les barres de commande de tels réacteurs ont été envisagées en CMC, tout d'abord en C/C [**18**] [**19**] [**20**] puis, par la suite, en SiC/SiC [**21**]. Aujourd'hui, ces derniers sont largement préférés car ils présentent, en dehors de leur meilleure tenue à l'oxydation, une meilleure tenue au gonflement sous irradiation (primordiale pour ces applications).

Type de réacteur	Très haute température (VHTR)	Caloporteur gaz (GFR)	Caloporteur sodium (SFR)	Eau légère (REL)
Type d'application des SiC/SiC	Barres de contrôle	Gaine	Tube hexagonal	Gaine (REL) Tube guide (REB)
Caloporteur	Hélium 40 – 70 bar	Hélium 40 – 70 bar	Sodium (1 bar)	Eau 155 bar (REP) ~75 bar (REB)
Températures de fonctionnement nominal du caloporteur	400 – 1100°C	450 – 850°C	550°C	280 – 330°C (REP) ~ 300°C(REB)
Températures de fonctionnement accidentel	1200 – 1600°C (150 h)	Incidentelle : 1600°C Accidentel : 2000°C	Point d'ébullition du sodium (883°C)	> 1000°C
Dose d'irradiation (E>0,18meV)	40 dpa (durée de vie du réacteur)	> 100dpa	> 100dpa	< 10dpa
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	< 30	≥ 10	---	10 (espérée)
Gonflement (%)	< 2%	---	---	---
Combustible	U(O,C), UO_2	(U,Pu)C	UO_2, $(U,Pu)O_2$	UO_2, $(U,Pu)O_2$

Tableau 1 : Principales caractéristiques de fonctionnement des CMC SiC/SiC en fonction des types de réacteurs [22].

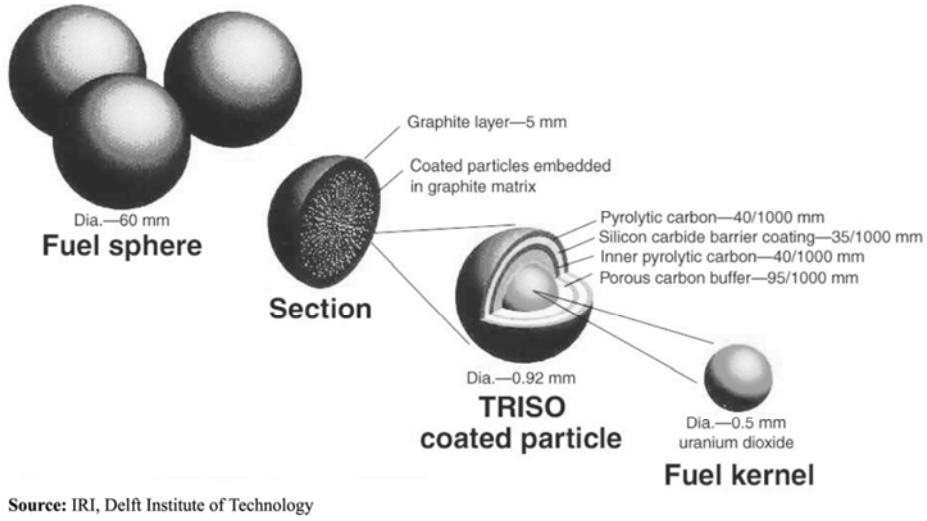


Figure 5 : Schéma des particules TRISO envisagées pour les réacteurs à très haute température.

En ce qui concerne les réacteurs à caloporteur sodium (SFR - Sodium-cooled Fast Reactors), un récent brevet [**2**] a mis en évidence l'intérêt d'un tube hexagonal mixte en SiC/SiC-métal afin d'améliorer la sûreté de ces réacteurs car cet élément de structure présenterait un fluage (comparativement aux aciers de type Fe-9Cr) et un gonflement (comparativement aux aciers austénitiques (316L, 15-15Ti)) très limités. Les éléments 4, 6 et 8 de la Figure 6 sont constitués d'acier alors que la partie centrale 10

serait constituée de CMC SiC/SiC. Ce tronçon en composite SiC/SiC doit être compatible chimiquement avec un environnement SFR pour des températures allant jusqu'à la température d'ébullition du sodium (883°C), avoir un faible gonflement dans la gamme de température de fonctionnement nominal (400 – 700°C), être résistant jusqu'à de fortes doses d'irradiation neutronique (supérieures à 100 dpa en fin de vie) et être thermomécaniquement et thermochimiquement compatibles avec l'acier utilisé pour le squelette du tube hexagonal [**22**].

Les composites SiC/SiC sont également envisagés en tant que matériau de gainage pour les réacteurs à caloporteur gaz (GFR) et pour les réacteurs à eau légère (LWR). L'accident de Fukushima-Daiichi en mars 2011 a mis en évidence la vulnérabilité des gainages actuels en alliage de zirconium des LWR à haute température et en conditions oxydantes (vapeur d'eau). Ils peuvent fondre mais surtout, en s'oxydant, dégager d'importantes quantités d'hydrogène qui, au contact du dioxygène de l'air, peut exploser. Déjà étudié avant cet accident [**23**] [**24**] [**25**], l'intérêt des gainages en SiC/SiC a été mis en avant compte tenu de leur tenue à l'oxydation à haute température et de leur température de décomposition élevée [**26**] [**27**] [**28**] [**29**] [**30**]. Le problème majeur de cette application est que sur la plage de température mise en jeu (300 – 500°C pour la gaine) sous irradiation, la conductivité thermique est dégradée [**4**].

Les réacteurs GFR fonctionnent dans une gamme de température semblable à celle des VHTR. Ils diffèrent néanmoins de par leur spectre neutronique, rapide, ce qui permet d'opérer avec des réacteurs plus performants et de produire moins de déchets radioactifs. Les gaines composites subiraient de très fortes irradiations (supérieures à 100dpa) sur la durée d'utilisation de la gaine (3 à 4 ans). En conditions nominales, le caloporteur est constitué d'hélium (40 – 70 bar) de haute pureté [**22**] :

- $p(CO) < [500 - 1570]$ µbar ;
- $p(H_2O) < 10$ µbar ;
- $p(N_2) < 5$ µbar ;
- $p(H_2O)/p(H_2) > 0,01$;
- $p(CH_4/H_2O) << 100$.

Il sera vu ultérieurement (§ II.4) qu'une fissuration de la matrice des composites SiC/SiC apparait au-delà d'une certaine sollicitation mécanique. Ceci induit que l'étanchéité de la gaine ne peut plus être assurée au-delà du domaine d'élasticité du composite. Le CEA a développé un design innovant appelé « gaine sandwich », afin de pallier ce problème [**3**]. L'objectif est de trouver un matériau dont le rôle est d'assurer l'herméticité de la gaine. Ce matériau, appelé liner, est compris entre deux couches de composites SiC/SiC qui assurent la tenue mécanique de la gaine (Figure 7). La couche interne, le liner et la couche externe de composite SiC/SiC ont respectivement des épaisseurs de 0,3 mm, 0,1 mm et 0,6 mm pour un diamètre total externe d'environ 9,8 mm.

La mesure de perméation de tubes sous sollicitation mécanique en traction à température ambiante a été mise en œuvre afin de mesurer l'étanchéité d'une telle gaine avec un liner métallique afin de valider le concept breveté. La Figure 8 montre l'évolution du taux de fuite en fonction de la contrainte appliquée sur la gaine « sandwich ». Lors des deux essais menés, aucune fuite n'a été mise en évidence. Ce concept permet donc d'obtenir une gaine étanche jusqu'à la rupture ultime du matériau.

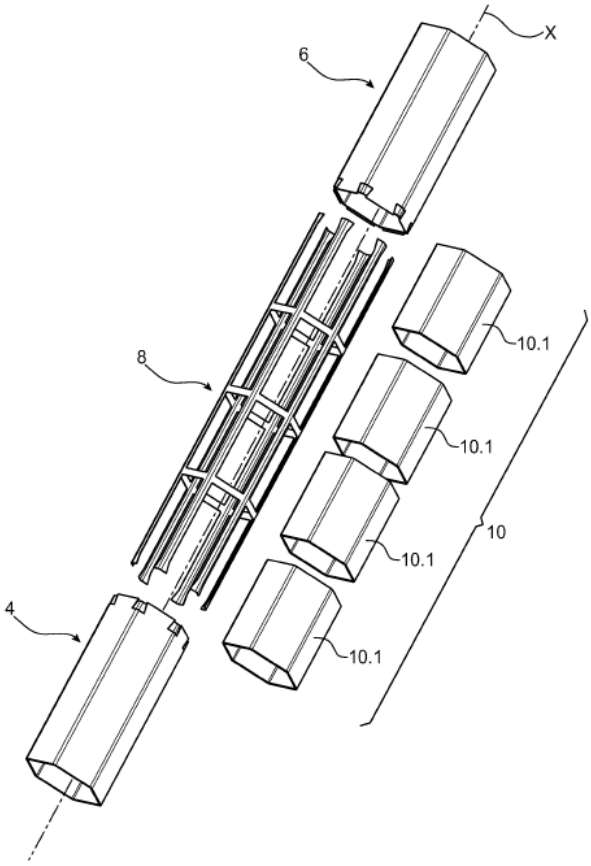


Figure 6 : Tube hexagonal métal-composite pour une application SFR [2].

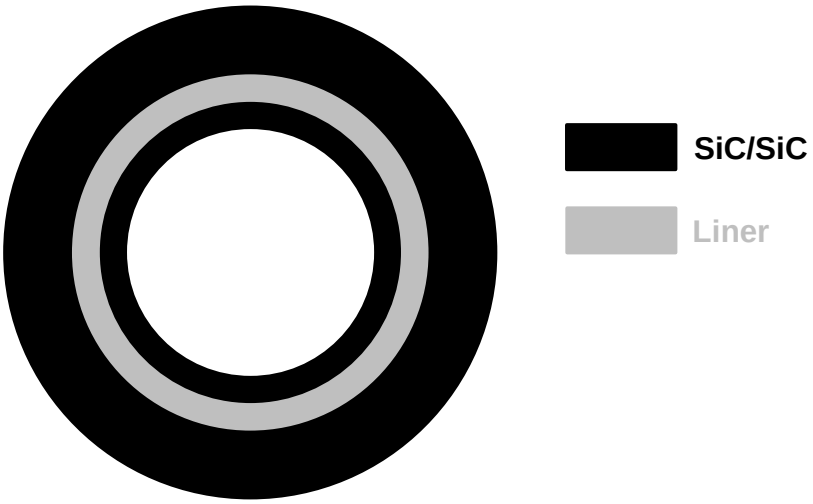


Figure 7 : Schéma du concept de gaine sandwich ou gaine triplex.

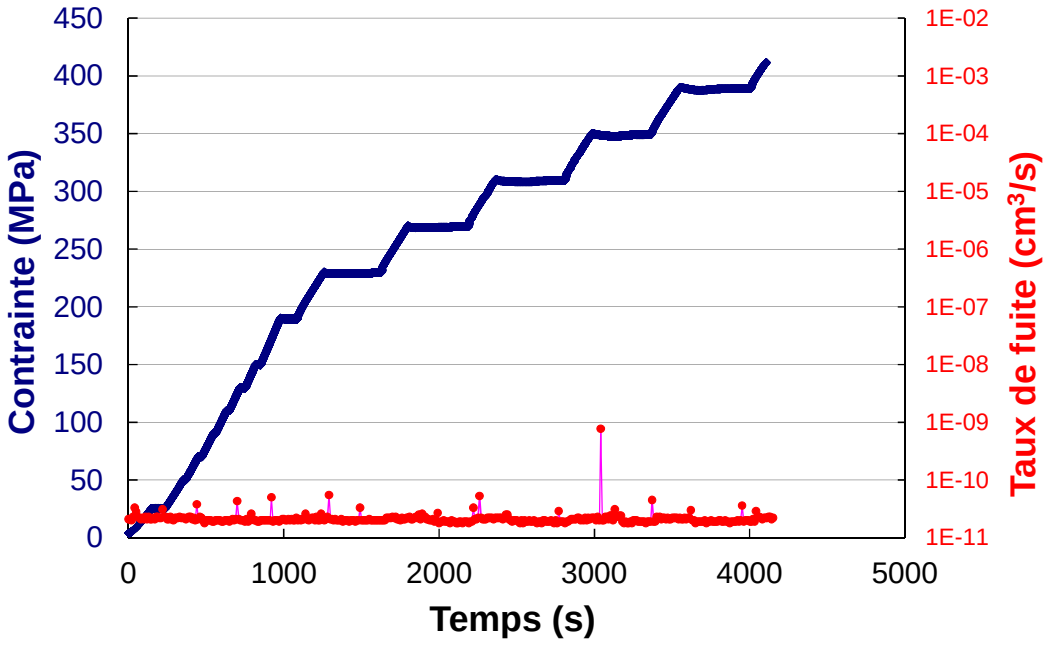


Figure 8 : Taux de fuite d'hélium en fonction de la contrainte appliquée sur le composite.

II.3. Procédés de fabrication des composites SiC/SiC

II.3.1. Généralités

Afin de pouvoir utiliser des fibres SiC à l'aide des techniques usuelles de mise en forme textile, les fournisseurs les assemblent sous forme de fils continus, constitués de plusieurs centaines de fibres individuelles. Le tissage, l'enroulement filamentaire, le tressage, l'aiguilletage et le tricotage sont autant de procédés utilisables pour l'agencement et la fabrication de l'architecture d'un composite à matrice céramique. Plus le degré d'organisation (2D, 2,5D, 3D ou 4D) est élevé, plus les fils sont liés entre eux au sein des couches unitaires, et donc plus le délaminage est limité. Les procédés d'enroulement filamentaire et de tressage circulaire sont, a priori, les procédés les plus adaptés à des pièces de géométrie à axe de révolution telles que des tubes cylindriques (gainage de réacteur), des tubes de section rectangulaire (tube guide pour les REB), ou des tubes hexagonaux (pour les SFR).

Après la mise en forme de l'architecture fibreuse, sa densification est nécessaire pour donner une forme solide à la pièce. Cette dernière peut être effectuée par plusieurs procédés :

- infiltration chimique par voie gazeuse (CVI) ;
- pyrolyse d'un polymère imprégné (PIP), avec ou sans ajout de poudres ;
- frittage ;
- imprégnation par du silicium liquide (MI).

Parmi toutes ces méthodes, seule la CVI permet d'obtenir une phase matricielle SiC cristallisée et de haute pureté, nécessaire pour les applications nucléaires. Cette technique, largement utilisée industriellement, présente l'inconvénient de conduire à la présence de porosités résiduelles dans le matériau en quantités non négligeables, pouvant dégrader la conductivité thermique. Enfin, la CVI est aussi la seule technique utilisable pour le dépôt de couches d'épaisseurs très réduites (30 nm) et homogènes au sein d'une texture fibreuse.

II.3.2. Les fibres SiC

Il existe une grande variété de fibres SiC commercialement disponibles mais seuls deux types sont compatibles pour une application nucléaire [**31**] : la fibre Hi-Nicalon S (HNS) produite par NGS et la fibre Tyranno SA3 (TSA3) produite par Ube Industries. Les fibres Sylramic ne sont pas compatibles car leur composition chimique (présence de bore) les rend inutilisables pour des applications nucléaires [**32**]. En effet, l'isotope 10 du bore (^{10}B) capture les neutrons thermiques et se décompose en lithium 7 et en une particule α tout en émettant un rayonnement gamma selon la réaction :

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He + \gamma \qquad (1.4)$$

La fibre Hi-Nicalon S constitue la troisième génération de fibres de carbure de silicium. Alors que la première (NLM Nicalon), faiblement cristallisée, contenait des quantités importantes d'oxygène et de carbone (10% massique pour chacun des éléments), le processus de fabrication de la seconde génération (Hi-Nicalon) a permis la réduction de la quantité d'oxygène sans diminuer la présence de carbone libre en excès (16% massique). Pour obtenir de meilleures propriétés thermomécaniques et une meilleure résistance à l'oxydation, la quantité de carbone libre a ensuite été diminuée en modifiant le procédé de fabrication pour obtenir la fibre de troisième génération (HNS). Un excès de carbone libre est observé avec un rapport C/Si égal à 1,07 pour la fibre Hi-Nicalon S [**33**]. De cristallinité de type β-SiC, elle présente des grains de tailles nanométriques (10 – 50 nm) et sa composition chimique est homogène en volume.

La fibre Tyranno SA3 a également un rapport C/Si légèrement supérieur à 1. Sa composition n'est pas homogène entre la surface et le cœur de la fibre : le rapport C/Si est égal à 1,03 en surface de fibre, et augmente, pour atteindre 1,19 au cœur de la fibre. Cette fibre se caractérise par une taille de grain plus importante (50 – 400 nm) et un diamètre plus faible (7 µm ou 10 µm pour la TSA3 contre 13 µm pour la HNS). Ces fibres ont également une plus faible pureté comparativement aux HNS : 1000 ppm d'aluminium et 3000 ppm de bore, pouvant donc poser problème pour une application nucléaire [**22**]. Par contre, la conductivité thermique à température ambiante de cette fibre est plus importante que celle de la fibre HNS (respectivement de 65 et 18 $W.m^{-1}.K^{-1}$) du fait de la taille de grain plus élevée. Les caractéristiques des différentes fibres sont présentées dans le Tableau 2.

Sha [**34**] a comparé la tenue mécanique des fibres après traitements thermiques à différentes températures sous argon pendant 1 h (Figure 9). Les fibres HNS et TSA3 ont toutes les deux des contraintes à rupture stables jusqu'à 1600°C. Cependant, une importante diminution de la contrainte à rupture est observée après un traitement thermique à 1800°C pour la fibre HNS alors qu'elle n'est pas observée pour la TSA3. Par contre, la tenue au fluage de la fibre HNS est meilleure que celle de TSA3 pour des températures inférieures à 1500°C. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'aluminium dans la fibre TSA3 qui diffuserait au niveau des joints de grains [**33**].

Fibre	Hi – Nicalon S (HNS)	Tyranno SA3 (TSA3)
Diamètre (µm)	13 **x**	7 **+**
Masse volumique (g/cm^3)	3,02 **+**	3,1 **+**
Contrainte à rupture (GPa)	2,83 **+**	2,8 **-**
Module d'Young (GPa)	364 **+**	380 **-**
Déformation à rupture (%)	0,78% **+**	0,74% **-**
Conductivité thermique à 25°C (W.m^{-1}.K^{-1})	18 **-**	65 **-**
Composition chimique (% at)		
Si	48,1 *	Cœur : 45,6 * Surface : 49 *
C	51,5 *	Cœur : 54,1 * Surface : 50,7 *
O	0,7 **+**	0,2 *
C/Si	1,07 *	Cœur : 1,19 * Surface : 1,03 *

Tableau 2 : Propriétés des fibres HNS et TSA3
Fabricants (+), Sauder 2010 (-) [35], Sauder 2014 (*) [22], Dong (x) [36].

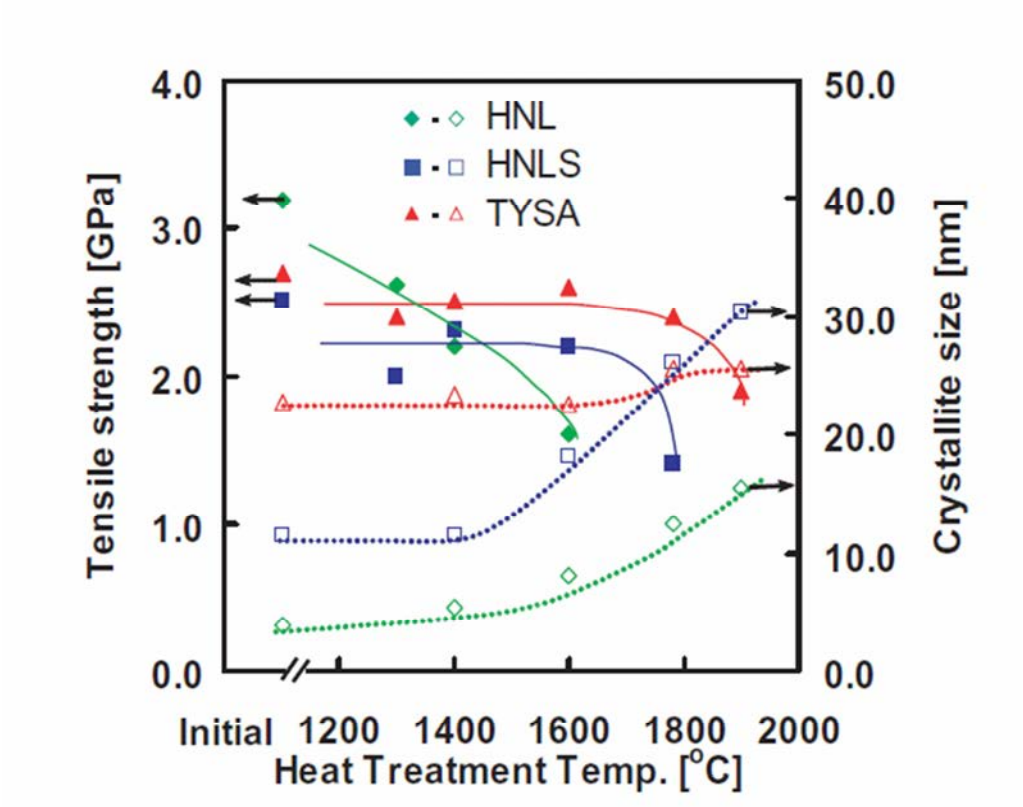


Figure 9 : Contrainte à rupture (symboles pleins) à température ambiante des fibres et taille des cristallites (symboles vides) de SiC-β après traitements thermiques à haute température sous argon pendant 1h [34].

II.3.3. Mise en forme du renfort fibreux

II.3.3.1. Enroulement filamentaire

L'enroulement filamentaire est une technique utilisée principalement pour fabriquer des pièces à axe de révolution. Le fil de SiC est maintenu sous tension et enroulé autour d'un mandrin en rotation selon un axe fixe [**37**]. Le type d'enroulement utilisé est de type hélicoïdal, ce qui permet de faire varier l'angle par rapport à l'axe et de modifier les propriétés mécaniques du matériau en fonction des propriétés recherchées (tenue en traction, gonflement, etc…). Contrairement à l'enroulement polaire, il permet de fabriquer des structures où les fils sont entrecroisés et donc moins soumis à des problèmes de délaminage une fois densifiés. De plus, le bras de dépose possède plusieurs axes de liberté afin d'élaborer des structures complexes. La vitesse de rotation du mandrin, celle du bras ainsi que son orientation sont les paramètres mis en jeu permettant de créer des motifs variés appelés patrons. Le chevauchement peut être observé sur un motif de base où les fils sont juxtaposés les uns à côté des autres (Figure 10). Il s'agit d'une texture 2D où il est nécessaire de multiplier le nombre de couches jusqu'à obtenir l'épaisseur de structure souhaitée. En fonction du diamètre de la pièce à fabriquer, le temps de réalisation d'une couche peut être important puisque cette technique utilise un fil élémentaire unitaire.



Figure 10 : Exemple d'un motif de base obtenu par enroulement filamentaire [38].

Le principal intérêt de cette technique est qu'elle permet d'atteindre un bon état de surface (Figure 11.a), une forte fraction volumique de fibres avec un réseau de porosités de faible taille, ainsi qu'une forme géométrique interne parfaitement circulaire (Figure 11.b).



Figure 11 : (a) Etat de surface après enroulement filamentaire ; (b) Coupe transverse de l'élément fabriqué.

II.3.3.2. Tressage circulaire

La technique du tressage circulaire (Figure 12) peut être 2D ou 3D (équivalente à un tissu interlock dit aussi 2,5D).

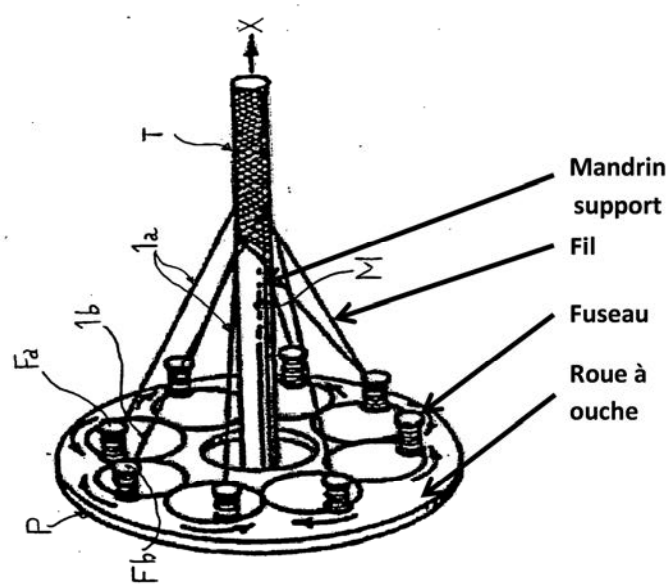


Figure 12 : Schéma d'une tresseuse circulaire.

Quelle que soit la technique utilisée (2D ou 3D), de par la présence d'entrelacements des fils conduisant à des embuvages (plus marqués en 3D), la forme géométrique obtenue sur un mandrin cylindrique est éloignée d'une circularité parfaite (Figure 13). Le tressage 3D est aussi caractérisé par un niveau de porosités important, qui rend cette technique peu intéressante pour une application où la conductivité thermique est primordiale.

Le tressage 2D permet, quant à lui, de limiter la fraction volumique de porosité. Ce type de tressage permet de réaliser des textures similaires aux tissus de type taffetas (Figure 14.a) et sergé 2x2 (Figure 14.b) suivant l'occupation des fuseaux retenue sur la machine.

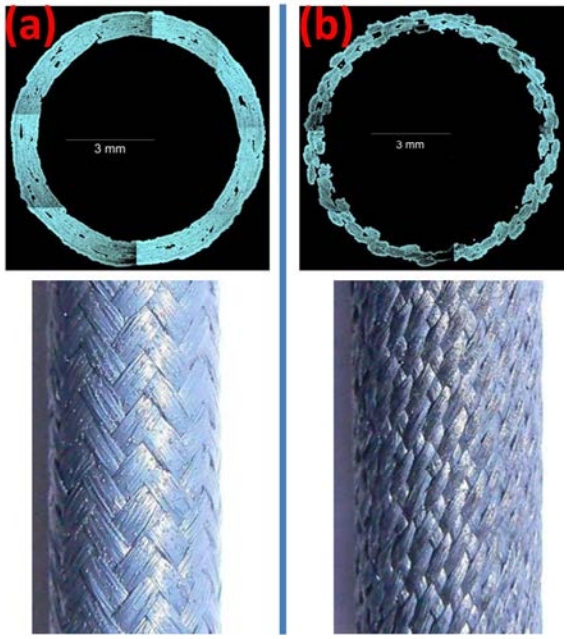


Figure 13 : Section transverse et surface d'un tressage 2D (a) et d'un tressage 3D (b).

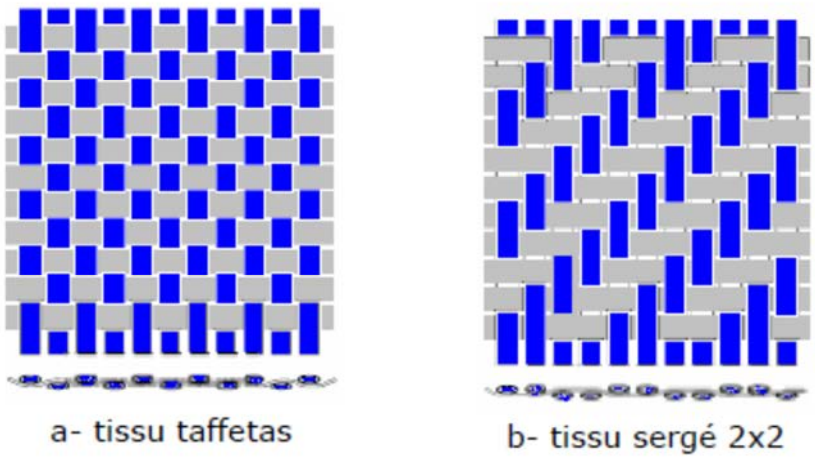


Figure 14 : Motifs de tissus pouvant être réalisés par tressage : (a) taffetas ; (b) sergé.

L'un des inconvénients de cette technique est que le nombre de fuseaux sur la machine doit être déterminé en fonction de l'angle de mise en forme et du diamètre du mandrin support pour obtenir un recouvrement parfait, et donc une fraction volumique de fibres importante. Il n'est donc pas possible d'adapter une tresseuse à toutes les dimensions de pièces à réaliser au contraire de l'enroulement filamentaire. Elle présente, malgré tout, l'avantage de pouvoir réaliser une couche textile rapidement puisque cette technique repose sur l'utilisation simultanée de plusieurs fils (identique aux nombres de fuseaux).

II.3.4. Interphase

L'intérêt des composites est d'utiliser les caractéristiques mécaniques exceptionnelles du renfort fibreux SiC (allongement à rupture ε_{rup} = 0,8%). Il est donc nécessaire d'utiliser une interphase entre la fibre et la matrice afin de transmettre au mieux les efforts entre ces deux éléments et d'éviter la propagation de fissures matricielles (ε_{rup} = 0,1%) au renfort fibreux lors de sollicitations mécaniques. En effet, si la liaison est trop forte, le composite a des caractéristiques proches de celles de la matrice monolithique (Figure 15.a.). Au contraire, si elle est trop faible, il y a délamination au niveau de l'interface fibre-matrice. Ceci se traduit d'un point de vue mécanique par une déformation longitudinale à contrainte constante au-delà du domaine d'élasticité de la matrice puis un comportement semblable à celui des fibres seules (Figure 15.b.). Le but est donc d'ajuster la force de liaison entre la fibre et la matrice afin d'avoir un bon compromis (Figure 15.c.).

Les interphases utilisées actuellement dans les composites SiC/SiC sont constituées soit de nitrure de bore (BN), soit de carbone du fait de leur structure en feuillets permettant ainsi la déviation des fissures. L'interphase borée est incompatible avec une application nucléaire, la seule interphase utilisable est donc le carbone et plus particulièrement le pyrocarbone. Les pyrocarbones ou carbones turbostratiques ont des structures au sein desquelles toutes les couches sont empilées avec des rotations mutuelles suffisantes pour détruire l'ordre cristallin tridimensionnel. Ces carbones sont donc constitués de groupes élémentaires formés de feuillets de graphène empilés de façon parallèle et équidistante mais avec des orientations aléatoires permettant ainsi une déviation des fissures [**39**].

L'épaisseur de l'interphase doit être optimisée afin d'obtenir un matériau ayant des propriétés mécaniques optimales tout en ayant un comportant sous irradiation et une résistance à l'oxydation acceptables. Des premiers essais montrent très peu de dégradation des caractéristiques des composites même pour de fortes doses d'irradiation dans le cas d'interphases d'épaisseurs inférieures à 150 nm [**17**] [**40**] [**41**]. Pour des épaisseurs au-delà de 300 nm, certains auteurs rapportent une dégradation des propriétés mécaniques après irradiation [**41**] [**42**]. Son épaisseur sera ainsi idéalement limitée à une cinquantaine de nanomètres.

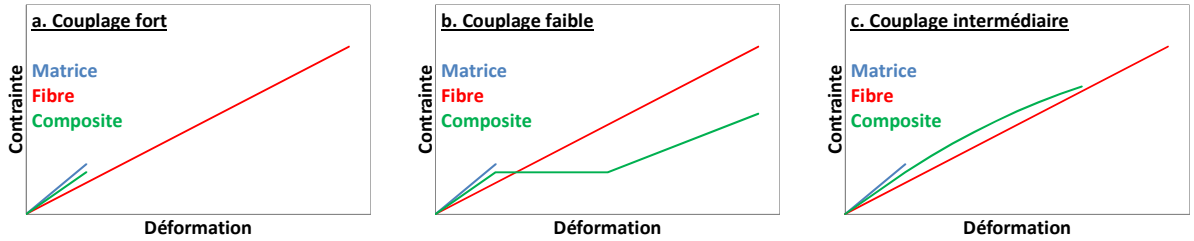


Figure 15 : Schémas de l'influence de la force de liaison sur le comportement du composite par rapport à la matrice et la fibre seules.

Après optimisation du couplage fibre/matrice, une pseudo-ductilité apparaît et le matériau est alors défini comme élastique endommageable. Au départ, l'ensemble du matériau (fibre + interphase + matrice) soutient le chargement jusqu'à atteindre la déformation à rupture de la matrice. Dès lors, les premières fissures apparaissent au sein de la matrice et sont déviées au niveau de l'interphase ce qui permet de reporter la charge mécanique sur les fibres sans les rompre : la matrice prend ainsi de moins en moins de charge et les fibres prennent le relais.

II.3.5. Densification par CVI

Le procédé CVI permet une infiltration en phase gazeuse à partir de précurseurs volatiles se décomposant à haute température pour permettre un dépôt solide sur un substrat. L'objectif est d'effectuer le dépôt au sein de la préforme fibreuse afin de minimiser le volume de porosités. Pour la phase SiC, la température de fabrication relativement faible (900 – 1100°C) et la pression réduite (<100 kPa) évitent de dégrader le renfort fibreux [**43**].

Le réaction s'effectue en plusieurs étapes (Figure 16) [**44**]. Les gaz sont introduits dans l'installation et diffusent jusqu'à la surface du substrat (1). Les espèces sont ensuite adsorbées (2) à la surface du substrat et réagissent afin de former les espèces voulues. Enfin, les produits et les réactifs non consommés se désorbent et sont évacués (3) par diffusion/convection vers la sortie du réacteur. Les étapes (4) et (5) correspondent à la diffusion des réactifs/produits à travers les porosités du composite. Lorsque la réaction s'effectue au niveau de la surface extérieure, l'ouverture des pores se réduit, jusqu'à ce que ces derniers se ferment. Ceci induit ainsi la présence de porosités résiduelles dans le matériau. Actuellement, les composites de forme tubulaire fabriqués au CEA ont une porosité inférieure à 10% mais cette valeur est dépendante de l'architecture du matériau.

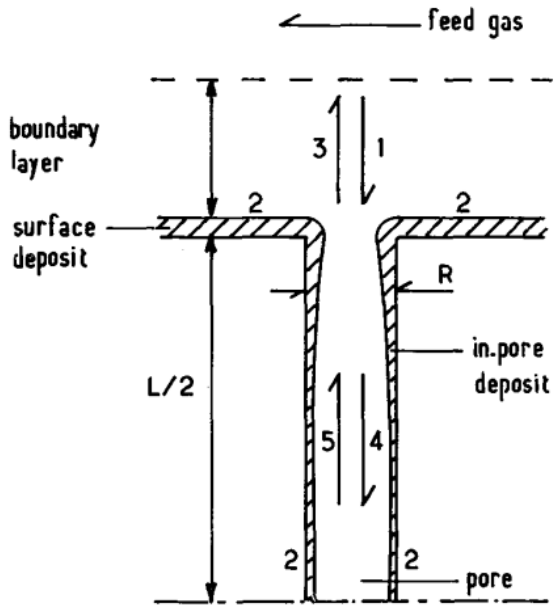


Figure 16 : Différentes étapes du procédé CVI [44].

La CVI permet d'infiltrer toutes sortes de phases solides (Tableau 3) mais plus particulièrement celles à base d'éléments légers. En effet, les chlorures d'éléments lourds possèdent habituellement des températures d'ébullition élevées et nécessitent donc des installations entièrement chauffées à des centaines de degrés Celsius. De plus, les éléments légers diffusent plus facilement à travers les porosités de l'architecture des fibres.

$CH_{4(g)}$	$\longrightarrow$	$C_{(s)} + 2H_{2(g)}$
$CH_3SiCl_{3(g)}$	$\xrightarrow{H_2}$	$SiC_{(s)} + 3HCl_{(g)}$
$CH_{4(g)} + 4BCl_{3(g)} + 4H_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$B_4C_{(s)} + 12HCl_{(g)}$
$BCl_{3(g)} + NH_{3(g)}$	$\longrightarrow$	$BN_{(s)} + 3HCl_{(g)}$
$3SiCl_{4(g)} + 4\ NH_{3(g)}$	$\longrightarrow$	$Si_3N_{4(s)} + 12HCl_{(g)}$
$2AlCl_{3(g)} + 3CO_{2(g)} + 3H_{2(g)}$	$\longrightarrow$	$Al_2O_{3(s)} + 6HCl_{(g)} + 3CO_{(g)}$

Tableau 3 : Exemples d'équations bilans de formation de composés par CVI.

Deux types de dépôts sont particulièrement intéressants dans cette étude : le carbure de silicium pour la réalisation de la matrice et le carbone pour l'interphase. Le premier est obtenu par décomposition du trichlorométhylsilane sous atmosphère d'hydrogène, et le carbone, sous forme turbostratique, par décomposition du propane. Le procédé CVI est actuellement le seul disponible permettant de déposer de très fines couches d'interphase (à partir de 30 nm) uniformément sur les fibres.

II.4. Comportement mécanique des composites SiC/SiC

Le composite possède un module d'Young inférieur à celui de la fibre et une déformation à rupture supérieure à celle de la matrice seule. Pour les applications actuelles (aéronautique, aérospatiale, nucléaire), le composite subit de nombreuses sollicitations thermomécaniques. Plusieurs mécanismes se mettent en place au cours de la sollicitation mécanique : multifissuration matricielle, décohésion aux interfaces, glissement des fibres dans la gaine matricielle et rupture ultime du matériau. L'évolution de la contrainte et l'émission acoustique en fonction de la déformation en traction d'un composite SiC/SiC est présentée en Figure 17. L'émission acoustique permet d'observer les différents phénomènes d'endommagement du composite.

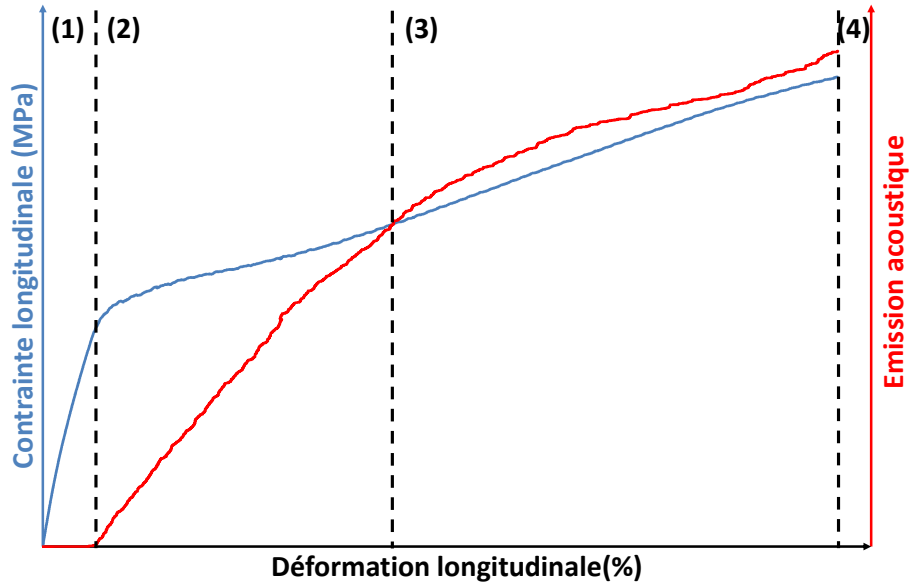


Figure 17 : Exemple du comportement en traction d'un composite SIC/SiC 2D.

La zone (1) correspond au domaine élastique linéaire où le composite ne présente pas de signes d'endommagement. Cette zone, caractérisée par une déformation constante dans une section droite, peut être représentée par un modèle de Voigt où les déformations de tous les constituants sont identiques. La contrainte que subit le matériau se calcule à partir de la loi des mélanges :

$$\sigma_c = E_c\varepsilon_c = \left(V_f E_f + V_m E_m\right)\varepsilon_c = V_f\sigma_f + V_m\sigma_m \qquad (1.5)$$

La zone (2) commence lors de la multifissuration de la matrice et donc à l'endommagement des composites SiC/SiC. La fraction de fibre assure le transfert de charge lors de l'ouverture d'une fissure : la charge supportée précédemment par la matrice est répartie sur les fibres (Figure 18). La contrainte seuil au-delà de laquelle apparait la fissuration matricielle est donnée par la relation :

$$\sigma_{mc} = \left(V_f E_f + V_m E_m\right)\varepsilon_c = V_f\sigma_f^* + V_m\sigma_m \qquad (1.6)$$

où σ_f^* est la contrainte supportée par les fibres au moment de la rupture de la matrice et σ_m est la contrainte à rupture de la matrice. En réalité, les fissures n'apparaissent pas toutes au même moment mais leur origine est dépendante de l'importance des défauts (densité, taille, …) [**45**] [**46**] [**47**] [**48**].

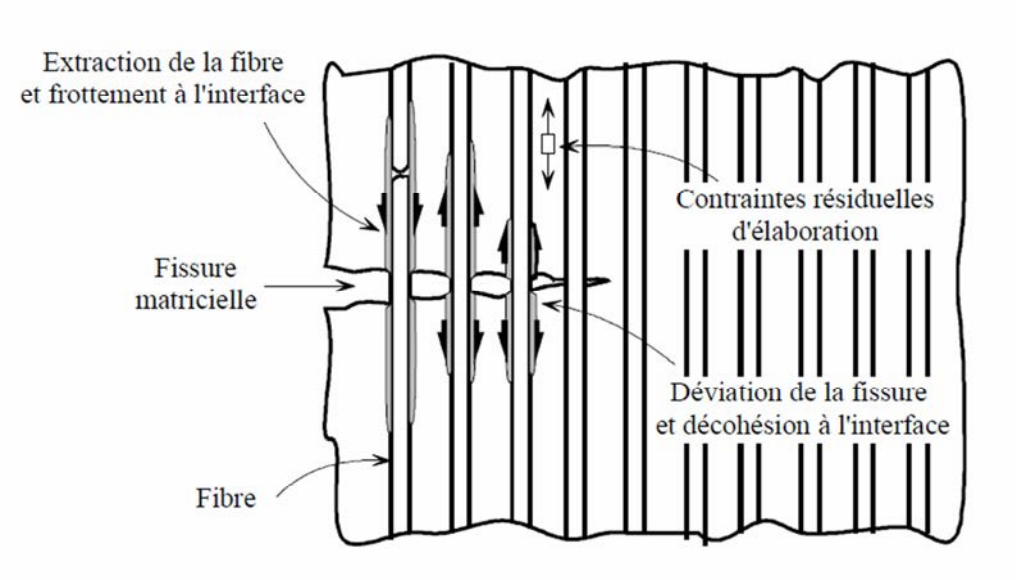


Figure 18 : Mécanisme d'absorption de l'énergie de fissuration dans les composites céramiques avec renforcement en fibres continues. La fissure matricielle est située dans le plan perpendiculaire à la direction de la sollicitation extérieure sur le composite [49].

La zone (3) est caractérisée par une inflexion de l'émission acoustique suite à la saturation de la multifissuration matricielle, attribuée à la déformation élastique du renfort fibreux. Le comportement mécanique du composite est essentiellement relié à l'allongement progressif des fibres sous charge mécanique. La matrice ne supporte quasiment plus de charge mais les fibres restent soumises à la contrainte.

La zone (4) correspond à la rupture ultime du matériau à la contrainte σ_c. La présence de défauts au sein des fibres ou liée à la méthode de fabrication (densification par CVI) est déterminante pour la rupture ultime du composite. La Figure 19 est caractéristique de l'endommagement d'un composite SiC/SiC après rupture avec fissuration matricielle perpendiculaire à l'axe de sollicitation.

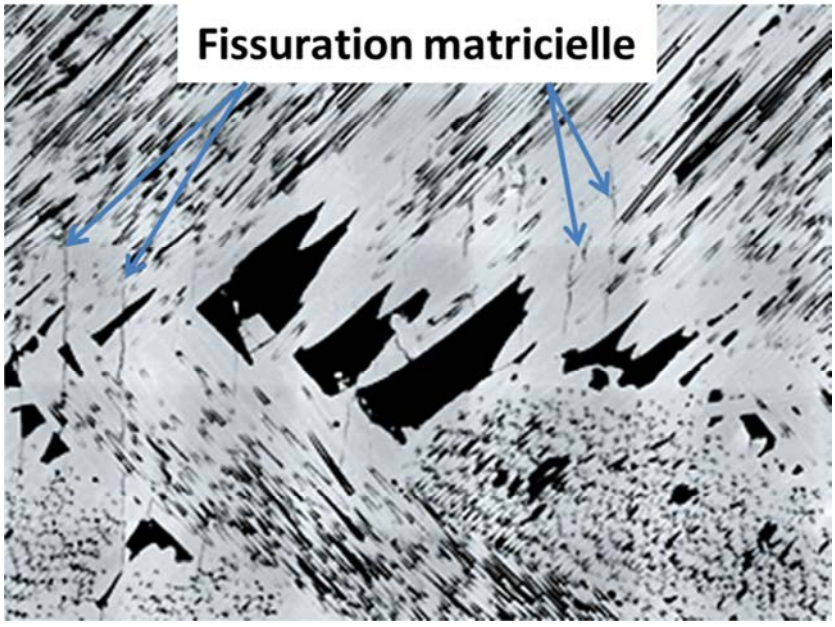


Figure 19 : Exemple de multifissuration matricielle.

III. Compatibilité du carbure de silicium pour une application nucléaire

III.1. Introduction

Les composites SiC/SiC sont envisagés en tant que matériau de cœur (gaine, barres de contrôles, tubes guides) des réacteurs nucléaires (§ II.2.2). Pour les réacteurs à eau pressurisée et ceux à caloporteur sodium, le combustible envisagé est l'oxyde d'uranium (UO_2), voire le MOX (Mixed-Oxide Fuel) contenant, comme son nom l'indique, un mélange d'oxydes de plutonium (PuO_2) et d'uranium (UO_2) afin de réutiliser le plutonium produit dans les réacteurs nucléaires et de minimiser ainsi les déchets produits. Il est donc nécessaire de connaître l'interaction du carbure de silicium avec l'UO_2, aussi bien en milieu fermé (application gaine), qu'en milieu ouvert (rupture d'une gaine en condition accidentelle). Etant donné que les composites SiC/SiC sont envisagés en tant que matériau de cœur dans les réacteurs SFR, l'interaction avec le sodium liquide et son environnement (impuretés) sera également décrite et évaluée. Ainsi, l'oxydation du SiC et des composites SiC/SiC sera envisagée puisque l'oxygène est présent dans l'oxyde d'uranium et constitue l'une des impuretés principales dans les circuits primaires des réacteurs nucléaires.

III.2. Oxydation des composites SiC/SiC

III.2.1. Introduction

L'objectif de cette partie n'est pas de fournir une description exhaustive de l'oxydation des composites SiC/SiC, relativement bien décrite dans la littérature, mais de décrire les bases de ces mécanismes qui peuvent être mis en jeu dans le cas d'une interaction des SiC/SiC avec l'oxyde d'uranium ou le sodium liquide, caloporteur des SFR qui peut contenir de l'oxygène comme impureté.

Un des points faibles du composite est son interphase en pyrocarbone qui est plus sensible à l'oxydation que le carbure de silicium. En effet, celui-ci s'oxyde à haute température [**50**] pour former du monoxyde de carbone gazeux. L'interface entre la fibre et la matrice peut alors être dégradée, ce qui modifie, voire détériore les propriétés mécaniques du composite. Néanmoins, dans les conditions de fonctionnement nominales des réacteurs de type SFR, le carbone ne devrait pas s'oxyder.

III.2.2. Régimes d'oxydation

Le carbure de silicium du composite peut être oxydé selon deux régimes qui sont fonction de la température et de la pression partielle en oxygène dans le cas où le dioxygène serait le seul composé réactif du milieu [**51**] :

- aux fortes pressions en oxygène (ex : $p(O_2)$=0,1 bar à 1500°C [**52**]), l'oxydation passive produit une fine couche de SiO_2 à la surface du SiC, qui protège ce dernier de l'oxydation ;
- aux faibles pressions en oxygène (ex : $p(O_2)=10^{-5}$ bar à 1500°C [**53**]), l'oxydation active mène à la formation de SiO et de CO gazeux, induisant une perte de masse.

Des valeurs précises des pressions partielles d'O_2 d'oxydation active et passive ne peuvent être données car des hystérésis apparaissent entre les transitions active → passive et passive → active.

Ce résultat montre que des mécanismes différents sont mis en jeu. Ces mécanismes sont ainsi décrits dans les deux paragraphes suivants.

III.2.2.1. Transition oxydation active →passive

Différents auteurs se sont inspirés de la théorie d'oxydation du silicium par O_2 de Wagner [**54**] et l'ont appliquée à l'oxydation du SiC par O_2 [**8**] [**55**] [**56**]. Dans cette théorie, la limitation de l'oxydation se fait par diffusion dans la couche limite, d'O_2 dans un sens et de SiO et CO dans l'autre sens (Figure 20.a). Les conditions d'équilibres entre SiO_2 et SiC sont données par une des réactions suivantes [**55**] :

$$SiC_{(s)} + 2SiO_{2\,(s)} = 3SiO_{(g)} + CO_{(g)} \quad (1.7)$$

$$SiC_{(s)} + SiO_{2\,(s)} = 2SiO_{(g)} + C_{(s)} \quad (1.8)$$

$$2SiC_{(s)} + SiO_{2\,(s)} = 3Si_{(s,l)} + 2CO_{(g)} \quad (1.9)$$

Turkdogan [**57**] a quant à lui développé une théorie dans laquelle Si et SiO se vaporisent à la surface du SiC et rencontrent O_2 dans la couche limite à une certaine distance de la paroi. Ainsi, une couche de SiO_2 sous forme de fumée se développe (Figure 20.b). En fonction de la composition des échantillons (SiC + Si, SiC ou SiC + C), le comportement du matériau vis-à-vis de l'oxydation peut varier. Quels que soit les systèmes considérés, une perte de masse est constatée au cours de l'oxydation active jusqu'à ce que la pression de transition active/passive soit atteinte. Pour le système SiC + Si, cette transition se caractérise initialement par une prise de masse avant stabilisation en régime passif [**52**]. En revanche, les systèmes SiC et SiC + C présentent uniquement une stabilisation de la masse lorsque la transition active/passive intervient.

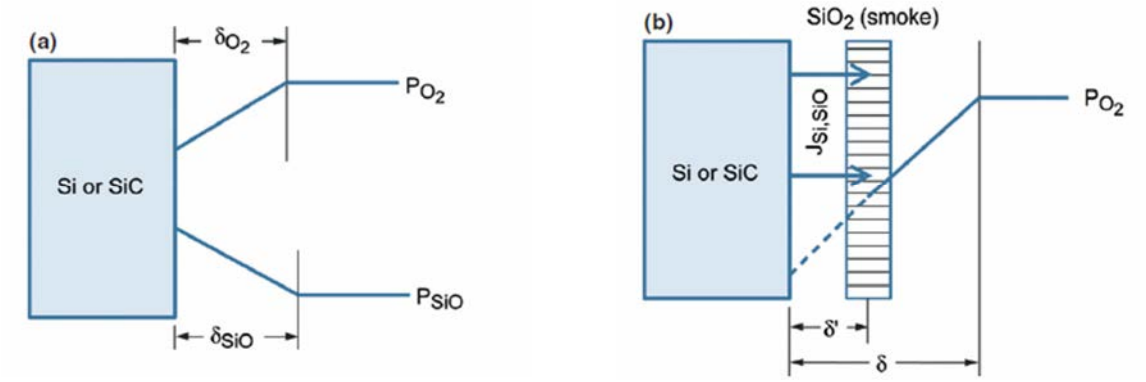


Figure 20 : Représentations des mécanismes de transition oxydation active → passive (a) Théorie de Wagner où δ_{O_2} et δ_{SiO} sont respectivement les épaisseurs de la couche limite d'O_2 et de SiO. Le gradient de $CO_{(g)}$ est identique à celui de $SiO_{(g)}$. (b) Théorie de Turkdogan lors de la vaporisation de métal. δ est l'épaisseur de la couche limite d'O_2 et δ' est la distance où $Si_{(g)}$ ou $SiO_{(g)}$ réagit avec les flux d'O_2 [51].

Un mécanisme en plusieurs étapes a été proposé par Jacobson [**52**] en s'inspirant de la théorie de Turkdogan (Figure 21.a.). Tout d'abord, O_2 diffuse au sein de la couche limite puis réagit avec SiC pour former SiO et CO. SiO diffuse vers l'extérieur de la couche limite et est oxydé en SiO_2 aux plus fortes pressions en oxygène. Cette silice va croître sous forme de baguettes (Figure 21.b.) et ainsi former une couche d'oxyde non protectrice de structure fibreuse. Ensuite, sous l'action de « fortes »

pressions partielles d'oxygène, la silice recouvre progressivement toute la surface et forme ainsi une couche passivante.

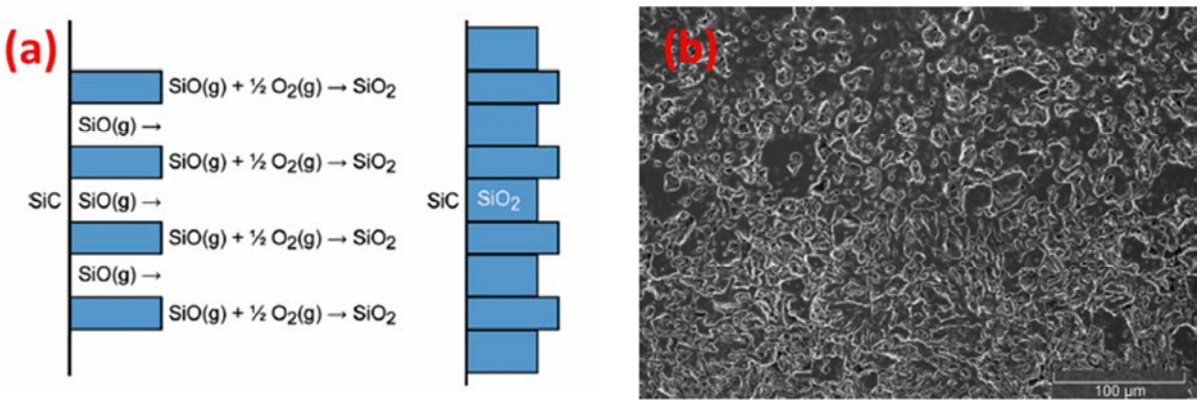


Figure 21 : (a) Description du mécanisme d'oxydation active. (b) Surface de l'échantillon observée au MEB montrant la structure sous forme de baguettes [52].

III.2.2.2. Transition oxydation passive → active

Différentes réactions peuvent participer à la dégradation de la couche passivante de silice, allant de sa simple vaporisation, à sa réaction avec SiC [**58**] :

$$SiO_{2(s)} = SiO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (1.10)$$

$$SiC_{(s)} + 2SiO_{2(s)} = 3SiO_{(g)} + CO_{(g)} \quad (1.11)$$

$$SiC_{(s)} + SiO_{2(s)} = 2SiO_{(g)} + C_{(s)} \quad (1.12)$$

$$2SiC_{(s)} + SiO_{2(s)} = 2CO_{(g)} + 3Si_{(l,s)} \quad (1.13)$$

Ainsi, plusieurs phénomènes peuvent intervenir lors de la dégradation de la couche passivante. Tout d'abord, à haute température, SiO_2 peut se vaporiser [**59**] (Figure 22). Néanmoins, les observations expérimentales [**53**] montrent une dégradation exacerbée dès 1500°C ce qui réduit donc la contribution de ce phénomène. Ensuite, elle peut se consommer par réactions chimiques à l'interface SiC/SiO_2. Enfin, elle peut se rompre suite à la formation de gaz à cette interface. En effet, les différences entre les coefficients de dilatation thermique du SiC et de SiO_2 sont à l'origine de contraintes mécaniques au niveau de cette interface. L'existence simultanée de ces deux mécanismes est confirmée par les analyses MEB (Figure 23.a.) des échantillons qui sont passés de l'état d'oxydation passive à l'état d'oxydation active. La couche de silice est réduite à de très fines épaisseurs en certains points et des décohésions entre l'oxyde et le SiC apparaissent également. En parallèle, des baguettes de silice apparaissent en surface mettant en évidence la formation de SiO, qui réagit aux concentrations plus importantes d'O_2 loin de la surface de l'échantillon [**56**]. Il apparait qu'à 1500°C, le SiC stœchiométrique est plus résistant vis-à-vis de l'oxydation que le SiC + Si, car l'état liquide du Si favorise les réactions. De même, il est également plus résistant que le système SiC + C, car l'excès de carbone favorise la formation de CO qui entraîne la décohésion de la couche de SiO_2 suite à l'augmentation de la pression à l'interface SiC/SiO_2. Les mécanismes mis en jeu sont décrits sur la Figure 23.b.

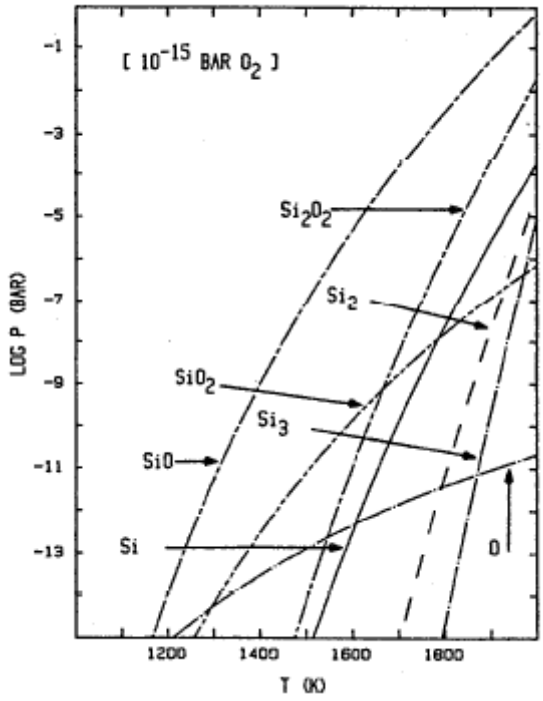


Figure 22 : Pressions de vapeur de SiO_2 pour $p(O_2)=10^{-15}$ bar [59].

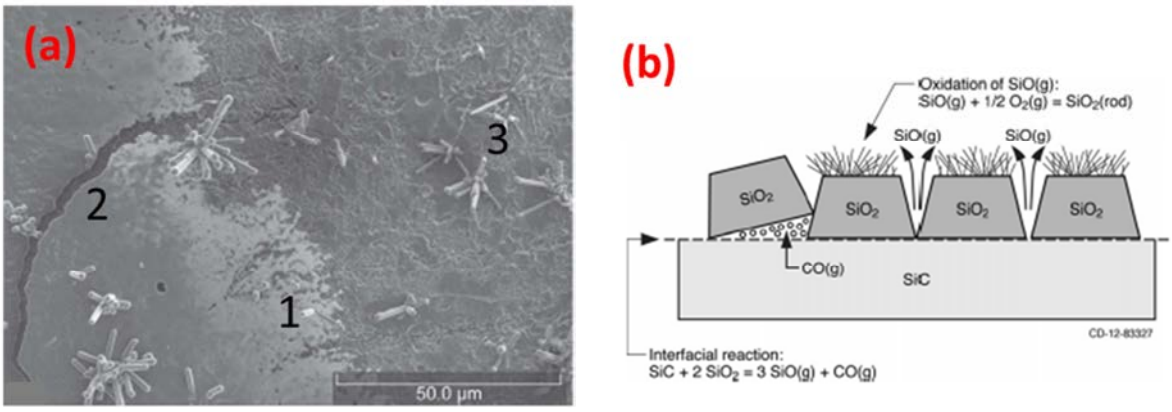


Figure 23 : (a) Micrographie MEB d'un échantillon de SiC après transition passive/active à 1500°C : 1 – Amincissement de la couche de SiO_2, 2 – Rupture de la couche de SiO_2, 3 – Baguette de SiO_2. (b) Mécanisme de transition passive/active proposé par Harder [53].

III.3. Interaction avec l'oxyde d'uranium

La première étude sur l'interaction entre l'oxyde d'uranium et des matériaux réfractaires a montré la formation d'une phase liquide avec le carbure de silicium, qui se solidifie en UC et probablement d'USi_2 après un traitement thermique à 2200 K pendant 10 min sous vide [**60**]. La compatibilité entre UC et SiC a également été étudiée. Cette donnée est essentielle car le combustible actuellement envisagé pour une application GFR est un combustible carbure ou nitrure. Au-delà de 1700°C, une phase liquide se forme constituée d'UC_2, USi_2 et $U_3C_3Si_2$ [**61**] [**62**]. La réaction globale est donnée par Ferguson [**63**] :

$$9UC + 4SiC \rightarrow 5UC_2 + USi_2 + U_3C_3Si_2 \qquad (1.14)$$

Plusieurs réactions peuvent être mises en jeu lors de l'interaction UO_2 – SiC dont les enthalpies libres de réaction ont été calculées et sont présentées sur la Figure 24 [**64**]. Ces réactions montrent que la réactivité à très haute température dans le système UO_2/SiC se limite uniquement à la formation de siliciures d'uranium. Les énergies étant plus faibles lors des réactions du SiC avec UO_{2+x}, il s'ensuit que la réactivité avec l'oxyde d'uranium hyper-stœchiométrique sera prédominante d'un point de vue thermodynamique par rapport à l'oxyde stœchiométrique UO_2. L'écart par rapport à la stœchiométrie de l'UO_{2+x} constitue donc le paramètre clé de la réaction, car le potentiel d'oxygène du combustible augmente avec x et la température [**65**].

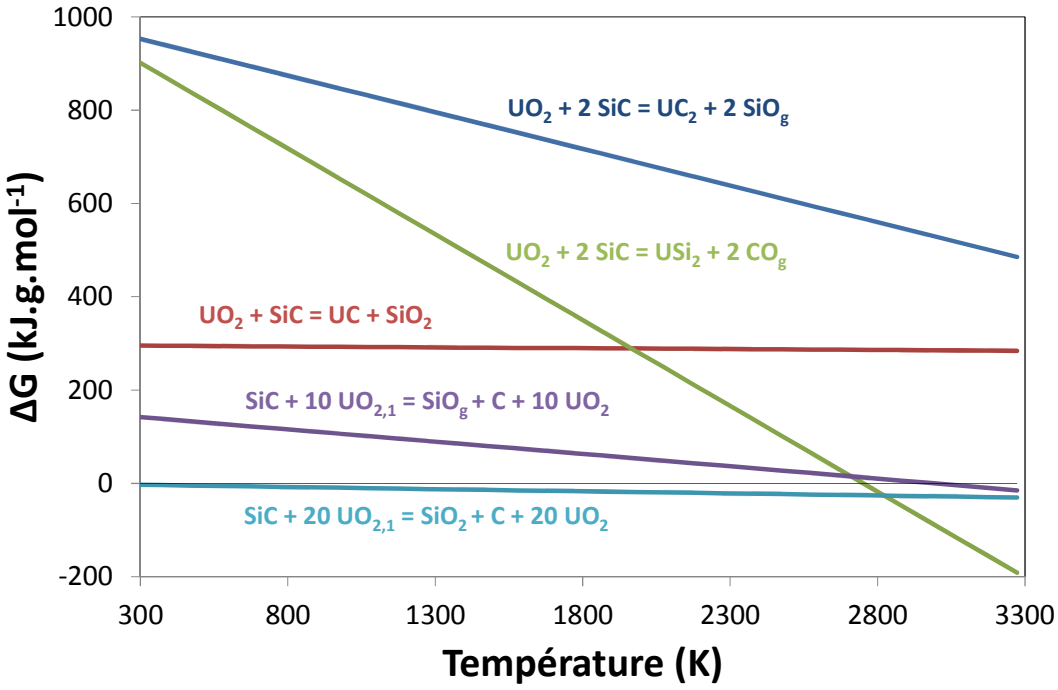


Figure 24 : Enthalpies libres de réaction calculées par Crofts en fonction de la température dans les systèmes UO_2/SiC et $UO_{2,1}$/SiC [64].

L'étude la plus complète a été réalisée par Allen en 1970 [**66**] dans l'optique d'étudier la viabilité des particules TRISO. Lors de cette étude, il a été montré que la vitesse de réaction entre des poudres d'UO_2 et de SiC ne dépendait ni de la taille des particules utilisées, ni du rapport molaire UO_2/SiC. Il a ainsi été conclu que la réaction était pilotée par la thermodynamique et non par les cinétiques réactionnelles.

Sous vide, au-delà de 1650 K, il y a formation de CO et de SiO (Figure 25) jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'oxygène dans la phase condensée en fin de réaction. Cette dernière est majoritairement constituée, d'après les auteurs, d'U_3Si_5 et, probablement d'$U_3Si_2C_2$ et d'UC. En système fermé, i.e. lorsque les espèces gazeuses produites peuvent s'accumuler, SiO_2, Si, C et SiC sont détectables dans la phase condensée. L'évolution des flux de gaz a été étudiée en fonction de différents paramètres.

Les mêmes produits se forment aussi bien sous balayage d'un gaz inerte (hélium) que sous vide mais lorsque la quantité de CO atteint la saturation, celle de SiO continue d'augmenter. Il en a été déduit par Allen que la réaction se produit via un mécanisme où la formation des deux gaz se fait par des réactions séparées. Quand le débit d'hélium augmente, la quantité de CO libérée augmente également (Figure 26.a.). En effet, il est raisonnable de penser que lorsque le flux de gaz inerte

s'accroit, les mouvements de convection sont plus importants ce qui induit une réduction de l'épaisseur des couches limites de CO en surface de l'échantillon. Les équilibres thermodynamiques sont ainsi plus vite atteints.

Similairement, lorsque la pression d'hélium diminue, la production de CO et de SiO augmente (Figure 26.b.). Les auteurs n'ont pas donné d'interprétation à ce phénomène. Il est probable que le principe de Le Chatelier permette de l'expliquer. En effet, si la pression s'élève, les équilibres chimiques qui mettent en jeu des gaz comme produits ou réactifs, ceux dont la réaction consomme le plus de gaz (ou qui en produit le moins) sera favorisée. L'équilibre évolue donc dans le sens de la diminution des phases gazeuses lorsque la pression augmente.

Allen propose les équilibres suivants dans ce système :

$$UO_2 + 2SiC = USi_{2\,solution\,solide} + 2CO \quad (1.15)$$

$$UO_2 + 2SiC = UC_2 + 2SiO \quad (1.16)$$

$$USi_{2\,solution\,solide} = USi_{1,67} + 0{,}33Si \quad (1.17)$$

$$5Si + 3UC_2 = U_3C_3Si_2 + 3SiC \quad (1.18)$$

$$UO_2 + 3UC_2 = 4UC + 2CO \quad (1.19)$$

Cependant, l'étude n'est pas claire quant aux mécanismes de réaction. En effet, il est reporté que la réaction majoritaire est la production de CO par la réaction (1.19). Cependant, ceci impliquerait que la phase condensée soit constituée majoritairement d'UC_2 et que pour se faire, la réaction (1.16) se produise. Ainsi, de plus importantes quantités de SiO que de CO (facteur 3) devraient être relâchées, ce qui n'est pas le cas.

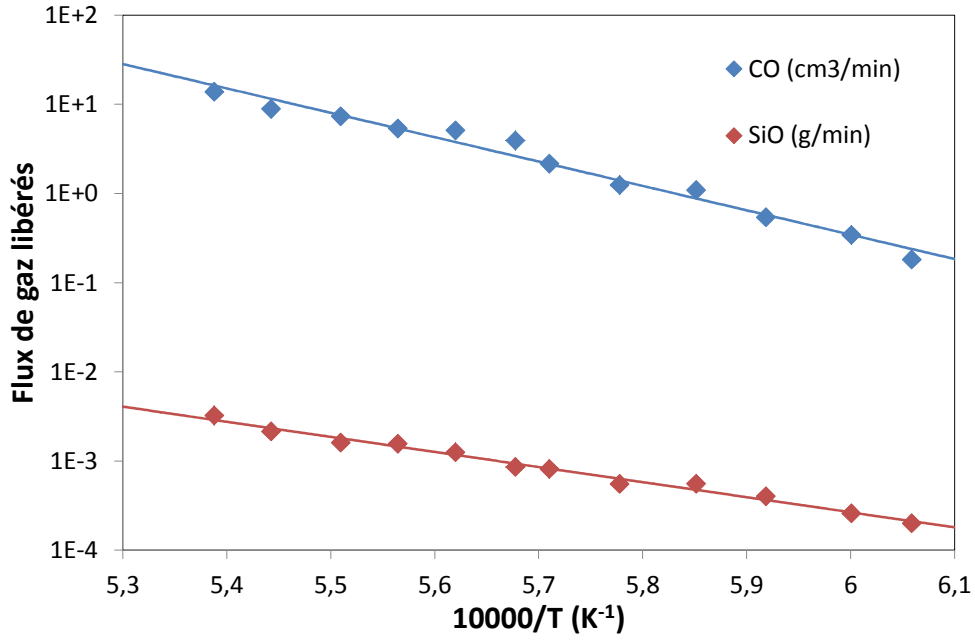


Figure 25 : Flux de CO et de SiO produits sous vide en fonction de la température [66].

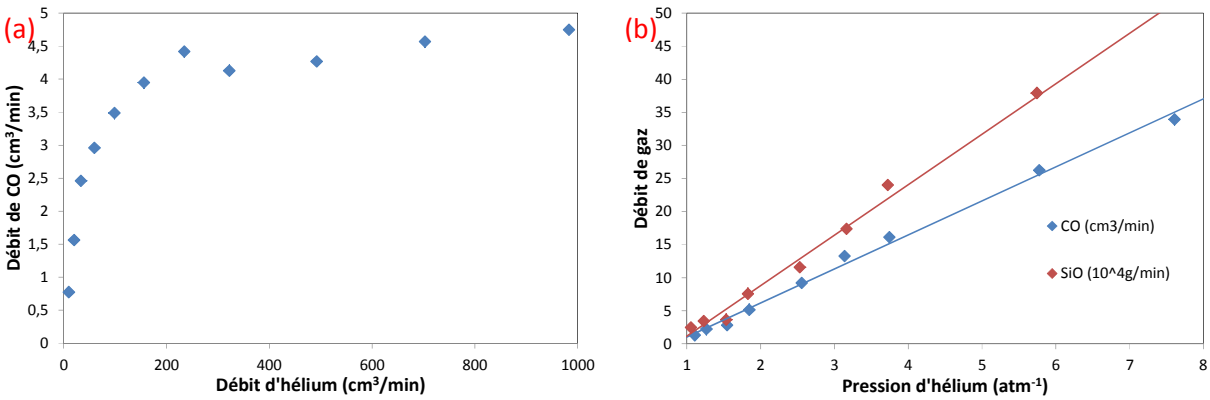
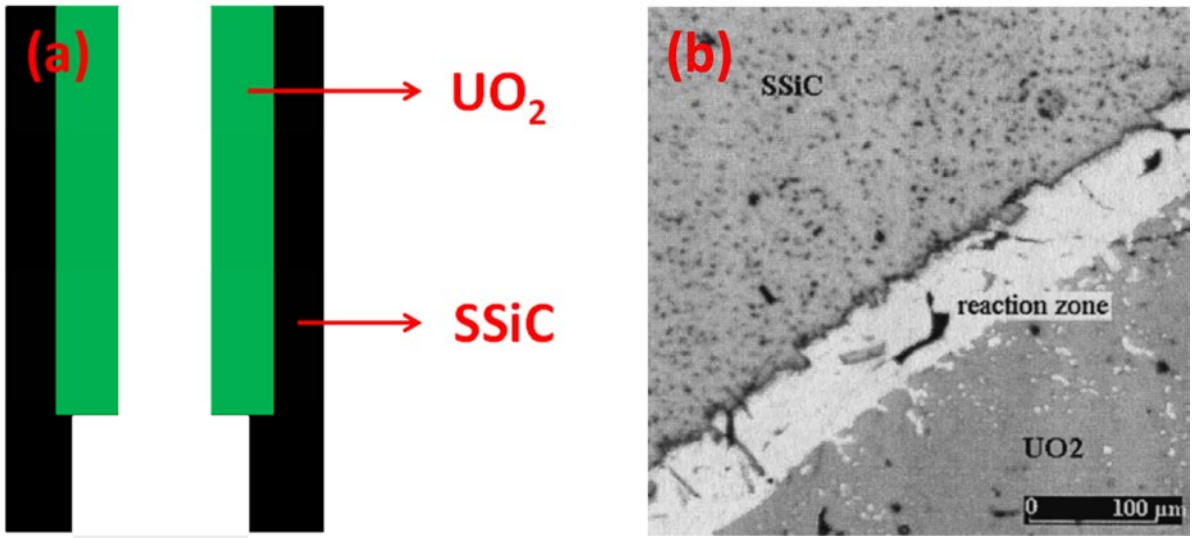


Figure 26 : (a) Débit de CO en fonction du débit d'hélium à une température de 1800°C ; (b) Evolution des débits de CO et de SiO en fonction de la pression d'hélium (flux à 400 cm^3/min) à 1700°C [66].

Lippmann [**67**] a étudié la compatibilité entre des pastilles creuses d'UO_2 et de SSiC (Sintered-SiC) à haute température (de 1700 à 2000°C) pour des durées allant jusqu'à 15 min tout en permettant aux produits gazeux de s'échapper (Figure 27.a.). Jusqu'à 1855°C et pour des durées allant jusqu'à 10 min, la zone de réaction est inférieure à 5 µm. Pour un traitement thermique de 15 min à 2000°C, l'épaisseur de la zone de réaction est bien plus importante (Figure 27.b.). Une analyse par microsonde électronique montre que l'échantillon est composé de siliciures d'uranium et de précipités d'UC_x et de SiC. De l'oxygène résiduel est observé dans cette zone de réaction, probablement présent sous la forme d'oxydes d'uranium. A l'interface entre le SSiC et l'UO_2, un enrichissement en oxygène est observé. Un schéma de la zone de réaction est présenté en Figure 27.c. L'épaisseur de la zone de réaction est plus importante dans le haut que dans le bas de l'échantillon. En effet, les produits de réaction gazeux (CO, SiO) pouvant s'échapper, des gradients de pression partielle apparaissent et induisent des déplacements d'équilibres plus importants en haut de l'échantillon. Une autre série d'expériences en système fermé ne montre pas de réaction pour des températures allant jusqu'à 1800°C. Le frittage de poudres d'UO_2 et de SiC à 1300°C ne montre pas de réaction après analyse par DRX alors qu'à 1650°C, $USi_{1,88}$ a été observé [**68**].



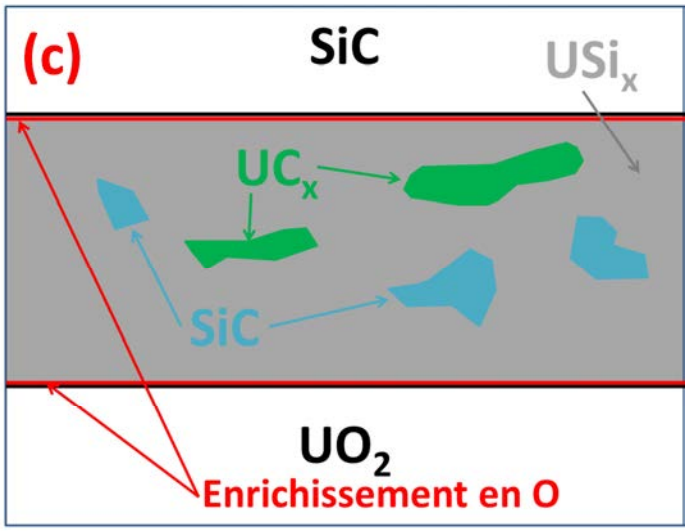


Figure 27 : (a) Schéma de l'UO_2 à l'intérieur de l'enveloppe en SSiC ; (b) Section transverse de la zone d'interaction entre le SSiC et l'UO_2 ; (c) Schéma de la zone de réaction [67].

Le Tableau 4 résume les résultats issus de la littérature en fonction de la température, la durée et de l'atmosphère de traitement thermique. La réactivité entre le SiC et UO_2 a donc été relativement peu étudiée, l'étude d'Allen étant la seule vraiment complète. Néanmoins, dans ses travaux, des incertitudes subsistent sur les mécanismes mis en jeu lors des réactions et l'évolution du système au cours de l'interaction UO_2/SiC, telle que l'évolution de la production de gaz, n'a pas été décrite.

T (°C)	Durée TTHT	Phases formées	Phases gazeuses	Remarque	Atm.	Système	Référence
1930	10 min	UC USi_2	--	Phase liquide	Vide	UO_2/SiC (pastilles)	Gangler [**60**]
1500	84 h	RAS	--	--	Vide	UC (bille)/SiC (revêtement)	Ferguson [**63**]
1600 à 1850	--	USi_2 $U_3C_3Si_2$ UC_2	--	--			
1377 à 1800	--	U_3Si_5 $U_3C_3Si_2$ UC	CO, SiO	--	Vide Hélium	UO_2/SiC (poudres)	Allen [**66**]
		UC, UC_2 SiC, SiO_2	--	--	Fermé		
≤ 1855	≤ 10 min	RAS	--	Réaction ≤ 5µm	ouvert	UO_2/SiC fritté (pastilles)	Lippmann [**67**]
2000	15 min	U_3Si_5 UC	CO, SiO supposés	Réaction ~ 100 µm	ouvert		
1800	--	RAS	--	--	fermé		
1300	--	RAS	--	--	argon	UO_2 (poudre) + SiC (baguettes) frittage	Wang [**68**]
1650	--	$USi_{1,88}$	--	--			

Tableau 4 : Récapitulatif des traitements thermiques effectués sur les différents systèmes dans la littérature.

III.4. Compatibilité avec le sodium

Le carbure de silicium et les composites SiC/SiC peuvent interagir de plusieurs manières avec le sodium. D'une part, le sodium liquide peut réagir avec le système Si-C (carbure de silicium et carbone de l'interphase), voire avec Si-C-O, pour former respectivement des composés ternaires et quaternaires. La silice réagit avec les impuretés du sodium liquide (en particulier l'oxyde de sodium Na_2O provenant de l'oxygène résiduel) pour former des composés du type $(Na_2O)_x$, $(SiO_2)_y$ plus stables thermodynamiquement que SiO_2 seul. Il a été mis en évidence la présence de cinq composés dans le système Na_2O – SiO_2 : N_2S, N_3S_2, NS, NS_2 et N_3S_8 (où N=Na_2O et S=SiO_2) [**69**]. D'autre part, le composite peut également réagir avec l'oxygène contenu dans le sodium. Sa teneur est en général très faible (quelques ppm) en fonctionnement normal, mais peut être de plusieurs centaines de ppm en conditions accidentelles. Les domaines d'oxydation active et passive peuvent également apparaître dans de telles conditions en fonction du potentiel d'oxygène du milieu. L'expression de la solubilité de l'oxygène [**70**] dans le sodium est donnée par la relation :

$$\log(wppm\ O)_{max} = 6{,}2571 - \frac{2444{,}5}{T} \tag{1.20}$$

dont découle directement la mesure d'activité :

$$\mu_{O_2}(J/mol) = 2\Delta G^{\circ}_{f,T}\langle Na_2O\rangle + 38{,}29T[\log(wppm\ O) - \log(wppm\ O)_{max}] \tag{1.21}$$

$$\mu_{O_2}(J/mol) = -740600 + 21{,}02T + 38{,}29T\log(wppm\ O) \tag{1.22}$$

où $\Delta G^{\circ}_{f,T}$ est l'enthalpie libre standard de formation à la température T.

Après immersion dans du sodium liquide statique à 815°C pendant 100h, Cook [**71**] a déterminé que le carbure de silicium avait un bon comportement en considérant la profondeur d'attaque, les variations de masse et de dimension. Kano [**72**] a comparé des céramiques frittées et fabriquées par CVD en les immergeant dans le sodium liquide, contenant moins de 1 ppm d'oxygène, entre 550 et 650°C pour des durées allant jusqu'à 4000 h. Le SiC CVD montre un léger gain de masse (0,02 mg/cm^2) à 550°C et une légère diminution (-0,05 mg/cm^2) à 650°C au bout de 1000 h de traitement thermique. A 650°C, au bout de ces 1000 h, aucune modification visuelle n'est apparue alors qu'après 4000 h, la couleur de l'échantillon, et donc sa composition, change sur environ 50 µm. Le SiC fritté ne montre pas de variation de masse à 550°C alors qu'à 650°C, sa masse diminue légèrement (-0,1 mg/cm^2 pour 1000 h et -0,5mg/cm^2 pour 2000 h) où une attaque au niveau des joints de grain est observée. En effet, ces derniers sont vitreux et constitués de SiO_2 qui peut donc former des oxydes ternaires du type SiO_2, Na_2O. D'autres essais sur de l'alumine frittée contenant de la silice montrent également une dégradation du fait de la présence de cet ajout de frittage.

Une dégradation à haute température du SiC et de Si_3N_4 exposés à $NaCO_3$ et Na_2SO_4 apparait du fait de la formation de l'oxyde ternaire Na_2SiO_3 [**73**] [**74**] [**75**] car SiC et Si_3N_4 présentent tous les deux une couche de passivation de SiO_2. Le sodium peut également provoquer la dévitrification de la couche protectrice de SiO_2 amorphe et ainsi entraîner son craquement et sa rupture [**76**]. Néanmoins, une étude interne au CEA [**77**], ayant pour objet l'étude de la compatibilité de céramiques avec le sodium, n'a montré ni déformation du SiC, ni pénétration de sodium dans l'échantillon après 170 h à 700°C.

Le carbone constituant l'interphase peut également réagir avec l'environnement SFR. Le sodium pénètre entre les feuillets du graphite pour former un composé de structure $C_{64}Na$ [**78**]. De fait, à 500°C dans le sodium, le graphite subit une dilatation pouvant conduire à sa désagrégation complète suite à des contraintes résiduelles trop importantes [**79**]. Cependant, les auteurs pensent qu'une réorientation des grains du graphite suite à la lubrification au niveau des joints de grain par le sodium liquide induit une diminution de la porosité du matériau. L'utilisation de modérateur en graphite dans le réacteur d'Hallam a conduit à la rupture de 7 éléments après contact avec le sodium [**80**]. Le carbone se dissout peu dans le sodium liquide (~ 0,5 ppm massique à 550°C) [**81**], majoritairement sous forme d'espèces diatomiques [**82**].

En somme, les joints de grains du SiC, constitué de SiO_2, en constituent le point faible vis-à-vis de l'interaction avec le sodium liquide car des oxydes ternaires du type Na_2O, $xSiO_2$ se peuvent se former. En ce qui concerne le graphite, ce dernier peut réagir avec Na pour former un composé de type $C_{64}Na$ qui entraîne une dilatation pouvant entraîner une dégradation de la tenue mécanique du graphite.

Au cours de cette étude bibliographique, un manque de mesures quantitatives sur les interactions entre le sodium liquide et le SiC est apparu. De plus, la littérature ne fait pas état de l'influence de la concentration en oxygène dans le sodium liquide sur le carbure de silicium alors que des événements incidentels ou accidentels peuvent augmenter fortement les concentrations en oxygène. Les composites SiC/SiC n'ont également fait l'objet d'aucune étude dans le sodium liquide pour l'instant. Afin d'approfondir ces études et de statuer sur la viabilité des composites SiC/SiC, des essais de compatibilité seront réalisés dans le sodium liquide à de faibles (quelques ppm) et d'importantes (1000 ppm) quantité d'oxygène afin de dissocier l'influence du sodium de celle de l'oxygène qu'il contient. Les épaisseurs d'interaction en surface du SiC après immersion dans $Na_{(l)}$ seront mesurées. Des composites SiC/SiC seront également étudiés afin d'observer si leur comportement est identique à celui du SiC monolithique. De plus, le comportement mécanique après immersion sera également testé afin d'étudier l'influence du sodium liquide et de l'oxygène sur les propriétés mécaniques.

IV. Interactions Liner – SiC

IV.1. Sélection du liner

Dans le cas du concept de gaine « sandwich », le choix d'un liner doit répondre à plusieurs critères. Etant donné que le concept de gaine SiC/SiC sandwich est destiné à une application pour les GFR, c'est-à-dire à un fonctionnement à haute température, le liner doit également avoir des propriétés acceptables à ces températures : le matériau doit être considéré comme réfractaire ou avoir des propriétés s'en rapprochant. Il doit également être ductile pour des questions de mise en forme. Les métaux constituent donc de bons candidats.

Enfin, le liner doit être le moins réactif possible avec le carbure de silicium à haute température. Les résultats de précédentes études ont été rassemblés sur la Figure 28 [**22**] afin de déterminer quels sont les métaux d'intérêt pour une telle application. Il apparait dans la littérature, que lors d'expériences de couples de diffusion à haute température, l'évolution de l'épaisseur de la zone de réaction suit une loi parabolique en fonction du temps. Cette loi met en évidence un processus

gouverné par la diffusion. Un coefficient, k_p, issu de la théorie de l'oxydation de Wagner et appelé constante parabolique de réaction, est déterminé et tracé en fonction de la température :

$$x^2 = k_p.t \qquad (1.23)$$

où x est l'épaisseur de la zone d'interaction et t le temps. La diffusion en volume des différentes espèces est caractérisée par une telle loi de comportement.

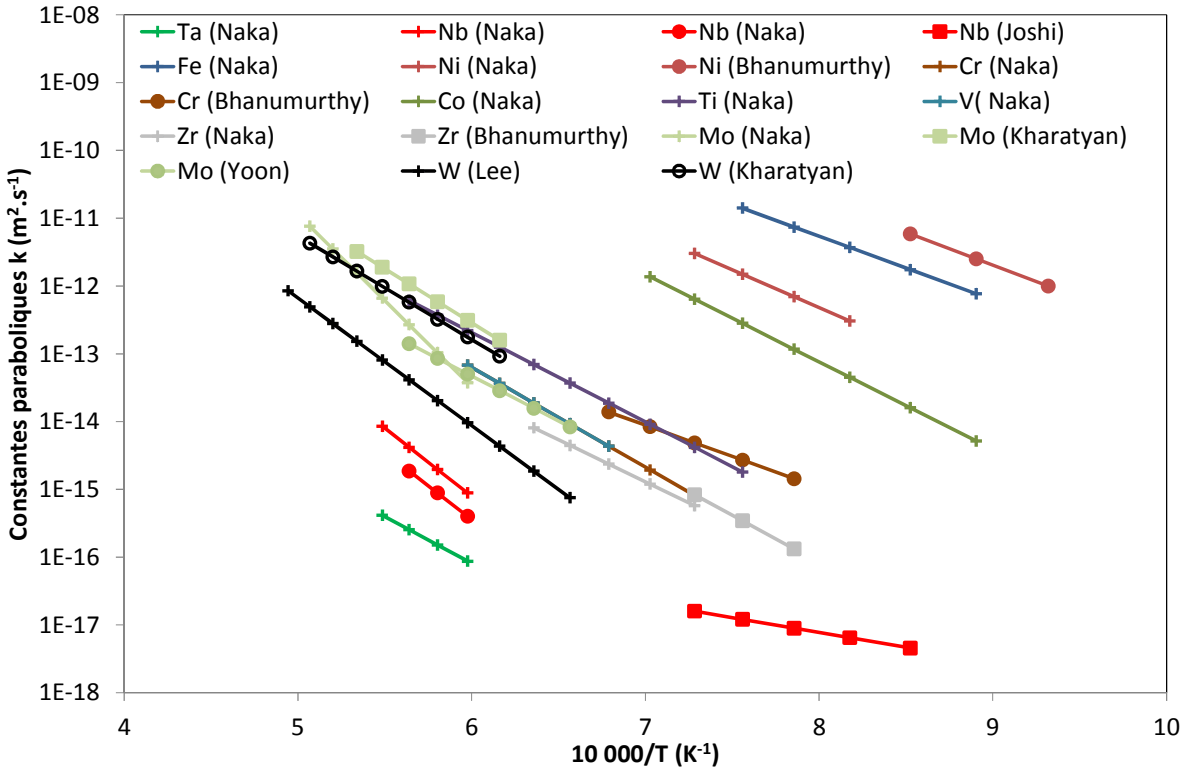


Figure 28 : Constantes paraboliques de réaction entre le SiC et certains métaux en fonction de la température [22].

Il apparait que les résultats présentent une dispersion importante. En effet, certaines études conduisent à des résultats variant d'un ordre de grandeur (W et Mo). Ceci est dû au fait que les auteurs travaillent la plupart du temps sur des couches, ce qui signifie que les temps de traitement thermique sont courts et les températures d'étude sont faibles. Ces premiers résultats montrent que les métaux les moins réactifs vis-à-vis du carbure de silicium sont le tantale et le niobium, éléments du groupe 5. L'avantage du niobium réside dans son abondance dans la croûte terrestre plus importante et donc de son coût plus avantageux que celui du tantale.

Ces résultats ne sont néanmoins que des résultats préliminaires et une étude plus approfondie est nécessaire afin d'étudier la viabilité de tels métaux pour une application dans des réacteurs à caloporteur gaz.

IV.2. Propriétés du tantale et du niobium

Les éléments Ta et Nb appartiennent au groupe 5 de la classification périodique, tout comme le vanadium, et ont donc des propriétés voisines. Ils possèdent une couche de valence avec 5 électrons. Le niobium constitue une exception à la règle de Klechkowski avec une configuration en

$5s^1$ $4d^4$ alors que le tantale suit cette règle et possède une configuration en $6s^2$ $5d^3$. Ce sont des métaux réfractaires avec des températures de fusion très élevées (respectivement 3287 et 2740 K pour Ta et Nb, ce qui en font les éléments possédant les 4ème et 6ème points de fusion les plus élevés). Ils sont de plus très résistants à la corrosion à température ambiante grâce à la présence de couches d'oxydes passivantes (Ta_2O_5 et Nb_2O_5, NbO_2 et NbO), excepté en présence de faibles activités de vapeur d'eau et en présence d'ions fluorures [**83**] [**84**]. Certaines propriétés physiques et mécaniques à température ambiante sont reportées dans le Tableau 5.

Elément	Tantale	Niobium
Numéro atomique	73	41
Masse atomique ($g.mol^{-1}$)	180,95	92,91
Structure cristalline	Cubique centré	Cubique centré
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	16,6	8,55
Point de fusion (K)	3287	2740
Point d'ébullition (K)	5731	5017
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	0,575	0,537
Contrainte à rupture (MPa)	280	125
Déformation à rupture (%)	50	25
Limite d'élasticité (MPa)	170	75
Module d'Young (GPa)	180	100
Module de cisaillement (GPa)	69	37,5
Coefficient de Poisson	0,35	0,38

Tableau 5 : Propriétés physiques et mécaniques à température ambiante de Ta et Nb [85].

Les sections de capture neutronique du tantale et du niobium ont été calculées par Reffo [**86**] sur le spectre rapide – intermédiaire. Le niobium possède une section de capture neutronique plus faible que le tantale pour toutes les énergies (Figure 29). En réalité, étant donné que Nb possède une densité environ deux fois plus faible que Ta, Nb possède une section efficace de capture d'autant plus faible.

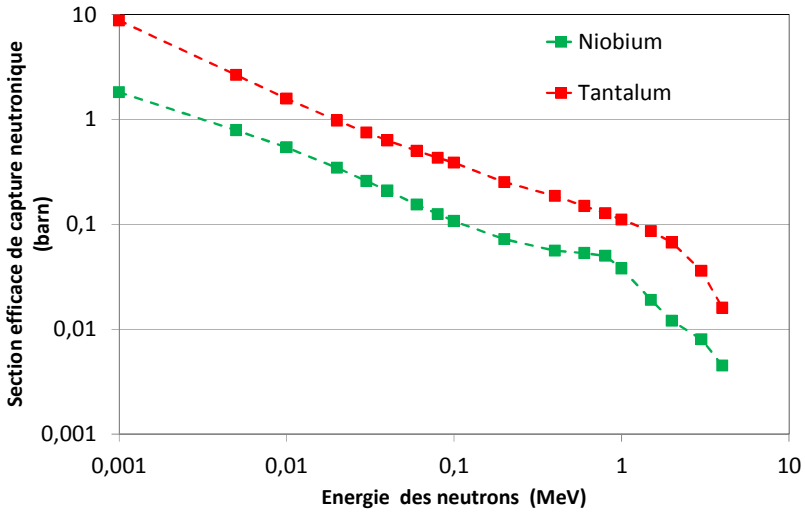


Figure 29 : Evolution de la section de capture neutronique en fonction de l'énergie [86].

Le tantale et le niobium ne résistent pas bien à l'oxydation sous air à haute température (supérieure à 500°C) et réagissent avec le dioxygène et le diazote. Sous air, la formation d'oxydes est prépondérante car plus rapide et les nitrures de Ta/Nb ne sont pas stables thermodynamiquement par rapport aux oxydes Ta_2O_5 et Nb_2O_5 [**87**]. Ces métaux sont mêmes déconseillés pour une application sous air au-delà de 250-300°C [**85**]. L'expansion volumique due à la transformation du métal (Ta et Nb) en oxyde est respectivement de 2,5 et de 2,7, ce qui induit des fortes contraintes d'origine mécanique dans le matériau et la formation d'oxydes non adhérents. En ce qui concerne le tantale, il brûle littéralement sous oxygène au-delà de 1000°C [**88**]. Ces métaux ne sont pas conseillés pour une application dans les réacteurs de type SFR (au cas où les résultats obtenus sur l'interaction avec SiC se révèleraient concluants). Ils ne réagissent pas pour des températures allant jusqu'à 1000°C si le sodium liquide est purifié de toutes traces d'oxygène [**89**]. Dans le cas contraire, le sodium forme avec les oxydes de Nb et Ta des oxydes ternaires, solubles dans le sodium liquide, contribuant ainsi à la corrosion des métaux. Des carbures, nitrures et hydrures de Nb et de Ta peuvent également se former en présence respectivement de carbone, d'azote et d'hydrogène dissous [**90**].

En somme, le tantale et le niobium semblent être des candidats de choix pour assurer l'étanchéité d'une gaine en SiC/SiC du fait de leur réactivité limitée avec le carbure de silicium comparativement aux autres métaux réfractaires. De plus, leur ductilité importante facilite leur mise en forme lors de la fabrication. Par contre, bien que présentant une très bonne résistance à l'oxydation à température ambiante, ces métaux s'oxydent très rapidement à haute température ($T \geq 500$°C) sous air et leurs oxydes de surface se dissolvent dans le sodium liquide. Leur utilisation nécessite donc un environnement très pur. C'est pourquoi, ils sont uniquement envisagés pour les GFR, dont le caloporteur (He) est de haute pureté (§ II.2.2). Du fait de leur section de capture neutronique importante, leurs épaisseurs devront être restreintes. La réactivité du SiC avec Ta et Nb sera ainsi évaluée méticuleusement via une synthèse bibliographique de la thermodynamique et de la cinétique de réaction des métaux avec le carbone, le silicium et le carbure de silicium.

IV.3. Interactions chimiques dans les systèmes Nb – Si – C et Ta – Si – C

IV.3.1. Thermodynamique

IV.3.1.1. Diagrammes de phase binaires

IV.3.1.1.1. Systèmes métal – carbone

Les éléments du groupe V (V, Nb, Ta) présentent des diagrammes de phase similaires avec le carbone. Le tantale et le niobium forment avec le carbone deux carbures principaux : MC_{1-x} et M_2C_{1-x} où M correspond au métal et x l'écart par rapport à la stœchiométrie en carbone. Les diagrammes de phase des systèmes Nb – C et Ta – C sont présentés respectivement en Figure 30 et Figure 31.

Smith et Frisk ont rassemblé les résultats d'anciennes études afin d'établir un diagramme de phase respectivement des systèmes Nb-C [**91**] et Ta-C [**92**]. La solubilité du carbone, notée c_s, dans la

structure cubique centrée des métaux augmente avec la température et est donnée par les relations [**93**] :

$$c_s(Nb) = 4190\exp(-17200/T) \quad (1.24)$$

$$c_s(Ta) = 6630\exp(-18200/T)\ pour\ T \in [1500 - 1850°C] \quad (1.25)$$

$$c_s(Ta) = 464\exp(-12700/T)\ pour\ T \in [1850 - 2300°C] \quad (1.26)$$

Elle est relativement limitée à basse température (0,077%at. de C à 310°C pour Nb) [**94**]. La phase Nb_2C existe sous différentes structures cristallographiques. A haute température (T < 3080°C), la structure γ-Nb_2C, phase hexagonale désordonnée, est la phase stable mais se transforme en β-Nb_2C, phase hexagonale ordonnée, en dessous de 2500°C. Une phase orthorhombique a été rapportée par d'autres auteurs [**95**] [**96**] [**97**] [**98**] et semble apparaître en dessous de 1230°C. Certains auteurs [**97**] attribuent son existence à la présence d'oxygène et d'azote qui stabilisent cette forme cristalline car en l'absence de ces impuretés [**99**], cette phase n'apparaît pas. Le domaine d'homogénéité en carbone s'étend de 28 à 33%at. à la température de l'eutectique (2335°C) [**100**] [**101**] [**102**]. Rudy [**103**] et Elliott [**100**] indiquent des domaines de composition de Nb_2C_{1-x} en dessous de 1200°C respectivement de 32 à 33%at. et de 31 à 33%at. de carbone. Des résultats analogues sont obtenus sur le composé Ta_2C sauf que la phase γ n'est pas détectée à haute température.

Les composés NbC_{1-x} et TaC_{1-x} ont une structure cubique à faces centrées de type NaCl avec une concentration en carbone allant jusqu'à 49,8%at. [**104**] [**105**]. Néanmoins, ces carbures peuvent devenir fortement sous-stœchiométriques grâce à une accumulation de défauts dans le réseau cristallin avec, au minimum, respectivement 40,5%at. de C ($NbC_{0,681}$) à 2600°C [**106**] et 36,5%at. de C ($TaC_{0,575}$) à 3330°C [**105**]. L'existence du composé Nb_4C_{3-x} a été reportée par Brauer [**106**] et Crane [**107**], par analogie avec le système V-C [**108**] et d'après leurs résultats obtenus en diffraction des rayons X, ce composé semblerait avoir une stœchiométrie proche de Nb_3C_2. Cette phase est aussi connue sous le nom de phase ζ et apparaît sur le diagramme de phase de Ta – C. A basse température, les atomes de carbone dans NbC_{1-x} forment des arrangements à longues distances [**109**] [**110**] [**111**] [**112**] autour de la composition Nb_6C_5.

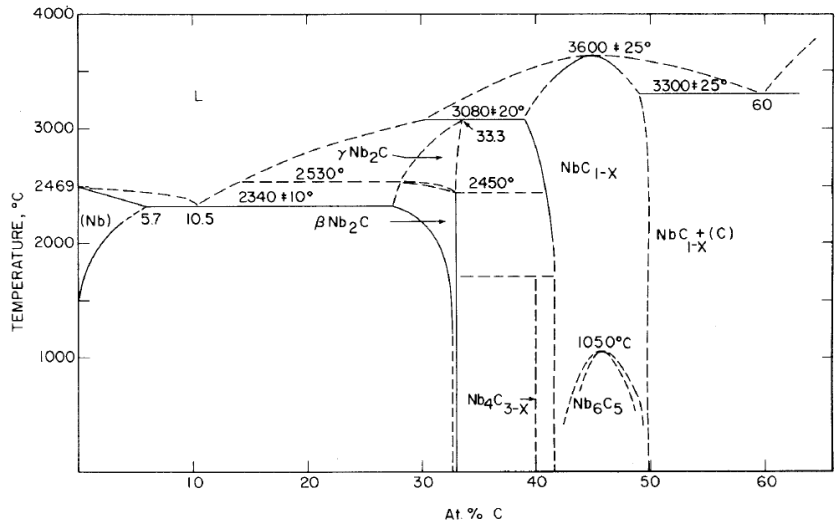


Figure 30 : Diagramme de phase du système Nb – C [**91**]**.**

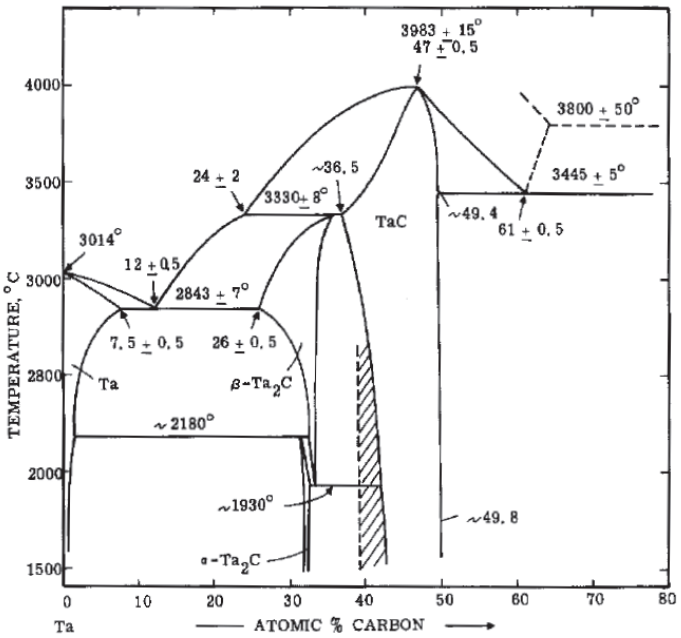


Figure 31 : Diagramme de phase du système Ta – C [**105**]**.**

IV.3.1.1.2. Système métal – silicium

Le diagramme de phase du système Nb – Si est présenté sur la Figure 32. La limite de solubilité du silicium dans le niobium est au maximum de 3,5%at. à 1915°C alors que, la solubilité de Nb dans Si est négligeable. Deux composés existent : Nb_5Si_3 et $NbSi_2$. Nb_5Si_3 présente deux polymorphes (α et β) et peut solubiliser du silicium (jusqu'à $Nb_5Si_{3,4}$). Cette solubilité entraîne une stabilisation de la phase β jusqu'à 1645°C (pour $Nb_5Si_{3,26}$) alors qu'elle se transforme en α à une température de 1935°C (pour Nb_5Si_3). La phase $NbSi_2$ a quant à elle une composition stœchiométrique et forme un eutectique avec le silicium. Le composé Nb_3Si n'est stable qu'à haute température (1765 – 1975°C). La présence d'une phase hexagonale (γ-Nb_5Si_3), stable à haute température, a également été rapportée.

Par ailleurs, plusieurs phases métastables peuvent être observées dans ce système : Nb_4Si (stabilisée par les impuretés interstitielles (ex : C) et déstabilisée par les impuretés substitionelles (ex : Fe) [**113**]), Nb_7Si [**114**], Nb_3Si.m [**115**], Nb_3Si.m' [**116**] , Nb_3Si.m'' [**117**], Nb_3Si I [**118**] et γ-Nb_5Si_3 [**119**] [**113**].

Le diagramme de phase du système Ta – Si est présenté sur la Figure 33 [**120**]. Quatre composés stables existent : Ta_3Si, Ta_2Si, Ta_5Si_3 et $TaSi_2$. Les expériences ayant été faites à haute température, une décomposition eutectoïde de Ta_3Si n'est pas à exclure (analogie avec le système Nb – Si). De même, le Ta_5Si_3 existe sous deux formes : α à basse température et β à plus haute température. Par contre, il n'y a pas d'indications sur la solubilité de Si dans ce composé et donc les produits formés sont considérés comme stœchiométriques. Ta_5Si_3 de structure hexagonale et $Ta_{4,5}Si$ constituent les phases métastables observées dans ce système [**121**] [**122**].

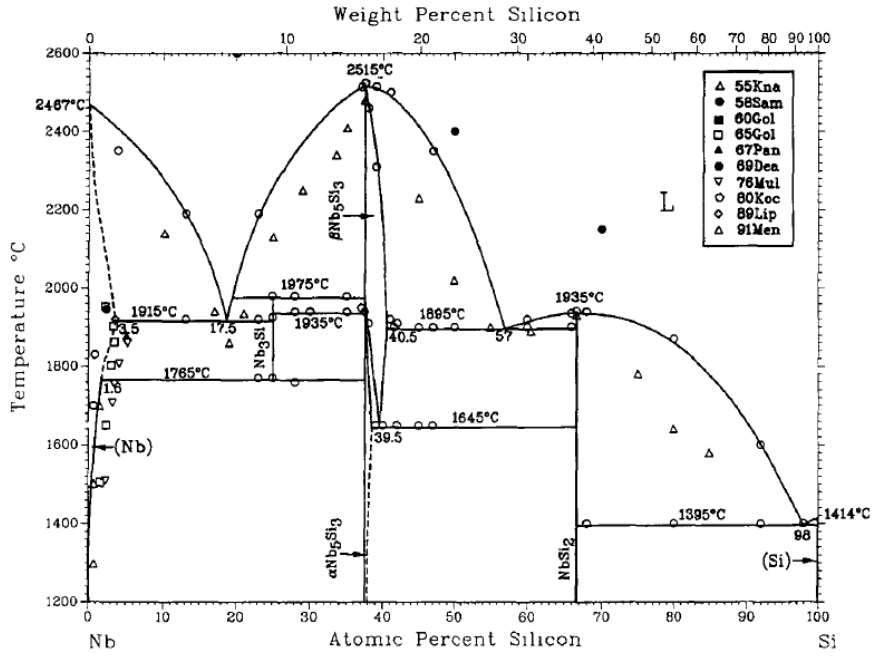


Figure 32 : Diagramme de phase du système Nb – Si [123].

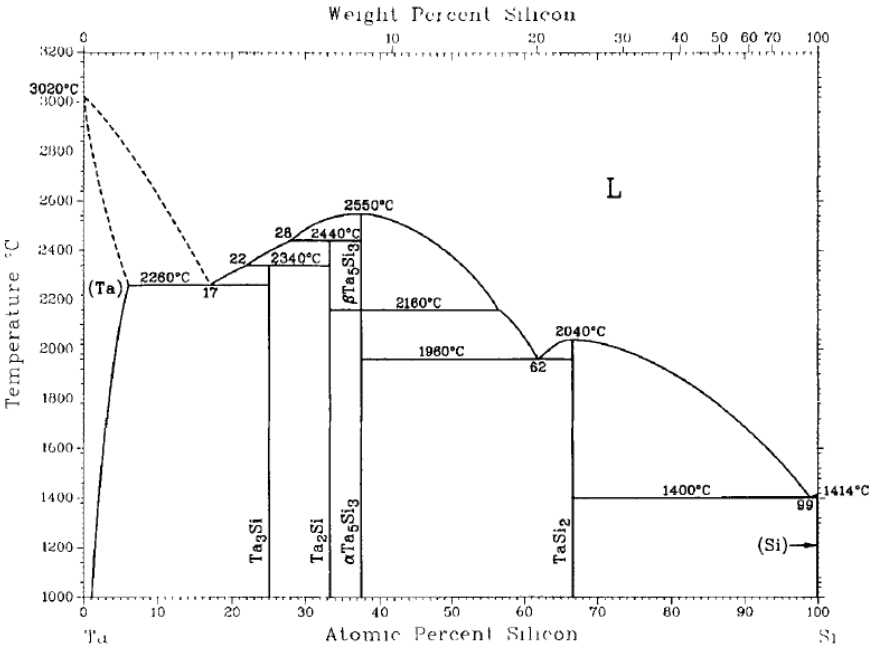


Figure 33 : Diagramme de phase du système Ta – Si [120].

IV.3.1.2. Systèmes ternaires

IV.3.1.2.1. Nb – Si – C

Brewer [**124**] est le premier à avoir étudié le diagramme ternaire Nb – Si – C à une température de 2100 K sur des mélanges de poudres de SiC et de Nb. Les phases $NbSi_{0,55}$ et Nb_5Si_3 ont été obtenues sans que la présence d'une phase liquide soit observée, i.e. les eutectiques/péritectiques entre $Nb/NbSi_{0,55}$ et $NbSi_{0,55}/Nb_5Si_3$. Le composé $NbSi_{0,55}$ n'a toutefois pas été isolé dans des études

ultérieures et n'apparait pas dans le diagramme de phase Nb-Si (Figure 32). Après ajout de carbone dans le système Nb-Si, une phase hexagonale similaire à Ta_2C est détectée correspondant à Nb_2C. Cependant, aucune phase ternaire n'apparait dans ces expériences. Burykina [**125**] et Rahaman [**126**] obtiennent des résultats similaires où seuls des carbures et siliciures sont détectés. A plus haute température (au-delà de 1800°C), Burykina a détecté uniquement la présence de NbC.

Brukl [**127**] a quant à lui isolé le composé ternaire $Nb_{11}Si_{8,1}C_2$ après un traitement thermique à 1300°C déjà reporté dans la littérature [**119**] [**128**]. Ce composé est en équilibre avec Nb_5Si_3, $NbSi_2$ et NbC_{1-x}.

D'autres auteurs [**129**] indiquent que le composé de structure hexagonale γ-Nb_5Si_3 est stabilisé par des impuretés interstitielles telles que le carbone. Néanmoins, la structure d'un tel composé ternaire n'est pas encore suffisamment connue ; en effet, des auteurs rapportent l'existence de Nb_5Si_4C [**130**] [**131**] (de composition proche de celle de Brukl) et d'autres celle de $Nb_5Si_3C_x$, en accord avec une structure hexagonale stabilisée par le carbone [**132**] [**133**] [**134**]. Les études sur les couches minces aboutissent à d'autres compositions pour cette phase ternaire car des phases métastables peuvent apparaître dans de telles conditions. Par exemple, le composé $Nb_{64}C_{20}Si_{16}$ a été mis en évidence par spectrométrie Auger [**135**].

La réaction entre NbC et Si produit les phases $NbSi_2$ et SiC. Aucun composé ternaire n'a été mis en évidence dans ces études [**136**] [**137**] [**138**]. L'existence d'une phase MAX similaire à Ti_3SiC_2, Nb_3SiC_2 a été prédite par le calcul mais n'a jamais été mise en évidence [**139**].

Le diagramme de phase retenu actuellement par l'ASM à 1300°C est celui de Yaney et Brukl et présente donc le composé Nb_5Si_4C (T) (Figure 34). Le composé T est donc en équilibre avec deux siliciures de niobium, Nb_5Si_3 et $NbSi_2$, et un carbure de niobium, NbC_{1-x}. Il est également important de noter que le SiC n'est donc pas en équilibre avec Nb et donc, d'un point de vue thermodynamique, une réaction entres les deux phases peut être attendue.

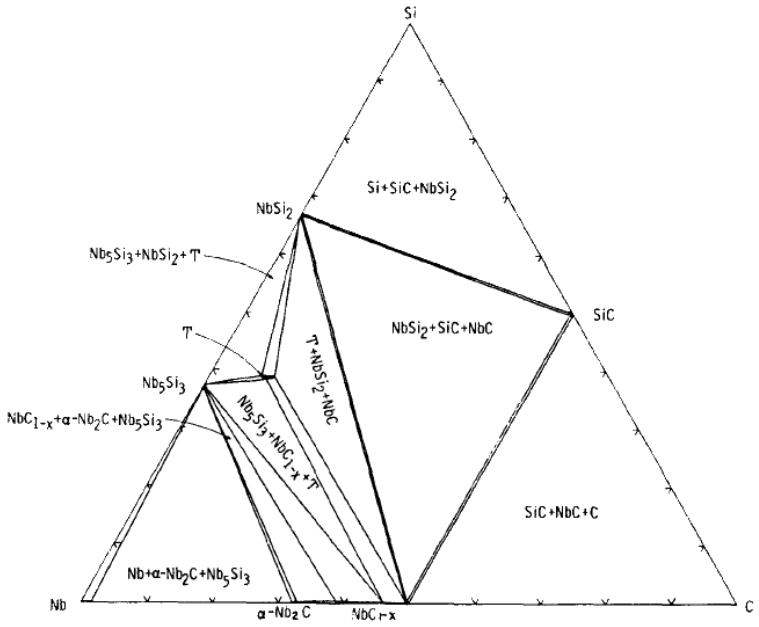


Figure 34 : Diagramme de phase du système Nb – Si – C à 1300°C [130].

L'ensemble des résultats de la littérature sont résumées dans le Tableau 5. Il apparait que la composition du système varie fortement en fonction de la température du traitement thermique et que les résultats sont très contrastés. Les résultats obtenus par Naka montrent qu'en fonction de la qualité du SiC fritté (contenant du Si libre, du B et du C ou de l'Al_2O_3), la composition de la zone de réaction varie fortement. L'objectif de cette étude sera ainsi de clarifier la composition du système entre 1050 et 1500°C pour des longues durées.

T (°C)	Temps	Système initial	Phase formées	Atm.	Ref
1827	15 à 60 min	SiC/Nb (poudres)	Nb_5Si_3, $NbSi_{0,55}$	Argon	Brewer [**124**]
1200 à 1800	--	SiC/Nb (poudre SiC compactée sur métal dense)	NbC, $NbSi_2$	Vide	Burykina [**125**]
≥ 1800	2 h		NbC		
1300	--	SiC/Nb (poudres)	$Nb_{11}Si_{8,1}C_2$, $NbSi_2$, Nb_5Si_3 NbC_{1-x} Nb_2C	Vide	Brukl [**127**]
1100	4 h	SiC (substrat)/Nb (1 à 2µm)	Nb_5Si_4C, Nb_5Si_3, Nb_2C	Vide	Yaney [**130**]
1200	6 à 48 h	SiC/Nb (plaques)	NbC_x, $NbSi_yC_z$	Vide	Chou [**131**]
1000 à 1200	4 h	SiC/Nb (1 µm)	NbC, Nb_5Si_4C, Nb_5Si_3, Nb_2C		
1100 à 1500	30 min à 6 h	Si+SiC/Nb (plaques)	Nb_5Si_3 (1200°C) Nb_5Si_3, $NbSi_2$ (1400°C)	Vide	Naka [**140**]
1100	2 à 8 h	SiC/Nb (1 µm)	NbC, Nb_2C, T(64%at.Nb – 20%at.C – 16%at. Si),NbC	Vide	Joshi [**135**]
1200			NbC_x, T, NbC_y		
1100 à 1500	30 min à 6 h	SiC(B,C)/Nb	Nb_5Si_3, $NbSi_2$	Vide	Naka [**141**]
845 à 1500	30 min à 30 h	$SiC(Al_2O_3)$/Nb (12,7µm et 25 µm)	NbC, Nb_5Si_3C, Nb_5Si_3, Nb_2C	Vide	Naka [**133**]
1500	--	$Si(Al_2O_3)$/Nb (12,7 µm)	NbC, Nb_5Si_3C, Nb_5Si_3, Nb_2C	Vide	Naka [**142**]
1500	10 h	$SiC(Al_2O_3)$/Nb (plaques)	NbC, $Nb_5Si_3C_x$, NbC, Nb_2C	--	Naka [**143**]
1000 à 1200	150 h	SiC (fibres ou particules)/Nb (matrice)	NbC, $Nb_5Si_3C_x$, Nb_5Si_3, Nb_2C	Vide	Colin [**132**]
1300	8 à 100 h	NbC(fritté)/Si (pur)	SiC, $NbSi_2$	Vide	Kao [**136**]
1425	--	SiC (nanoparticules)/Nb (poudre)	Nb_2C, Nb_5Si_3	Vide	Rahaman [**126**]

Tableau 6 : Composition de la zone de réaction en fonction des conditions de traitement thermique et de la composition du système.

IV.3.1.2.2. Ta – Si – C

Brewer [**124**] a également étudié le système Ta – Si – C. Il en ressort qu'après des traitements thermiques à 2100 K d'une durée variant entre 15 et 60 min, des phases siliciures sont détectées ($Ta_{4,5}Si$, correspondant à la phase rapportée par Nowotny [**122**] mais qui n'a plus été détectée dans les études ultérieures, et les composés Ta_2Si et Ta_5Si_3) en équilibre avec un composé ternaire de structure hexagonale de type Mn_5Si_3 : $Ta_{4,8}Si_3C_{0,5}$. Par analogie avec les résultats obtenus sur les

siliciures de niobium, la phase métastable γ-Ta_5Si_3 se formant à haute température pourrait être stabilisée par le carbone (interstitiel) et ainsi former ce composé ternaire. L'analyse par DRX ne montre pas de variations des paramètres de maille et implique que le composé $Ta_{4,8}Si_3C_{0,5}$ aurait une stœchiométrie définie. Schuster [**134**] rapporte le même diagramme de phase à 1000°C que Brewer à 1823°C et les mêmes conodes. Le composé ternaire, noté $Ta_5Si_3C_{1-x}$ est en équilibre avec TaC, Ta_2C, Ta_2Si, Ta_5Si_3 et $TaSi_2$. SiC n'est qu'en équilibre avec TaC et $TaSi_2$; Ta_2C avec Ta_3Si, Ta_2Si et TaC. Ces résultats sont reportés sur l'isotherme à 1000°C (analogue à celle à 1823°C) en Figure 35. Entre 1400 et 1500°C, Burykina [**125**] n'a retrouvé qu'une phase carbure (TaC) et des siliciures de tantale (Ta_5Si_3 et $TaSi_2$). Au-delà de 1600°C, TaC est la seule phase détectée.

L'interaction Ta – SiC a été principalement étudiée sur des couches minces pour des applications dans le domaine de l'électronique. Les épaisseurs de tantale déposées sur les substrats de carbure de silicium et les phases détectées sont exportées dans le Tableau 7. Il apparaît chez certains auteurs que même à basse température (400°C), des carbures de tantale se forment alors que d'autres n'observent pas de réactivité en dessous de 800°C. A plus haute température, le silicium diffuse dans le métal pour former un composé ternaire de type $Ta_5Si_3C_x$, voire des siliciures de tantale. A plus haute température et aux plus longues durées, les couches minces ont complètement réagi et il se forme du TaC ainsi que du $TaSi_2$. Olowolafe [**144**] a montré qu'en faisant des couples SiC/Si(50 nm)/Ta(150 nm), le carbone diffusait tout de même à travers la couche de silicium pour former des carbures de tantale à 800°C. Enfin, des têtes d'impression en Ta – Si – C amorphes ne montrent pas de recristallisation entre 400 et 800°C mais la formation de TaC à 1000°C [**145**].

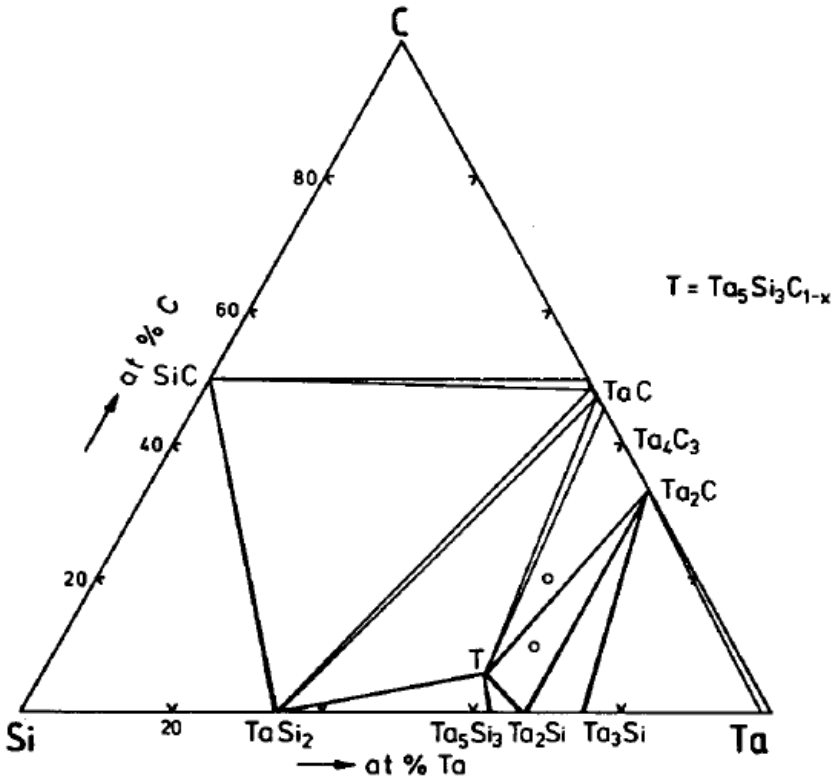


Figure 35 : Isotherme à 1000°C du système Ta – Si – C [134] .

Température (°C)	Durée (h)	Epaisseur du film de Ta (nm)	Phase détectée	Référence
400	0,5	30	Ta + TaC_x	Geib et al. [**146**]
650	0,5	100	Ta	Cao et al. [**147**]
	?	150	TaC/Si/SiC	Olowolafe et al. [**144**]
800	0,5	100	Ta + Ta_2C	Cao et al. [**147**]
		30	Ta + TaC_x + $TaSi_x$	Geib et al. [**146**]
900	1	320	Ta + Ta_2C + $Ta_5Si_3C_x$	Chen et al. [**148**]
950	0,5	100	Ta + Ta_2C + $Ta_5Si_3C_x$	Cao et al. [**147**]
1000	1	320	TaC + $Ta_5Si_3C_x$ + α-Ta_5Si_3 + Ta_2C	Chen et al. [**148**]
1100	4	1000	TaC_x + TaC_xSi_y	Joshi et al. [**135**]
	0,5	320	TaC + $Ta_5Si_3C_x$	Chen et al. [**148**]
1200	4	1000	TaC_xSi_y	Joshi et al. [**135**]
	1	320	TaC + $TaSi_2$	Chen et al. [**148**]
1500	2	7500	SiC/$Ta_5Si_3C_x$/Ta_2C/Ta	Feng et al. [**149**]
	30	7500	SiC + $TaSi_2$ + TaC	Feng et al. [**149**]

Tableau 7 : Données sur les phases formées dans la zone de réaction entre SiC et Ta en fonction de la température, de la durée et de l'épaisseur de la couche mince.

IV.3.2. Cinétique

IV.3.2.1. Nb – C

L'interaction entre le niobium et le carbone a principalement été étudiée sur des plaques de matériaux denses à haute température (1650 – 2650 K), seule une étude se limite à l'interaction à plus basse température (1030 – 1900 K) sur des couches minces [**150**] [**151**]. Dans l'ensemble de ces études, le chemin de diffusion a été déterminé comme étant le suivant : C / NbC_{1-x} / Nb_2C / Nb. Des expériences avec marqueurs ont montré que le carbone était la seule espèce diffusante. Le coefficient d'interdiffusion $\widetilde{D}$ dans une phase i est relié aux coefficients d'autodiffusion par la relation :

$$\widetilde{D} = X_A^i D_B^i + X_B^i D_A^i \qquad (1.27)$$

où X_A^i, X_B^i et D_A^i, D_B^i correspondent respectivement aux fractions molaires et aux coefficients d'autodiffusion des espèces A et B. Le coefficient d'interdiffusion $\widetilde{D}$ (correspondant dans ce cas au coefficient de diffusion du carbone) diminue de manière exponentielle lorsque la concentration en carbone (x) dans NbC_{1-x} augmente, les atomes de carbone occupant certains des sites octaédriques du réseau cubique à faces centrés (Nb). Deux mécanismes de diffusion apparaissent dans ce système en fonction de la concentration en carbone [**152**] :

- Aux faibles concentrations en C : le carbone diffuse directement vers le site adjacent vacant via les défauts du sous-réseau de Nb.
- Aux plus hautes concentrations en C : un mécanisme est proposé au cours duquel un atome de carbone diffuse vers un site vacant dans la direction <110> en deux étapes : un saut court selon la direction <111> sur un site tétraédrique non occupé du sous-réseau du Nb puis par un saut <111> vers un site vacant du sous-réseau de C. Plus les concentrations en carbone augmentent, plus les orbitales d du niobium interfèrent et limitent la diffusion.

L'interface entre la couche de Nb_2C et de Nb est irrégulière à basse température (1400°C) mais devient plane à plus haute température. Ceci plaide en faveur d'une diffusion aux joints de grains aux plus basses températures. Les coefficients d'interdiffusion pour les phases NbC et Nb_2C sont tracés sur la Figure 36. Les résultats de Gel'd et de Brizes [**153**] sous-estiment ceux obtenus par Resnick [**154**], Woodford [**155**] et Barzilai [**150**] car les auteurs ont travaillé avec du graphite poreux. Néanmoins, les énergies d'activation de Barzilai sont également plus faibles car l'étude a été réalisée sur des couches minces de niobium. Quels que soient les modes de dépôts, les couches minces présentent des défauts inhérents augmentant la diffusion du carbone dans le métal et diminuant par conséquent les énergies d'activation.

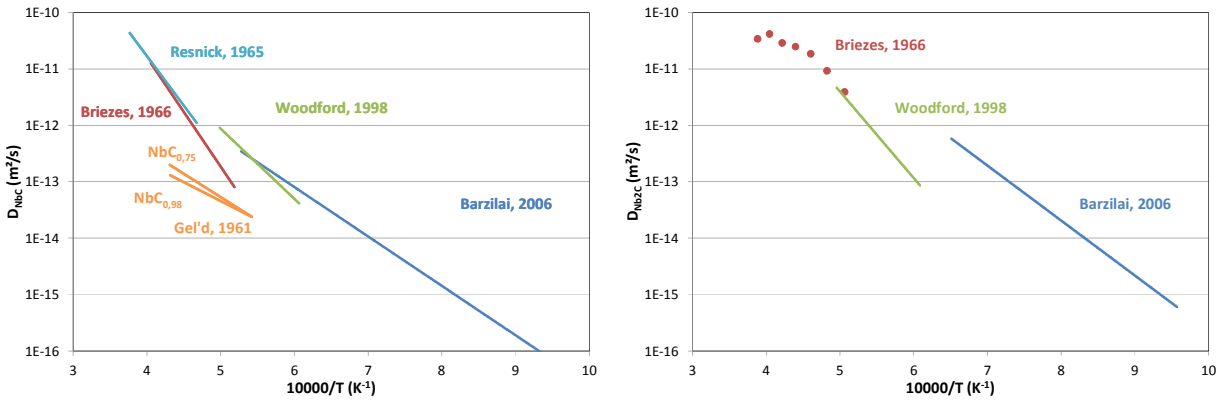


Figure 36 : Coefficients d'interdiffusion pour les phases NbC et Nb_2C.

IV.3.2.2. Nb – Si

Les siliciures de métaux de transitions sont étudiés pour leur application en tant que couches minces dans les circuits électroniques du fait de leur forte conductivité électrique et de leur habilité à former de bons contacts vis-à-vis du silicium. De plus, leur résistance à l'oxydation et leurs bonnes propriétés mécaniques en font des candidats de choix pour des applications à haute température. Pour l'instant, seules deux études se sont focalisées sur l'interaction Nb/Si à haute température, dans un domaine où la diffusion est dominée par la diffusion volumique. Milanese [**156**] a effectué des traitements thermiques sous vide entre 1200°C et 1350°C (jusqu'à 24 h) sur des couples de diffusion de Nb/Si mais également sur des couples Nb/$NbSi_2$. La diffusion volumique étant prédominante à de telles températures, une évolution parabolique de l'épaisseur de la zone de réaction en fonction du temps est observée. Les coefficients paraboliques du premier ordre peuvent ainsi être déterminés d'après la relation :

$$\Delta x_i^2 = 2k_i^I t \qquad (1.28)$$

où Δx_i est l'épaisseur de la couche i à l'instant t et k_i^I la constante de croissance parabolique du premier ordre pour la couche i [**157**] [**158**]. Néanmoins, le coefficient de diffusion intégré ($D_{int,i}$) [**157**], qui correspond à l'intégrale du coefficient d'interdiffusion ($\widetilde{D}$) sur l'ensemble du domaine de composition de la phase i, ne peut être déterminé à partir de ces résultats. Il faut déterminer les coefficients paraboliques du second ordre, déterminés pour une interaction entre des phases adjacentes, i.e. dans ce cas, pour Nb_5Si_3, le couple Nb/$NbSi_2$ et pour $NbSi_2$, le couple Nb_5Si_3/Si, par la relation suivante :

$$\Delta x_i^2 = 2k_i^{II} t \qquad (1.29)$$

où k_i^{II} est la constante parabolique du second ordre de la couche i.

Les résultats de ces couples de diffusion montrent la formation de deux couches denses et uniformes de Nb_5Si_3 et de $NbSi_2$ (Figure 37). Cette dernière est constituée de grains allongés d'une longueur de 30 µm et croît beaucoup plus vite que celle de Nb_5Si_3 (un ordre de grandeur). Au voisinage de l'interface $Nb_5Si_3/NbSi_2$, des précipités identifiés comme étant du Nb_5Si_3 par WDS sont présents.

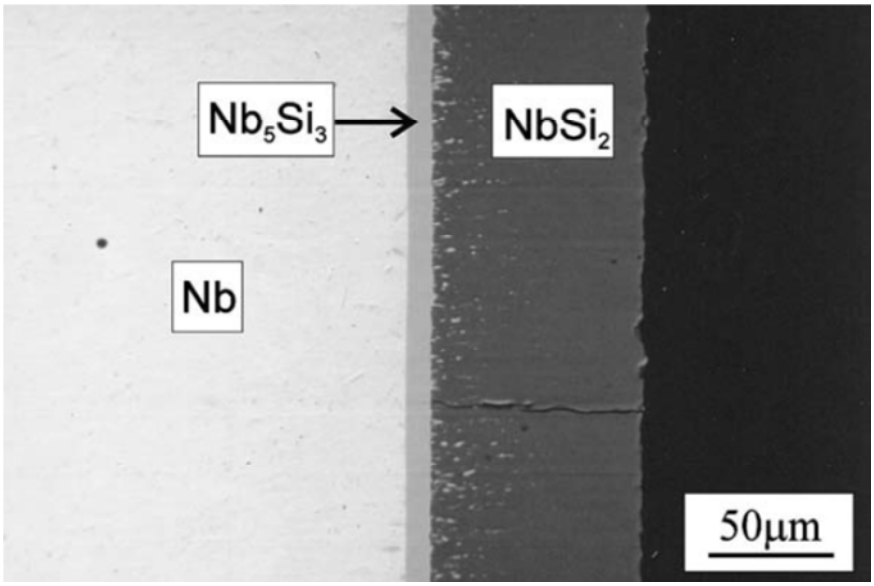


Figure 37 : Microstructure SEM-BS du couple de diffusion Nb-Si (T=1350°C ; t = 16 h) [156].

L'étude du couple $Nb/NbSi_2$ est intéressante pour déterminer les coefficients d'interdiffusion mais également les espèces diffusantes (Figure 38). D_{int} est lié aux coefficients d'autodiffusion de Si (D_{Si}) et de Nb (D_{Nb}) dans une phase i par [**158**] :

$$D_{int,i} = \frac{\nu_i}{(1+\nu_i)^2}\left[\frac{\nu_i(\nu_{i-1}-\nu_{i+1})}{(\nu_{i-1}-\nu_i)(\nu_i-\nu_{i+1})}\frac{\left|\Delta G_i^0\right|}{RT}\right]\times\left(\frac{D_{Nb,i}}{\nu_i}+D_{Si,i}\right) \qquad (1.30)$$

où ΔG_i^0 est l'énergie de Gibbs de formation d'une mole de $Nb_{vi}Si$ à partir des phases adjacentes. Malheureusement, les incertitudes sur les enthalpies libres de formation des siliciures de niobium ne permettent pas de remonter aux coefficients d'autodiffusion. La réaction entre Nb et $NbSi_2$ à haute température montre la formation de Nb_5Si_3 avec la présence de pores traduisant l'effet Kirkendall, dus à la différence de mobilité des espèces Nb et Si dans Nb_5Si_3. Il a ainsi été déterminé que Si diffusait plus vite que Nb (7,5 et 3,4 fois plus rapidement respectivement à 1250°C et 1350°C).

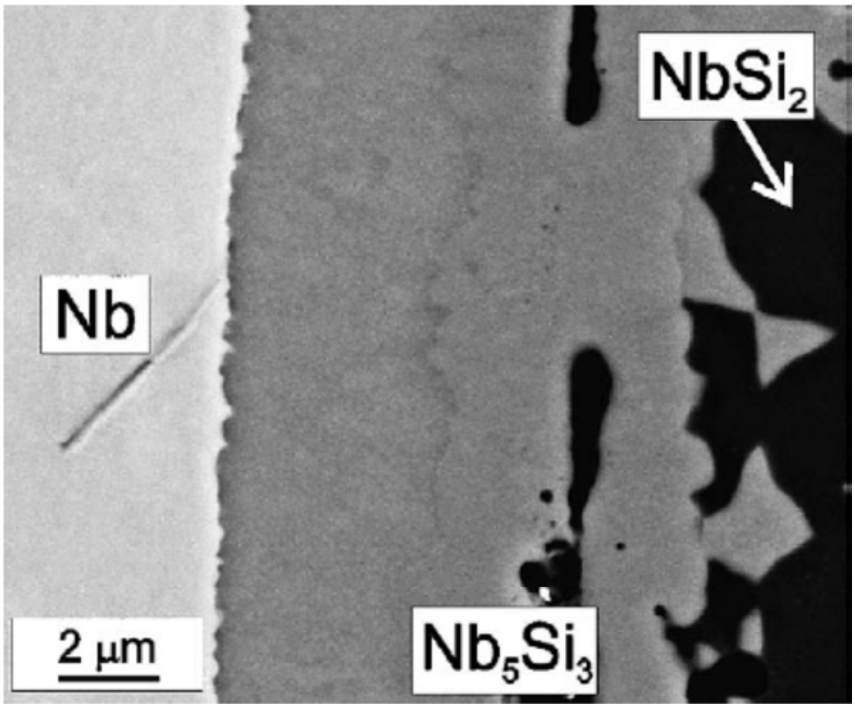


Figure 38 : Grossissement de la zone d'interaction entre Nb et $NbSi_2$ après attaque chimique (T=1250°C ; t=8h) [156].

Les travaux de Prasad [**159**] [**160**] se sont focalisés sur les mécanismes mis en jeu lors de l'interaction Nb/Si. Après une attaque chimique sur des sections polies, il en est ressorti une différence de morphologie dans la phase $NbSi_2$, mettant en évidence les diffusivités relatives des espèces Si et Nb dans cette phase [**161**] [**162**] [**163**]. Il en ressort que : $\frac{D_{Si}^*}{D_{Nb}^*} = 4{,}8 \pm 1{,}4$ dans la phase $NbSi_2$. Les auteurs ont également réalisé des couples de diffusion $Nb/NbSi_2$ pour observer le rapport de diffusivité dans la phase Nb_5Si_3 et obtiennent une valeur bien plus importante de $\frac{D_{Si}^*}{D_{Nb}^*} = 31 \pm 15$. Ces rapports ne sont pas affectés par la température alors que Milanese observait une dépendance.

Ukegawa et al. [**164**] se sont limités à étudier l'interaction entre du Nb et du $NbSi_2$ élaboré par Spark Plasma Sintering (SPS). Ces auteurs n'observent pas de pores dans la couche d'interaction. Ils obtiennent également la formation de Nb_5Si_3. Des expériences avec marqueurs montrent que Si est la seule espèce diffusante de $NbSi_2$ à Nb.

A partir des résultats des épaisseurs d'interaction en fonction de la température, les coefficients paraboliques du premier ordre ont pu être tracés en fonction de l'inverse de la température ainsi que les coefficients d'interdiffusion (Figure 39). Sur le système Nb/Si, Prasad observe que l'épaisseur de Nb_5Si_3 formée est plus faible que celle de Milanese alors celle de $NbSi_2$ est plus importante. En ce qui concerne les coefficients d'interdiffusion, les résultats de Prasad et Milanese sont en accord pour la phase Nb_5Si_3, aussi bien dans le système Nb/Si que $Nb/NbSi_2$. Pour la phase $NbSi_2$, Prasad obtient un coefficient d'interdiffusion plus élevé. Les résultats d'Ukegawa, par contre, surestiment fortement les coefficients de diffusion par rapport aux deux autres études (facteur 5).

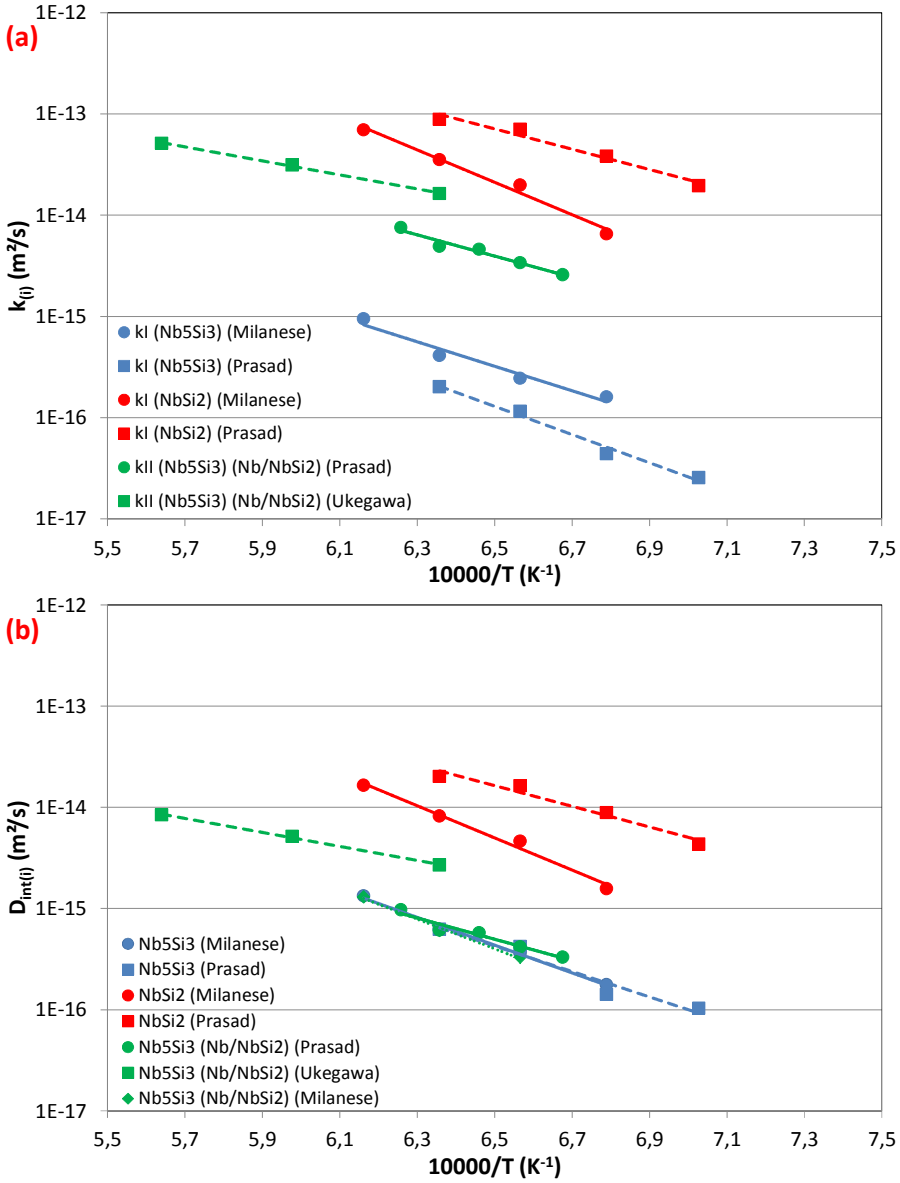


Figure 39 : Constantes de réaction paraboliques (a) et coefficients d'interdiffusion (b) dans le système Nb – Si.

IV.3.2.3. Nb – Si – C

Naka [**140**] est le premier à avoir réalisé une étude sur la cinétique d'interaction entre le SiC et le Nb en utilisant du SiC contenant d'importantes quantités de Si libre (13%at.). La formation de Nb_5Si_3 dans la zone d'interaction est observée à 1200°C alors qu'à 1400°C, le chemin de diffusion est le suivant : $Nb/Nb_5Si_3/NbSi_2/Si + SiC$. Afin de ne pas être perturbé par la concentration en Si, les mêmes essais ont été réalisés sur du SiC fritté de pureté plus importante [**165**], contenant quelques pourcents de bore et de carbone. Dans ce cas, Nb_5Si_3 est la seule phase observée dans la zone d'interaction mais la réactivité est plus faible que pour le SiC contenant du silicium. Une étude sur des couches minces de Nb (de 12,7 et 25 µm d'épaisseur) [**133**] avec du SiC fritté contenant quelques pourcents d'alumine montre l'apparition de phases carbures et du composé ternaire Nb_5Si_3C. L'évolution de la zone d'interaction est la suivante (Figure 40) :

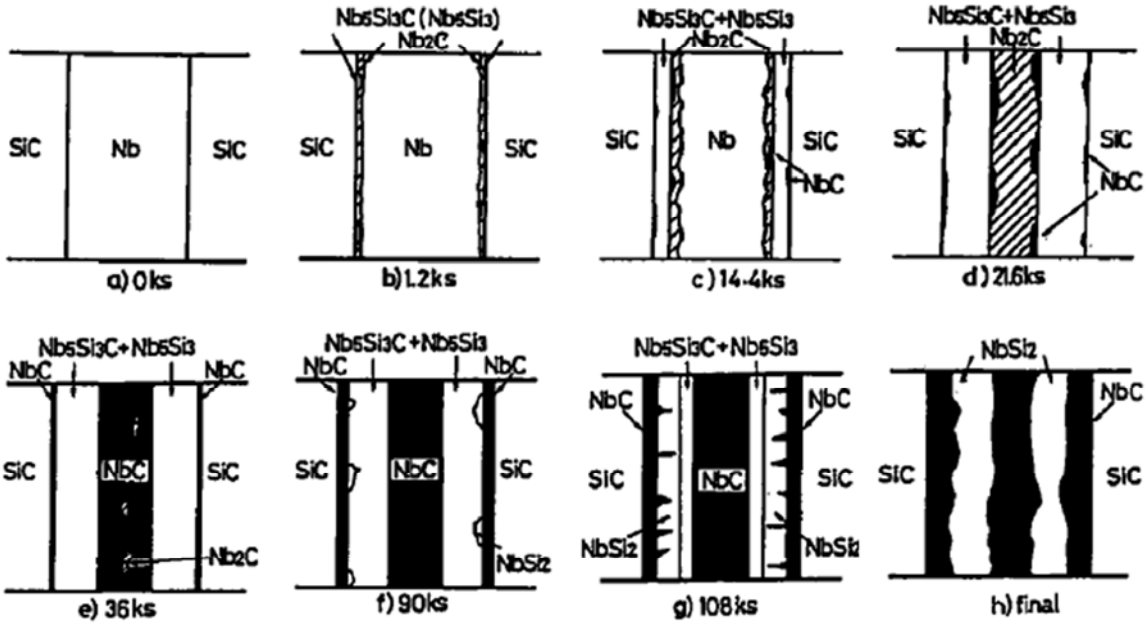


Figure 40 : Evolution de la zone d'interaction du couple SiC/Nb/SiC à une température de 1790 K en fonction du temps [142].

Ces auteurs déterminent le chemin de diffusion suivant : SiC / NbC / $Nb_5Si_3C_x$ / Nb_5Si_3 / NbC + Nb_2C / Nb_2C / Nb. Le même agencement de phase a été trouvé par Colin [**132**].

Certains auteurs ont étudié la réactivité d'une couche mince de niobium (1-2 µm) vis-à-vis d'un substrat en carbure de silicium [**130**] [**135**]. A 1100°C pendant 4 h, le composé $Nb_{64}C_{20}Si_{16}$, différent de celui reporté dans les précédentes études est détecté par spectrométrie Auger. Le composé ternaire est noté $NbSi_yC_x$. Le chemin de diffusion à T=1200°C est le suivant : SiC / NbC / NbC_xSi_y / NbC / Nb_2C / Nb. La phase NbC entre Nb_2C et NbC_xSi_y n'est pas détectée mais sa présence est obligatoire d'un point de vue thermodynamique. En effet, NbC_xSi_y n'est pas en équilibre avec Nb_2C (Figure 34). D'après cette figure, une couche de Nb_5Si_3 ou de NbC doit nécessairement apparaître entre les deux composés. Etant donné qu'un enrichissement en silicium n'est pas observé, le carbure NbC a donc été choisi dans le chemin de diffusion. Les auteurs supposent que la phase NbC_xSi_y se forme après Nb_2C dans la plupart des cas. Une fois que cette phase a atteint une certaine épaisseur, l'activité du silicium augmente suffisamment pour réagir avec Nb et C pour former NbC_xSi_y. D'autres essais avec du SiC Hexalloy ont mis en évidence l'absence de phase carbure entre SiC et NbC_xSi_y due à la présence de SiO_2 entre les deux phases et également la présence de Nb_5Si_3 entre NbC_xSi_y et Nb_2C.

Des essais semblables sur des matériaux denses montrent deux couches régulières au contact du SiC identifiées comme étant du NbC_x et du NbC_xSi_y ainsi qu'une autre couche de NbC_x, très irrégulière au contact du Nb.

A plus basse température (700 – 1000°C), pour une couche mince (100 nm) de Nb déposée sur du SiC [**166**], le chemin de diffusion est présenté Figure 41. Des interfaces planes et régulières et d'autres plus irrégulières sont observées. Ces irrégularités dans la zone de réaction peuvent s'expliquer par un phénomène de diffusion préférentiel au niveau des joints de grains. En effet, les carbures et siliciures de niobium qui se forment ont des températures de fusion de l'ordre de 2000°C,

voire supérieures. Ainsi, en considérant que les températures mises en jeu sont inférieures à $T_{fusion}/2$, la diffusion volumique n'est plus prédominante et la diffusion est alors dominée par les défauts inhérents au matériau (par exemple, aux joints de gains). Par ailleurs, à des températures relativement basses (inférieures à 1000°C), la formation de phases métastables telles que Nb_3Si et Nb_6C_5 est obtenue.

La Figure 42 représente les constantes paraboliques en fonction de la température déterminées dans différentes études. Ces résultats montrent que seule une étude s'est focalisée à haute température (1400 – 1550°C) et que les autres, réalisées à plus faible température, présentent de fortes disparités.

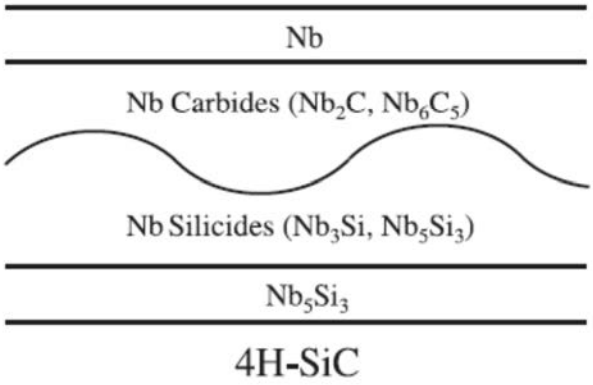


Figure 41 : Chemin de diffusion à basse température sur les couples Nb/SiC [166].

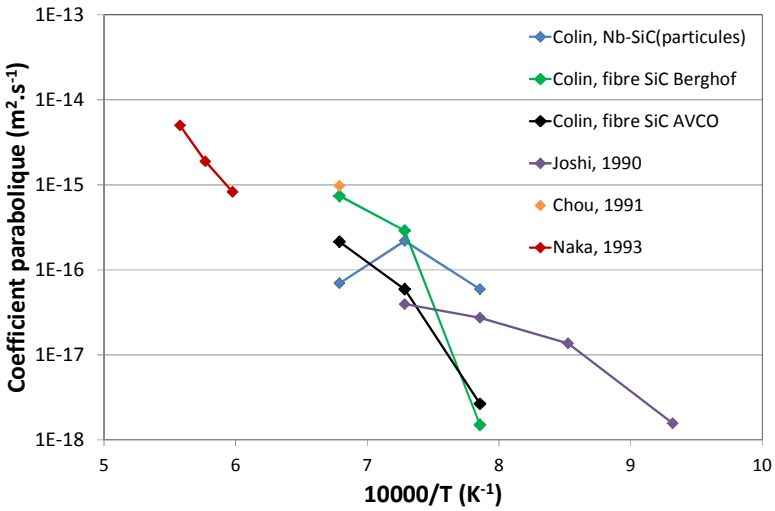


Figure 42 : Constantes de réaction paraboliques en fonction de la température [132] [135] [131] [133].

La réaction entre du NbC et du Si aboutit à la formation des phases $NbSi_2$ et SiC à 1300°C [**136**] [**137**]. Usuellement, NbC est fabriqué par frittage et possède une porosité importante. Ces porosités sont des sites de nucléation préférentiels pour la formation de SiC.

La Figure 43 récapitule les différentes étapes de réaction. Premièrement, le silicium diffuse dans la phase NbC et arrive au niveau des porosités (void) où se produit la réaction :

$$NbC + n\,Si = n\,SiC + NbC_{1-n} \quad (1.31)$$

Il s'ensuit une diminution de la concentration en carbone aux interfaces de type II. De fait, afin d'équilibrer les potentiels chimiques, du carbone quitte la zone NbC/$NbSi_2$ (interface III). Au niveau cette l'interface, la diminution de l'activité du carbone est accompagnée d'une augmentation de celle du silicium. Lorsque le potentiel chimique de silicium atteint une valeur critique de -16kJ/mol, la réaction suivante se déroule à l'interface III :

$$NbC_{1-n} + 2\,Si = NbSi_2 + (1-n)\,C \quad (1.32)$$

Le carbone formé réagit ensuite avec Si pour former du SiC. Alors que pour une structure de NbC très poreuse [**138**], le SiC se forme dans les porosités, un matériau dense conduit à la formation d'une structure lamellaire de $NbSi_2$ et de SiC. Le silicium est déterminé comme étant l'espèce diffusante suite à des expériences avec marqueurs en tantale.

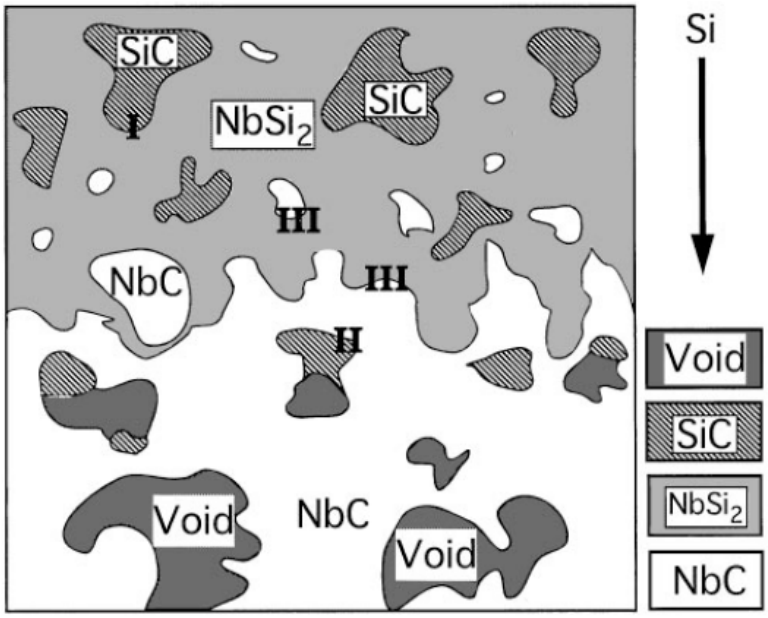


Figure 43 : Schéma récapitulatif du mécanisme de réaction à l'interface NbC/Si [137].

IV.3.2.4. Ta – C

De même que pour le système Nb – C, le chemin de diffusion est le suivant : C / TaC_{1-x} / Ta_2C / Ta. Cependant, certains auteurs [**167**] ont détecté la phase ζ à l'interface entre les deux carbures de tantale. L'épaisseur des différentes couches augmente paraboliquement en fonction du temps et le mécanisme de réaction est purement diffusif aux températures étudiées (1700 → 2700°C). Il a été déterminé que le carbone était l'unique espèce diffusante. En effet, en faisant réagir des fils de tantale d'un diamètre de 1,5 mm avec du noir de carbone compacté à 2150°C, le fil de tantale est complètement carburé sans qu'apparaissent de porosités en son centre. Or, si le tantale avait été l'une des espèces diffusantes, par symétrie, une accumulation de lacunes aurait dû avoir lieu au centre des fils. Les coefficients de diffusion du carbone peuvent être déterminés en supposant que la diffusivité est constante tout au long de la couche :

$$D_{TaC}^{C} = \frac{K_{TaC}(C_{1,2} - C_{2,1}) + (K_{TaC} + \sqrt{K_{TaC}K_{Ta2C}})(C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{1,0} - C_{1,2})} \quad (1.33)$$

$$D_{Ta2C}^{C} = \frac{(K_{Ta2C} + \sqrt{K_{TaC}K_{Ta2C}})(C_{2,3} - C_{3,2})}{2(C_{2,1} - C_{2,3})} \quad (1.34)$$

où K_{TaC} et K_{Ta2C} correspondent aux coefficients paraboliques respectivement des phases TaC et Ta_2C et $C_{i,j}$ les concentrations en carbone aux interfaces entre les phases i et j (avec (i, j) = (0, 1, 2, 3) pour C (0), TaC (1), Ta_2C (2) et Ta (3)). La Figure 44 présente les données de coefficient de diffusion du carbone dans les phases TaC et Ta_2C compilées par Brizes. Les résultats de Brizes [**167**] , Resnick et al. [**154**] et Fromm [**168**] sont relativement proches compte tenu de la température d'étude, seule l'étude de Resnick et Seigle [**169**] sous-estime le coefficient de diffusion du carbone dans TaC. Ceci est dû au fait qu'ils aient étudié la diffusion dans TaC_{1-x} contenant 46%at. de carbone alors que les autres études font une moyenne sur l'ensemble du domaine de composition de TaC_{1-x} (41 – 49,5%at. C). Ce résultat montre la diminution de la diffusivité lorsque la concentration en carbone augmente.

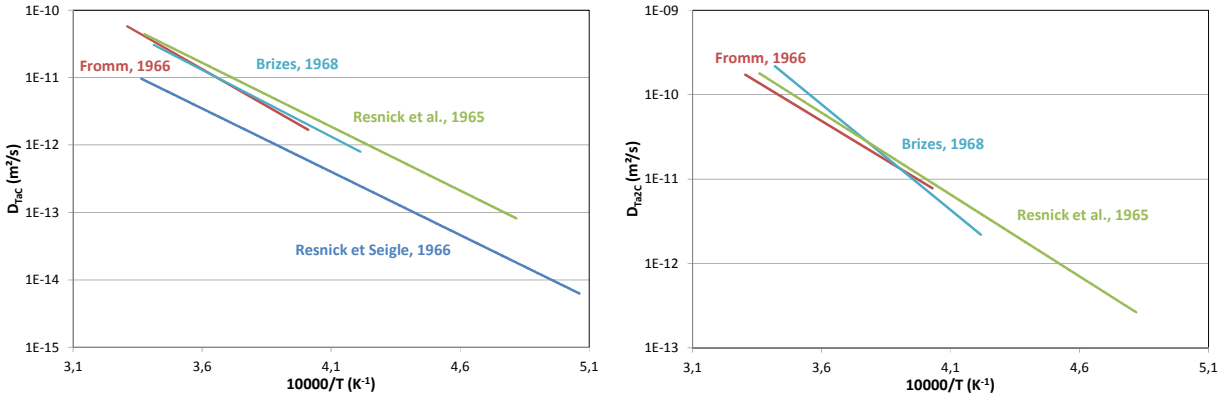


Figure 44 : Coefficient de diffusion du carbone dans les phases TaC et Ta_2C en fonction de la température.

IV.3.2.5. Ta – Si

Tout comme pour le système Nb-Si, l'interaction entre Ta et Si n'a été que très peu étudiée, les seules études sont celles de Christian [**170**], Milanese [**171**] et Roy [**172**] pour des températures allant de 1000 à 1400°C. L'étude de Christian, antérieure aux deux autres, a été écartée car elle se focalise principalement sur l'interaction Mo/Si et utilise une méthode d'analyse différente.

En ce qui concerne les couples de diffusion Ta/Si, Milanese et Roy observent que des quatre composés qui apparaissent dans le binaire Ta-Si, seuls Ta_5Si_3 et $TaSi_2$ forment des couches suffisamment épaisses pour être observées par MEB (Figure 45). Plusieurs explications peuvent être avancées quant à l'absence de Ta_2Si et de Ta_3Si. Premièrement, il est possible que l'épaisseur des phases soit trop faible pour être détectée au MEB (< 500 nm). Par ailleurs, il est possible que ces phases ne puissent se former que lorsque les autres couches auront une épaisseur critique, i.e. lorsque les flux seront suffisamment faibles pour permettre leur formation.

La phase $TaSi_2$ croît sous la forme de grains colonnaires (25 µm de longueur) alors que la couche de Ta_5Si_3 est composée de grains beaucoup plus petits. Des différences de morphologies apparaissent au sein de la couche de $TaSi_2$, de part et d'autre du plan de Kirkendall (K) (Figure 45). La structure de

la phase $TaSi_2$ plaide en faveur d'une diffusion volumique bien que la diffusion aux joints de grains puisse intervenir jusqu'à $T/T_{fus} \sim 0,7$ ($T_{fus}(Ta_5Si_3)$ = 2550°C et $T_{fus}(TaSi_2)$ = 2040°C). Au niveau de l'interface avec Ta_5Si_3, les grains dans la couche de $TaSi_2$ sont très allongés et plus fins alors que du côté du silicium, ces derniers sont de tailles très importantes. Ce changement de morphologie et l'apparition de porosités à ce niveau permet de localiser le plan de Kirkendall (K) ainsi que les espèces diffusantes. D'après Roy, le rapport D_{Si}^*/D_{Ta}^* varie entre 1,3 et 1,1 entre 1200 et 1275°C, la diffusion du silicium est donc légèrement plus rapide que celle du tantale. Ce résultat est contre-intuitif car $TaSi_2$ a une structure hexagonale C40 (hP9) où les atomes de Ta n'ont pas d'autres atomes de Ta comme plus proches voisins alors que les atomes de Si ont d'autres atomes de Si comme voisins directs. L'hypothèse retenue est que le composé $TaSi_2$ a une quantité importante de défauts antisites pour le sous-réseau de Ta. En effet, la diffusion du silicium est possible du fait de la présence de lacunes de Si adjacentes à un atome de Si. Par contre, Ta ne peut changer de position avec les lacunes du sous réseau de Si du fait de sa taille importante. La seule hypothèse possible est qu'il peut diffuser uniquement si des défauts antisites Ta existent. L'épaisseur de Ta_2Si est un, voire deux ordres de grandeur plus importante que celle de Ta_5Si_3 à toutes les températures. Ceci est dû à la consommation de la phase Ta_5Si_3 par $TaSi_2$.

Afin de mieux comprendre ces résultats, Roy a également étudié la diffusion dans le système $Ta/TaSi_2$ en faisant au préalable réagir Ta avec Si puis en enlevant le silicium de la surface. Ceci permet le développement de la couche Ta_5Si_3 (Figure 46). Deux phénomènes sont à noter dans ce cas-là. Il y a apparition d'une faible épaisseur de Ta_2Si au niveau de l'interface Ta/Ta_5Si_3 ainsi que la formation de structures distinctes au sein de la couche Ta_5Si_3 permettant à nouveau la localisation du plan de Kirkendall. Les rapports D_{Si}^*/D_{Ta}^* dans la phase Ta_5Si_3 ont été déterminés et varient entre 2,9 et 10,8 respectivement pour des températures de 1200 et 1350°C. Ceci montre que le silicium est l'espèce principalement diffusante ce qui n'est pas intuitif d'un point de vue atomique. En effet, à de telles températures, la structure du Ta_5Si_3 est de type α, (Cr_5B_3 $D8_1$ (tI32)). Dans ce cas, les atomes de Si n'ont qu'un seul atome de Si comme plus proche voisin, comparativement aux atomes de Ta qui ont plusieurs autres atomes de Ta et de Si comme plus proches voisins. Ceci plaide à nouveau pour la présence d'importants défauts antisites dans le sous-réseau du silicium.

En ce qui concerne les coefficients de diffusion intégrés (intégrale des coefficients d'interdiffusion sur le domaine de composition de l'espèce i), l'absence de Ta_3Si et de Ta_2Si n'est pas sans conséquence sur les coefficients paraboliques du second ordre dans l'optique de déterminer les coefficients d'interdiffusion dans la phase Ta_5Si_3 (Figure 47). En effet, en considérant les quatre phases dans le système Ta – Si ($Ta_3Si/Ta_2Si/Ta_5Si_3/TaSi_2$), le coefficient d'interdiffusion est plus élevé d'un facteur 5 que lorsque seules deux phases siliciures ($Ta_5Si_3/TaSi_2$) sont considérées. C'est pourquoi, Roy s'est basé sur l'approche de Wagner [**157**] pour déterminer les coefficients d'interdiffusion et est en désaccord avec le raisonnement de Milanese. En effet, les coefficients d'interdiffusion intégrés sont des données intrinsèques à une phase donnée et ne doivent pas varier selon le nombre de phases considérées. Néanmoins, les résultats obtenus par Roy et Milanese sont en accord lorsque les quatre phases ont été prises en compte. En ce qui concerne la phase $TaSi_2$, bien que les coefficients d'interdiffusion aient des ordonnées à l'origine différentes dans les deux études, les énergies d'activations déterminées à partir des pentes des courbes sont identiques (550 kJ/mol). Par ailleurs, une énergie d'activation de 450 kJ/mol a été déterminée pour Ta_5Si_3.

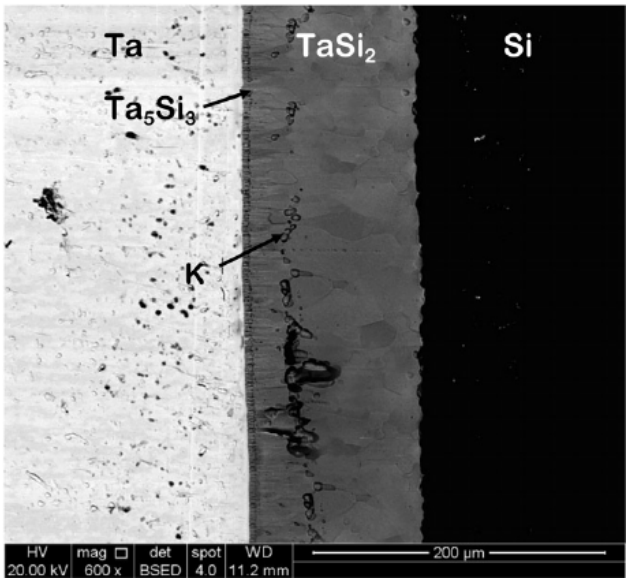


Figure 45 : Image BSE-MEB de la zone d'interdiffusion pour un couple Ta/Si (1250°C, 9 h) K - Position du plan de Kirkendall [172].

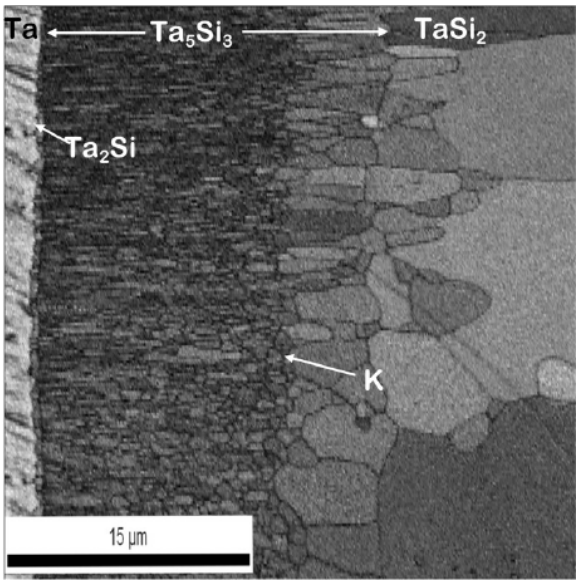


Figure 46 : Image EBSD de la phase Ta_5Si_3 pour un couple Ta/$TaSi_2$ (1350°C, 16 h) K - Position du plan de Kirkendall [172].

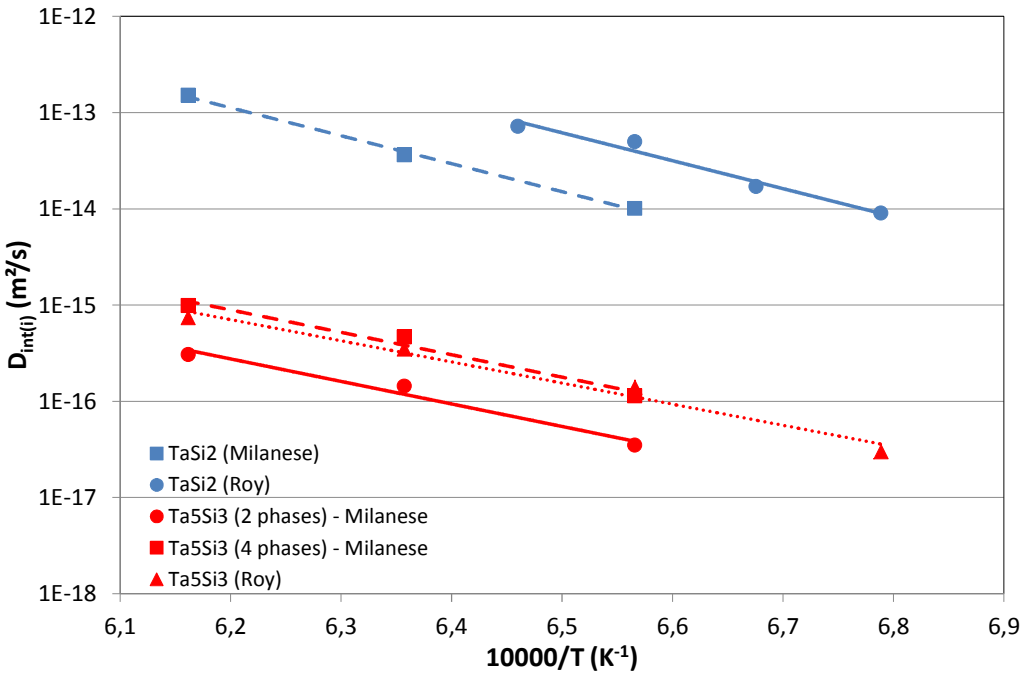


Figure 47 : Coefficients d'interdiffusion dans le système Ta – Si [171] [172].

IV.3.2.6. Ta – Si – C

Comparativement au système Nb – Si – C, la cinétique du système Ta – Si – C a été très peu étudiée car la plupart des études se sont focalisées sur des couches minces. Geib [**146**] a déterminé le chemin de diffusion suivant : Ta/$TaSi_2$/TaC/SiC pour une température comprise entre 400 et 800°C alors que Chen [**148**] n'a pas observé de réaction à 800°C. Il définit néanmoins à 1000°C, pour une couche mince de Ta de 320 nm d'épaisseur, le chemin suivant : SiC/TaC/$Ta_5Si_3C_x$/α-Ta_5Si_3/Ta_2C. A plus haute température, l'ensemble du Ta a réagi et donc les phases formées peuvent être différentes.

Cao [**147**] a également étudié des couches minces et a déterminé le chemin de diffusion suivant entre 800 et 950°C : Ta/Ta_2C/Ta_2C + $Ta_5Si_3C_x$/SiC. Ces auteurs n'ont néanmoins pas déterminé de cinétique de réaction. Seul Feng [**173**] a déterminé une cinétique de réaction entre 1400 et 1500°C avec pour chemin de diffusion SiC/TaC/$Ta_5Si_3C_x$/Ta_2C/Ta. Une évolution parabolique de l'épaisseur de la zone de réaction en fonction du temps laisse penser à un phénomène purement diffusif pour de telles températures. Le coefficient parabolique k déterminé est donné par l'équation suivante :

$$k = 6{,}93.10^{-8} e^{-\frac{266000}{RT}} \quad (1.35)$$

Cependant, ces expériences, ayant été réalisées en plaçant un feuillard de tantale de 7,5 µm entre deux couches de SiC fritté (contenant quelques pourcents d'alumine) ne permettent pas de se placer dans une situation de diffusion en milieu semi-infini.

IV.3.3. Conclusion

Les principaux résultats obtenus sur les systèmes Nb/C, Nb/Si, Nb/SiC, Ta/C, Ta/Si et Ta/SiC sont résumés dans le Tableau 8. Cette synthèse montre que les systèmes binaires Ta/C, Ta/Si, Nb/C et Nb/Si sont relativement bien connus, aussi bien d'un point de vue thermodynamique que d'un point de vue cinétique : la composition des phases est semblable entre les différentes études réalisées et les résultats obtenus sur la cinétique sont proches. Dans les deux cas, l'interaction avec le carbone et le silicium induit respectivement les chemins de diffusion suivants :

- M/M_2C/MC_{1-x}/C,
- M/M_5Si_3/MSi_2/Si,

où M correspond au métal (Ta ou Nb). Des expériences avec marqueurs ont permis de statuer sur les espèces diffusantes. Dans les systèmes M/C, le carbone a été déterminé comme diffusant 4, voire 5, ordres de grandeur plus rapidement que le métal. Les résultats dans les systèmes M/Si sont plus contrastés, à savoir que le rapport D_{Si}^*/D_M^* varie entre 1 et 35 en fonction de la phase (M_5Si_3 ou MSi_2).

Par contre, cette synthèse bibliographique montre que les connaissances actuelles sur la compatibilité chimique dans les systèmes Nb – Si – C et Ta – Si – C sont pour l'instant trop limitées pour déterminer si le niobium et le tantale peuvent être utilisés en tant que « liner » métallique dans les réacteurs nucléaires de type GFR.

D'un côté, d'un point de vue thermodynamique, le système Ta – Si – C est bien connu en ce qui concerne la composition des phases. Par contre, les différentes études révèlent différentes compositions pour la couche de réaction. Une grande partie des études ayant été réalisées sur des couches minces, des phases métastables se forment provenant des défauts inhérents à ce type de matériaux. En ce qui concerne le système Nb – Si – C, la composition de la phase ternaire reste incertaine car la présence des phases $Nb_{11}Si_{8,1}C_2$, Nb_5Si_4C, $Nb_5Si_3C_x$ et 64%at.Nb–20%at.C–16%at.Si a été rapportée. De même que pour le système Ta – Si – C, la composition de la zone de réaction varie en fonction des études réalisées et une grande partie des études se sont focalisées sur des couches minces.

D'un point de vue cinétique, ceci implique, pour que la zone d'interaction ne soit pas d'épaisseur trop importante, que les températures d'études soient relativement basses (en dessous de 1200°C

dans la majorité des cas) et que les durées d'expériences soient limitées car l'ensemble du métal peut réagir. De tels systèmes ne sont donc pas en géométrie semi-infinie.

Dans les systèmes Ta/SiC et Nb/SiC, la croissance de la zone de réaction est parabolique. Dans le système Ta/SiC, seule une seule étude a mis en évidence des coefficients paraboliques. En ce qui concerne Nb/SiC, plusieurs études se sont consacrées à la détermination des coefficients de diffusion en fonction du temps et de la température, principalement sur le domaine de température 1000°C – 1200°C. Néanmoins, les résultats montrent une certaine dispersion du coefficient parabolique en fonction du type de matériau utilisé (plaque, couche mince, fibre). La température de fonctionnement du caloporteur des GFR étant comprise entre 450 et 850°C en condition nominales et pouvant atteindre plus de 1600°C en conditions accidentelles, l'épaisseur de la zone de réaction estimée peut varier fortement selon les lois utilisées.

En somme, des incertitudes sur la composition du composé ternaire et sur la cinétique d'interaction dans le système Nb/SiC, un manque de données sur la cinétique des couples Ta/SiC et l'absence de mécanismes d'interaction motivent ainsi cette étude.

C'est pourquoi des couples de diffusion entre des plaques de matériaux purs de Ta et de Nb seront mis en contact avec des échantillons de SiC afin de déterminer avec précision la cinétique de réaction et les mécanismes mis en jeu lors des interactions SiC/Ta. Cette géométrie permettra de déterminer la composition lorsque la diffusion s'effectue en milieu semi-infini.

De plus, l'application envisagée dans le domaine du nucléaire diffère par l'utilisation de SiC/SiC avec une géométrie cylindrique. L'objectif est ainsi de déterminer si, pour cette géométrie de composite, la nature des phases formées, leur agencement, leur morphologie et leur cinétique de croissance sont identiques, comparativement aux couples de diffusion avec des pastilles de SiC CVD denses.

Système	**Température**	**Chemin de diffusion**	**Espèces diffusantes**	**Cinétique d'interaction**
Nb/C	770 – 2300°C	$Nb/Nb_2C/NbC_{1-x}/SiC$	C	Figure 36
Nb/Si	1200 – 1350°C	$Nb/Nb_5Si_3/NbSi_2/SiC$	Si et Nb	Figure 39
Nb/SiC	850 – 1500°C	Variable en fonction de T et de la qualité du SiC	Si et C supposés	Figure 42
Ta/C	1700 – 2750°C	$Ta/Ta_2C/TaC_{1-x}/SiC$	C	Figure 44
Ta/Si	1200 – 1350°C	$Ta/Ta_5Si_3/TaSi_2/SiC$	Si et Ta	Figure 47
Ta/SiC	400 – 1500°C	Variable en fonction de T et de la qualité du SiC	Si et C supposés	1 étude (1400 – 1500°C) $k = 6{,}93.10^{-8}e^{-\frac{266000}{RT}}$

Tableau 8 : Principaux résultats obtenus sur l'interaction des métaux Ta et Nb avec C, Si et SiC.

V. Résumé et conclusion

Le carbure de silicium est un bon candidat pour des applications nucléaires du fait de sa relative transparence aux neutrons, sa faible densité, sa température de décomposition élevée, sa résistance à l'oxydation et sa stabilité dimensionnelle sous irradiation. Son caractère fragile le cantonne néanmoins à des applications spécifiques (particules TRISO). La mise au point de matériaux composites SiC/SiC à partir de fibres cristallines SiC de haute pureté (fibres de troisième génération) permet depuis quelques années d'envisager leur utilisation pour des applications structurales dans le domaine nucléaire. Seul le procédé CVI permet, à l'heure actuelle, d'élaborer ces matériaux avec un haut niveau de pureté et des propriétés mécaniques acceptables pour ce type d'application. Les composites SiC/SiC sont ainsi actuellement envisagés en tant que matériau de cœur des réacteurs nucléaires du futur. La compréhension des interactions chimiques résultantes de l'utilisation des composites SiC/SiC vis-à-vis des différents environnements présents (suivant l'application considérée) constitue la motivation principale de ce travail.

Les composites SiC/SiC sont envisagés pour une application de gainage dans les réacteurs GFR. De par la nature de leur comportement mécanique (fissuration matricielle), l'étanchéité de ces gaines ne peut être assurée que par l'ajout d'un « liner » métallique entre deux couches de composite pour permettre l'herméticité de la gaine jusqu'à rupture complète du matériau (concept « sandwich »). Une étude préalable a suggéré que le tantale et le niobium étaient les métaux les moins réactifs avec le SiC et ont donc été sélectionnés. Des incertitudes subsistent cependant quant aux données thermodynamiques, notamment sur la composition de la phase ternaire dans le système Nb – Si – C. Mais c'est essentiellement sur la cinétique ainsi que sur les mécanismes de réaction qu'un manque de données a été constaté. En effet, la plupart des études se sont focalisées sur les interactions pour des couches minces de métal sur du SiC. Ceci limite ainsi les températures d'étude (en dessous de 1200°C dans la plupart des cas) et/ou les durées de traitement thermique. Les chemins de diffusion diffèrent également selon les études. La compatibilité de ces métaux avec le SiC sera donc étudiée à haute température et pour de longues durées (jusqu'à 1000 h) afin de pouvoir extrapoler le comportement d'une telle gaine en conditions nominales de fonctionnement d'un réacteur GFR (3 – 4 ans d'utilisation, 450 à 850°C pour le caloporteur hélium). Une comparaison entre la réactivité de la gaine fabriquée, dite « sandwich », et des couples de diffusion sera effectuée. L'objectif est ainsi de déterminer la nature des phases formées, leurs agencements, leurs morphologies et leurs cinétiques de formation en fonction du temps et de la température. Les mécanismes mis en jeu lors de ces réactions seront également étudiés.

L'utilisation de gaines en composite SiC/SiC en remplacement des alliages en Zircaloy est envisagée pour pallier l'oxydation rapide des gaines par la vapeur d'eau à haute température dans les REP. Un brevet déposé au CEA envisage également l'utilisation des composites dans les réacteurs à caloporteur sodium pour les tubes hexagonaux, matériaux de structure permettant de guider l'écoulement de sodium et de maintenir les aiguilles de combustible. Dans les deux cas, le SiC pourrait être en contact avec le combustible de ces réacteurs, le MOX (SFR, REP) ou l'UO_2 (REP). La compatibilité de l'UO_2, représentatif du MOX, avec le SiC constituera ainsi la seconde partie de ce travail. Les données de la littérature concernant la température de formation et la composition des phases liquides pouvant se former lors de l'interaction UO_2/SiC sont incomplètes. De plus, aucune étude cinétique de la réaction n'a été établie.

La spectrométrie de masse haute température sera ainsi utilisée afin de caractériser au mieux la composition des phases gazeuses et condensées formées en fonction du temps et de la température en système ouvert. L'influence de la température, de la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium (qui peut varier en fonction du burn-up du combustible) et des rapports molaires sur la cinétique de réaction n'a pas été étudiée et constituera une autre partie de cette étude. La compatibilité en système fermé présente également des résultats contradictoires alors que cette situation est caractéristique de l'utilisation d'une gaine en composite SiC/SiC. Des traitements thermiques de différentes durées et à plusieurs températures sur des couples de diffusion entre des pastilles d'UO_2 et de SiC en système fermé pourraient ainsi permettre de répondre à cette problématique. Une comparaison entre les systèmes ouverts et fermés peut ainsi être effectuée car l'évacuation des gaz peut induire des déplacements d'équilibre et donc des différences de composition des phases formées.

Enfin, l'utilisation de matériaux de structure en composite SiC/SiC dans les réacteurs à caloporteur sodium nécessitent une bonne tenue à la fois physico-chimique et thermomécanique du composite aussi bien en fonctionnement nominal (550°C – quelques ppm d'oxygène) qu'accidentel (jusqu'à la température d'ébullition du sodium (883°C) – plusieurs centaines de ppm d'oxygène) de ces réacteurs. D'après la bibliographie, des oxydes ternaires du type Na_2O, $xSiO_2$ peuvent se former au contact de la couche de passivation du SiC (SiO_2), du sodium et de ses impuretés, principalement, l'oxygène. Des études antérieures montrent une légère modification du matériau sans toutefois être compromettante pour les propriétés mécaniques. La conséquence de l'immersion dans le sodium liquide sur les propriétés mécaniques des composites SiC/SiC n'a pas encore fait l'objet de travaux d'étude et constitueront donc la base de cette étude. Des immersions de composites SiC/SiC de longues durées (1000 h – 2000 h) dans le sodium aux températures de fonctionnement usuelles des réacteurs SFR seront ainsi effectuées. L'influence de la concentration en oxygène du sodium sera également étudiée en fonction de l'endommagement du matériau. En effet, ce dernier induit la multifissuration de la matrice en SiC et expose ainsi l'interphase en pyrocarbone à l'environnement extérieur. Ce carbone peut ainsi se retrouver oxydé par l'oxygène dissous, pouvant mener à la dégradation dramatique des propriétés mécaniques du matériau. Afin de pallier le caractère probabiliste de la rupture des composites SiC/SiC, les essais seront répétés pour obtenir une bonne statistique.

Chapitre II : Interactions entre le carbure de silicium et le tantale et le niobium à haute température

I. Introduction

D'après les données bibliographiques, le tantale et le niobium semblent être les métaux réfractaires les moins réactifs vis-à-vis du carbure de silicium à haute température. Leurs points de fusion élevés (respectivement 3020°C et 2469°C), et leur ductilité, en font des candidats de choix pour une application en tant que « liner » pour la gaine dite « sandwich », où une couche de métal est introduite entre deux couches de composite SiC/SiC. L'usage de ces matériaux pour une application nucléaire nécessite une connaissance approfondie de la compatibilité entre ces métaux et le carbure de silicium à haute température.

Les résultats de la littérature sont incomplets sur ces interactions chimiques. Tout d'abord, d'un point de vue thermodynamique, certains auteurs ont trouvé des résultats discordants au niveau de la composition de la zone réactionnelle à une température donnée. La pureté initiale des matériaux utilisés (silicium ou carbone libre dans SiC, carbone dans les métaux) peut mener à la formation de phases métastables stabilisées par ces impuretés. De plus, les chemins de diffusion ne sont pas toujours en accord dans les diverses études. La stœchiométrie du composé ternaire dans le système Nb – Si – C n'a quant à elle pas été établie clairement.

D'un point de vue cinétique, il est apparu que la majeure partie des études se focalisait sur une application dans la micro-électronique et dans le brasage de céramiques. De fait, elles se limitent à la réactivité de couches minces (de quelques dizaines de nanomètres à la dizaine de micromètres) sur un substrat en carbure de silicium. En termes de réactivité, les résultats obtenus sur couches minces diffèrent de ceux obtenus sur des matériaux monolithiques de plus forte épaisseur car la part des défauts est plus importante. Des mécanismes différents peuvent également être mis en jeu. De plus, il est impossible de considérer le système comme semi-infini à la vue des épaisseurs de couches minces employées dans la littérature : l'ensemble de la couche réagit et ce, même à basse température. Ceci induit que pour observer des cinétiques, les auteurs se sont limités à des températures basses et des durées relativement courtes. Pour ces courtes durées, les expériences donnent nécessairement des incertitudes plus importantes et donc des résultats dispersés en ce qui concerne la cinétique d'interaction. L'expérimentation à haute température et sur de longues durées constitue donc l'objet principal de cette étude.

Ce chapitre a donc plusieurs objectifs principaux :

- déterminer la composition de la zone de réaction aux interfaces Nb/SiC et Ta/SiC ;
- comprendre et identifier les mécanismes d'interaction ;
- dans la mesure du possible, modéliser (a minima quantifier) les cinétiques d'interaction. Ces dernières permettront d'établir un pronostic sur la viabilité de l'utilisation du tantale et du niobium dans les GFR.

Pour ce faire, des traitements thermiques entre 1050 et 1500°C ont été effectués sur deux types de géométries : couple de diffusion et la gaine sandwich telle qu'envisagée afin de déterminer la réactivité respectivement en milieu semi-infini et pour le matériau fabriqué pour les GFR.

Tout d'abord, une description des méthodes expérimentales mises en place a été effectuée. Une analyse thermodynamique des systèmes Nb/SiC et Ta/SiC a suivi afin de déterminer les équilibres

probables dans ces systèmes. Une analyse de la cinétique et de la composition des zones réactionnelles après traitements thermiques à 1200°C a servi de référence pour l'étude de l'influence de la température et de la géométrie sur la réactivité des systèmes métal/SiC. Dans la discussion, les résultats obtenus dans cette étude ont été comparés à ceux de la littérature afin de statuer sur la composition de la zone réactionnelle pour les températures étudiées ainsi que sur la cinétique de réaction. Des expériences avec marqueurs ont mis en évidence les espèces diffusantes dans de tels systèmes. Ces résultats ont permis de déterminer l'épaisseur de la couche réactionnelle dans des conditions nominales de fonctionnement d'un réacteur de type GFR.

II. Matériaux et méthodes d'analyses

II.1. Couples de diffusion

L'étude de l'interaction en milieu semi-infini est réalisée en mettant en contact des plaques de SiC et de Ta ou Nb. Le SiC utilisé, fabriqué par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de très bonne pureté, a été approvisionné auprès de Dow Chemicals (ex-Rohm & Hass), et a pour dimensions 10x10x1mm^3. Le tantale et le niobium ont été approvisionnés auprès de Plansee sous les appellations TaS (Sintered) et NbM (Melted) dont les puretés sont respectivement supérieures à 99,95% et 99,7%. Les éléments de la même colonne de la classification périodique et l'oxygène constituent les impuretés principales : 100 ppm de Nb et 150 ppm d'O dans TaS, 3000 ppm de Ta et 150 ppm d'O dans NbM. Les métaux se présentent également sous forme de plaques d'1 mm d'épaisseur. Des pavés de 10x10x1 mm^3 sont découpés dans ces plaques et sont polis à l'aide de disques diamantés jusqu'à une taille de grain de 0,5 µm. Les plaques de SiC sont plongées 1 min dans une solution d'acide fluorhydrique (10%vol.) avant d'être mis en contact avec les métaux pour éliminer une éventuelle présence de silice en surface. L'empilement de ces matériaux est enfin placé dans un montage en graphite constitué de deux plaques parallèles serrées à l'aide de deux boulons (Figure 48).

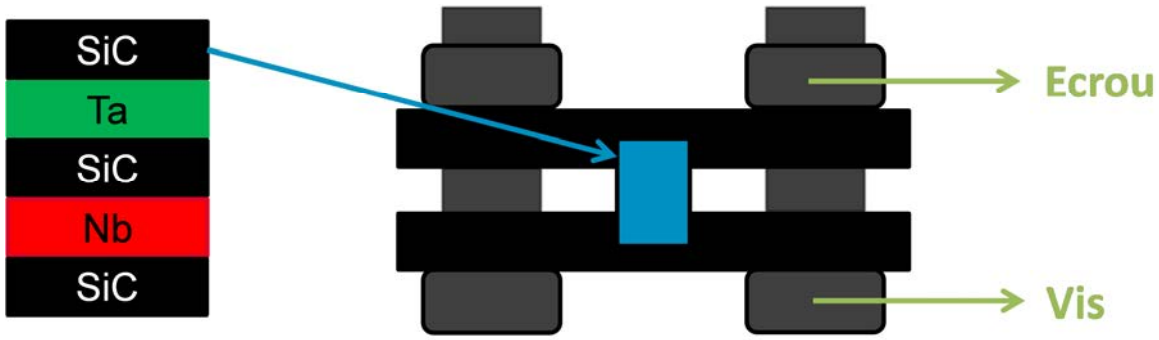


Figure 48 : Schéma du montage des couples de diffusion.

II.2. Gaine sandwich

Le concept de gaine sandwich a déjà été décrit précédemment (Chap. I – § II.2.2). Néanmoins, plusieurs méthodes de fabrication sont possibles. Les matériaux utilisés sont constitués d'une couche interne d'enroulement filamentaire densifiée par CVI. Afin d'établir un meilleur contact entre le SiC/SiC et le liner, le composite est rectifié en surface (rugosité < 1 µm). Le métal est ajusté aux cotes externes de cette couche de composite puis est plaqué à sa surface par étirage. La couche externe de

SiC/SiC est composée d'une tresse 3D consolidée et densifiée par CVI. Les épaisseurs de SiC/SiC internes et externes sont respectivement d'environ 300 µm et 700 µm.

Les métaux utilisés sont du TaS et du NbM provenant de Plansee qui ont été laminés HPTR (High Pressure Tube Reduction) pour être ajustés aux cotes internes du matériau et affinés à une épaisseur comprise entre 70 µm et 100 µm. Un traitement thermique de 30 minutes à 1200°C est ensuite effectué pour recristalliser le matériau.

II.3. Traitements thermiques

Afin de déterminer la composition des zones de réaction et la cinétique d'interaction, des traitements thermiques de différentes durées ont été effectués. Quatre durées ont été choisies pour chaque température afin d'avoir le maximum de précision sur les lois cinétiques sans multiplier les essais. En effet, d'après les résultats de la littérature, l'évolution de l'épaisseur de la zone de réaction semble être de type parabolique où :

$$x = \sqrt{k_p \cdot t} \tag{2.1}$$

avec x l'épaisseur de la zone d'interaction, k_p la constante parabolique, et t la durée de traitement thermique. Il s'ensuit que pour avoir une distribution régulière de l'épaisseur en fonction du temps, les durées de traitement thermique ont été établies à $\frac{t_{max}}{16}$, $\frac{t_{max}}{4}$, $\frac{9\,t_{max}}{16}$ et t_{max}.

Les températures de fonctionnement nominal des réacteurs de type GFR sont comprise entre 450 et 850°C et peuvent monter jusqu'à 1600°C et 2000°C respectivement en conditions incidentelles et accidentelles. Etant donné la conductivité thermique de la gaine, la température à l'interface SiC/Métal de la gaine sandwich est d'environ 100°C supérieure à celle du caloporteur [**174**].

Les températures de traitement thermique ont été choisies pour être relativement proches des conditions nominales supérieures (950°C – 1000°C à l'interface Métal/SiC). Elles doivent être suffisamment élevées pour que l'épaisseur de la zone de réaction soit de taille suffisante pour être analysée par les méthodes de caractérisation usuelles décrites ci-après sans pour autant être trop importantes vis-à-vis des épaisseurs de métal dans la géométrie sandwich (~ 70 µm pour cette étude). Les conditions et les durées des essais sont résumées dans le Tableau 9. Le principal facteur limitant en température est la volatilisation de Si, et dans une moindre mesure des espèces Si_2C et SiC_2, qui suit une loi d'Arrhénius. C'est pourquoi les traitements aux plus hautes températures ont été effectués sous atmosphère d'argon, afin de limiter la volatilisation du silicium. Les rampes de montée et de descente en température diffèrent selon la température visée. A 1050 et 1200°C, l'échantillon est inséré directement dans un four à la température de consigne. Quelques minutes sont nécessaires afin d'atteindre l'équilibre. Le retrait de l'échantillon s'effectuant de la même manière, une température de 600°C est atteinte deux minutes après le retrait des échantillons. A 1350 et 1500°C, des rampes de 900°C/h ont été choisies.

Température (°C)	Atmosphère	Durées (h)
1050	Sous vide	63 250 570 1000
1200	Sous vide	63 250 570 1000
1350	Sous argon	6,25 24 48 100
1500	Sous argon	3 12 27 48

Tableau 9 : Conditions des traitements thermiques réalisés sur les couples de diffusion et sur les gaines « sandwich ».

II.4. Méthodes d'analyse

Après traitements thermiques, les échantillons sont enrobés dans une résine époxyde (Specifix – Struers) puis polis à l'aide de draps et de solutions diamantées et finalisés par une solution de suspension de silice. Les sections transverses des échantillons sont étudiées afin d'observer la taille des zones de réaction. Leurs compositions sont déterminées par microscopie électronique à balayage et par microsondes électronique et nucléaire.

II.4.1. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est adaptée à l'observation de couches de différentes compositions. En effet, les électrons rétrodiffusés (BSD–SEM) permettent d'observer les différences de composition d'un échantillon. Le carbone et le silicium étant des éléments légers (Z_C = 6 et Z_{Si} = 14) et, le tantale et le niobium des éléments lourds (Z_{Ta} = 73 et Z_{Nb} = 41), les phases formées induisent des différences de Z_{moyen} suffisantes pour être observées. De plus, l'EDX a été utilisé pour avoir une idée de la composition de l'échantillon. Malheureusement, les concentrations importantes en carbone, élément difficilement dosable car présent dans les pollutions de surface, rendent difficiles toute analyse quantitative. Par ailleurs, les raies M_α du tantale et K_α du silicium sont proches et se superposent légèrement (respectivement 1,709 keV et 1,739 keV) ce qui complique leur quantification. Les détecteurs utilisés en EDX sont constitués d'un semi-conducteur, dit détecteur SDD (Silicon Drift Dectector). L'ionisation par les photons X du semi-conducteur induit la formation de paires électrons-trous qui migrent sous l'effet d'un champ électrique appliqué. L'impulsion formée est ainsi proportionnelle à l'énergie du photon mais la résolution est relativement limitée. En effet, pour le détecteur utilisé (Bruker XFlash 6/10), la limite de résolution est de 121 eV sur la K_α de Mn, 38 eV sur la K_α de C et 49 eV sur la K_α de F. L'écart étant uniquement de 30 eV entre les raies M_α de Ta et K_α de Si, une autre technique est nécessaire pour étudier les

fractions de Si et de Ta. Pour discriminer plus facilement les différents éléments, la microsonde de Castaing est un choix adéquat.

II.4.2. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing ou encore Electron Probe MicroAnalyser (EPMA) permet la quantification des éléments similairement à l'EDX. Un faisceau d'électron ionise la matière et génère ainsi des photons X lors de la désexcitation des atomes. Cependant, la détection des différentes espèces s'effectue par dispersion de longueur d'onde (WDS – Wavelength Dispersive Spectroscopy) et non plus par dispersion d'énergie comme dans le cas de la microscopie à balayage (MEB-EDX). Les détecteurs sont des cristaux qui diffractent les rayons X selon la loi de Bragg et permettent de séparer avec une meilleure résolution les différents éléments. En effet, la résolution sur la K_α du manganèse est respectivement de 6 eV et de 30 eV pour les cristaux Quartz 10-10 et LiF. Etant donné la largeur du spectre à analyser (usuellement 0 – 20 keV), différents cristaux diffractant ont été utilisés en fonction de l'énergie du photon X. Les quatre cristaux utilisés dans cette étude et leur composition sont donnés dans le Tableau 10.

Cristal	Nom	Formule	Eléments analysés	Raie analysée
PET	Pentaérythritol	$C(CH_2OH)_4$	Niobium	L_α
TAP	Phtalate acide de thallium	$TlHC_8H_4O_4$	Silicium	K_α
			Tantale	M_α
LPC1	Pseudocristal	W – Si	Oxygène	K_α
LPC2	Pseudocristal	Ni – C	Carbone	K_α

Tableau 10 : Composition des cristaux d'analyse de WDS et énergies associées.

Bien que sous vide, des impuretés sont présentes dans la chambre d'analyse. Sous l'impulsion du faisceau d'électron, ces dernières s'ionisent et peuvent se retrouver au niveau de la surface de l'échantillon. Les impuretés sont principalement organiques, c'est-à-dire constituées de carbone et d'éléments légers, tels que l'oxygène et l'azote. De plus, la préparation des échantillons (enrobage, polissage) peut également mener à la pollution de l'échantillon. Ceci rend donc difficile la quantification de ces éléments. Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre afin d'obtenir des mesures plus précises des concentrations des éléments légers.

Tout d'abord, un piège froid à azote est placé dans l'enceinte afin de condenser les impuretés et ainsi d'en diminuer les concentrations dans l'atmosphère de l'enceinte. Ensuite, afin de s'affranchir des effets du polissage, des plaques de Ta, Nb et SiC CVD purs ont été enrobées sur le même échantillon que les couples de diffusion. Ces références sont ainsi prises dans les mêmes conditions que les zones d'intérêt et ont subi les mêmes étapes de polissage. Pour le dosage du carbone, la quantité de carbone dans les métaux de référence a été soustraite aux signaux afin de déterminer la composition des phases au niveau de l'interface SiC/Ta ou SiC/Nb. Il a été supposé que, quelle que soit la quantité de carbone mesurée dans une phase, cette soustraction sera effectuée. Similairement pour l'oxygène, lorsque la teneur en oxygène est inférieure à celle mesurée sur les métaux de référence, cet élément ne sera pas considéré dans la composition finale.

II.4.3. Analyse par faisceau d'ions

Pour pallier les incertitudes de mesure des éléments légers par les techniques de microscopie électronique, différentes techniques relatives à l'analyse par faisceau d'ions ont été utilisées. Le principe de ces techniques repose sur l'interaction ion-matière dans une gamme d'énergie primaire comprise entre 50 et 5000 keV. Des ions primaires monocinétiques, légers (He^+, p, …), sont accélérés et envoyés sur la cible qui peut réagir de plusieurs manières.

Tout d'abord, ces ions peuvent être rétrodiffusés suite à la diffusion provoquée par la répulsion coulombienne entre les noyaux incidents et la cible. Deux techniques se distinguent selon l'énergie des ions incidents : le RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) à haute énergie et le MEIS (Medium Energy Ion Scattering) à, comme son nom l'indique, énergie intermédiaire. La mesure de l'intensité rétrodiffusée en fonction de l'énergie et de l'angle de détection permet de remonter à la quantité de matière des différents éléments. Cette technique est utilisée pour la quantification d'éléments lourds, tels que le tantale, le niobium ou le silicium. En effet, les éléments légers (C, O) présentent des sections efficaces relativement faibles car ces dernières sont proportionnelles au carré du numéro atomique. Pour compléter ces résultats, « l'émission des rayons X induites par particules » (PIXE : Particle Induced X-ray Emission) est utilisée. Après l'exposition d'un échantillon au faisceau ionique, un électron d'une couche profonde est ionisé et, suite au réarrangement des couches électroniques, un photon X est émis. Il s'ensuit qu'étant donné que les niveaux d'énergies des atomes sont quantifiés, des raies caractéristiques sont émises pour chaque élément. L'intensité de ces raies permet ensuite de mesurer les concentrations des différents éléments. Néanmoins, cette technique est également très imprécise pour les éléments légers (Z < 10).

Pour les éléments légers, la NRA (Nuclear Reaction Analysis) est une technique particulièrement intéressante. Lorsque la particule franchit la barrière coulombienne du noyau de l'atome cible, elle peut interagir avec ce dernier pour former des produits de réaction nucléaire (p, d, α, …) et dont l'énergie est caractéristique de ce noyau. La réaction majoritaire des deutons avec le carbone 12 est la suivante :

$$^{12}C + d \rightarrow p + {}^{13}C \; ou \; {}^{12}C(p,d) \qquad (2.2)$$

La quantité de particules formées permet de remonter à la concentration des différents éléments, dans ce cas, le carbone, l'oxygène et le silicium. Ces expériences ont été réalisées au laboratoire d'étude des éléments légers (LEEL) du CEA Saclay. L'accélérateur de particules utilisé est de type Van De Graaff et permet d'accélérer des ions légers (protons, deutons, ions hélium 3 (^{3}He) ou 4 (^{4}He)), à une énergie maximale de 3,75 MeV. Dans cette étude, les ions deutérium (deutons) ont été choisis et sont accélérés à une énergie de 1,9 MeV afin d'évaluer les concentrations en carbone. La résolution habituelle de tels accélérateurs de particules est de l'ordre du mm². Cependant, un dispositif convergeant permet de focaliser le faisceau en surface et de réduire la zone d'analyse à 3x3 µm² et d'obtenir ainsi une technique qui se rapproche de la microsonde électronique.

III. Approche thermodynamique

III.1. Introduction

Les systèmes binaires (Si – C, Nb – C, Nb – Si, Ta – C, Ta – Si) et ternaires (Ta – Si – C et Nb – Si – C) ont été modélisés en utilisant la méthode Calphad pour décrire les propriétés thermodynamiques des phases des systèmes étudiés à l'aide du logiciel Thermo-Calc et d'une base de données développée en interne (FUELBASE). Cette base de données comprend la description de l'enthalpie libre (énergie de Gibbs) de tous les solides, liquides et phases gazeuses en fonction de la température, de la pression et de la composition. Dans la méthode Calphad, l'équilibre thermodynamique est calculé par la minimisation de l'enthalpie libre du système pour une température, une pression (1 bar) et un nombre de moles de constituants donnés.

III.2. SiC

Les calculs thermodynamiques dans le système Si – C permettent de déterminer les pressions d'équilibre des différentes espèces pouvant se former en fonction du rapport Si/C. Dans le cas d'un excès de carbone, quelle que soit la quantité de carbone, les pressions d'équilibres des espèces gazeuses sont identiques aux pressions d'équilibres pour le système monophasé SiC. En revanche, dans le système Si + SiC, les pressions partielles des différentes espèces augmentent avec la concentration en silicium. Expérimentalement, le SiC utilisé, CVD ou CVI, contient un léger excès de carbone. Le silicium est l'espèce gazeuse principale, suivie du Si_2C et du SiC_2, et, dans une moindre mesure, de Si_2, Si_3 et SiC. Les données issues des calculs thermodynamiques sont comparées aux données expérimentales de Rocabois [**175**] (Figure 49). Un bon accord est obtenu en ce qui concerne les pressions totales de vaporisation. Lors de traitements thermiques à haute température, une atmosphère inerte (argon) sera utilisée afin de limiter la volatilisation, principalement du silicium. En effet, les pressions d'équilibre sont respectivement 50 et 1000 fois plus importantes à 1350 et 1500°C qu'à 1200°C et atteignent des valeurs non négligeables de respectivement 2.10^{-4} Pa (1350°C) et $5{,}3.10^{-3}$ Pa (1500°C).

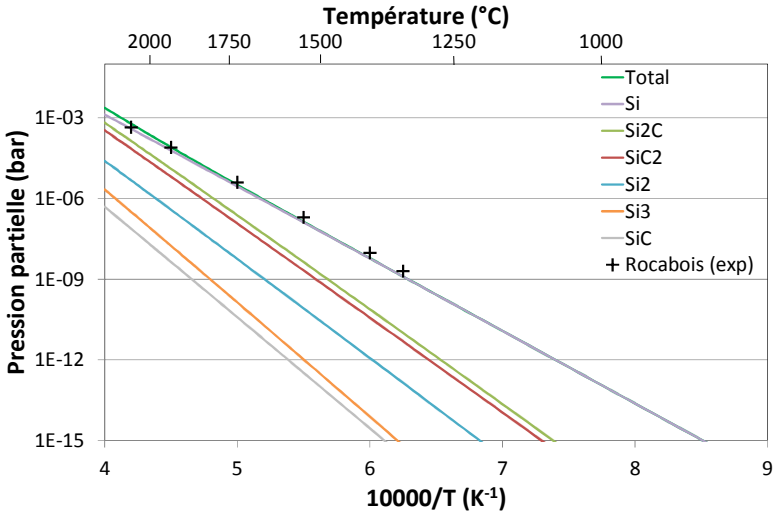


Figure 49 : Pressions partielles d'équilibre des différentes espèces issues du SiC obtenues par le calcul et comparées aux données expérimentales [175].

III.3. Diagrammes ternaires

III.3.1. Système Ta – Si – C

Les équilibres de phase dans le système Ta – Si – C sont calculés aux températures étudiées, i.e. entre 1050 et 1500°C, et représentés sur la Figure 50. Il apparaît dans tous les cas que le SiC n'est pas en équilibre avec Ta d'un point de vue thermodynamique à toutes ces températures car l'axe Ta-SiC croise plusieurs équilibres. Les domaines de composition des phases carbures TaC_{1-x} et Ta_2C_{1-x} sont modélisés. Le composé ternaire est quant à lui modélisé par $Ta_5Si_3C_x$ dont la stœchiométrie en carbone évolue dans cette gamme de température, entre $x = 0,45$ et $x = 1$. Néanmoins, des incertitudes subsistent quant aux équilibres entre les différentes phases du système suite au manque de données expérimentales. En effet, les composés de type TaC_{1-x} sont en équilibre avec $TaSi_2$ sur l'ensemble de la gamme de x, sauf lorsque la concentration en carbone est minimale, $TaC_{x\ min}$ est en équilibre avec Ta_5Si_3C. Le composé ternaire $Ta_5Si_3C_x$ est en équilibre avec Ta_2C (en équilibre avec Ta_5Si_3 et Ta_2Si) pour l'ensemble des x alors que le reste du domaine de composition de Ta_2C_{1-x} est en équilibre avec Ta_3Si ou Ta_3Si et Ta_2Si (à 1500°C).

L'évolution notable observée lors de l'augmentation de la température est l'apparition d'une phase liquide du côté riche en silicium, due à la formation d'eutectiques dans les systèmes Si – Ta et Si – C respectivement aux températures de 1400 et de 1405°C. Heureusement, l'interaction Ta – SiC ne peut former une phase liquide (Si) car ceci supposerait que le potentiel chimique du silicium devrait augmenter. En effet, en passant de SiC à Ta, les potentiels chimiques du carbone et du silicium doivent décroître alors que celui du métal doit augmenter (§ V.1). La phase liquide étant à l'intérieur du triangle du triphasé $TaSi_2$ – Si – SiC, elle ne doit pas apparaître. Ce résultat est confirmé par la littérature qui n'a pas mis en évidence la présence de phases liquides à de telles températures dans le système Ta – SiC. D'un point de vue cinétique, les données obtenues sur le système Ta – Si laissent penser que les seuls siliciures de tantale se formant sont Ta_5Si_3 et $TaSi_2$.

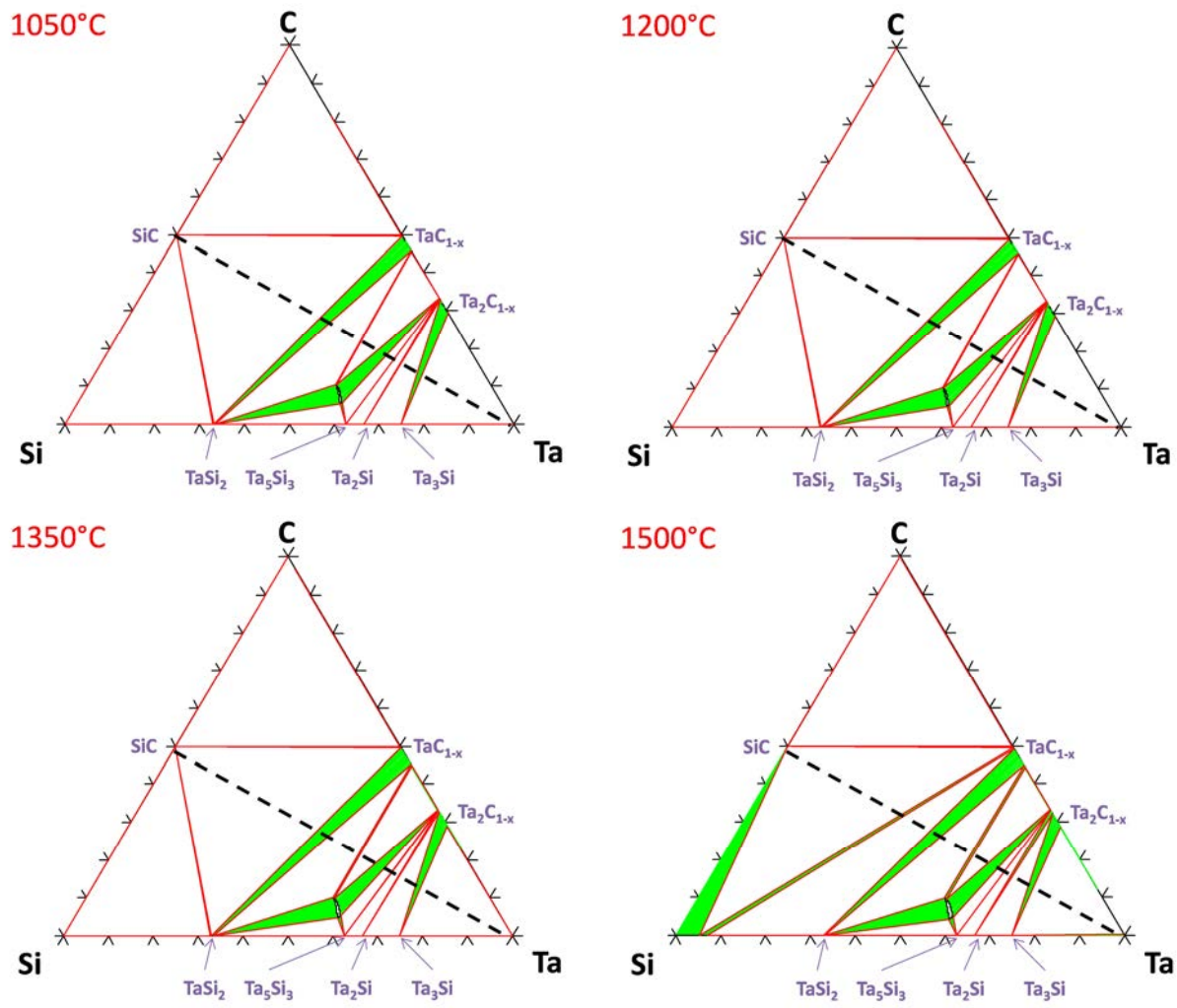


Figure 50 : Diagrammes de phases du système Ta – Si – C calculés avec Thermocalc et la base de données FUELBASE à 1050, 1200, 1350 et 1500°C.

III.3.2. Système Nb – Si – C

Les diagrammes de phases ternaires du système Nb – Si – C ont été tracés aux températures d'intérêt. Similairement au système Ta – SiC, la Figure 51 montre que le système Nb – SiC n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique et des phases doivent se former dans la zone de réaction. Bien que les données de la littérature soient contradictoires sur la composition du composé ternaire, par analogie avec le système Ta – Si – C, Nb_5Si_3C a été choisi pour cette modélisation. Contrairement au $Ta_5Si_3C_x$, Nb_5Si_3C est donné avec une stœchiométrie définie car l'évolution de l'enthalpie de Gibbs en fonction de la concentration en carbone n'est pas connue. NbC_{1-x} est en équilibre avec SiC, $NbSi_2$ et C ainsi que, à ses extrema de composition, Nb_2C et Nb_5Si_3. Au sein du domaine de composition, deux équilibres apparaissent. L'un avec Nb_5Si_3C et l'autre avec Nb_5Si_3 respectivement aux fortes et aux faibles concentrations en carbone.

Le domaine de composition du composé Nb_2C_{1-x} augmente avec la température. A 1500°C, une phase liquide apparait également suite à la présence d'eutectiques entre Si et SiC et Si et $NbSi_2$. De même que pour le système Ta – Si – C, cette phase liquide reste confinée au triangle Si – SiC – $NbSi_2$ et, suivant la loi des potentiels chimiques, ne doit pas apparaître. Les résultats de la littérature n'ont pas fait état de la présence d'une phase liquide dans les couples Nb/SiC.

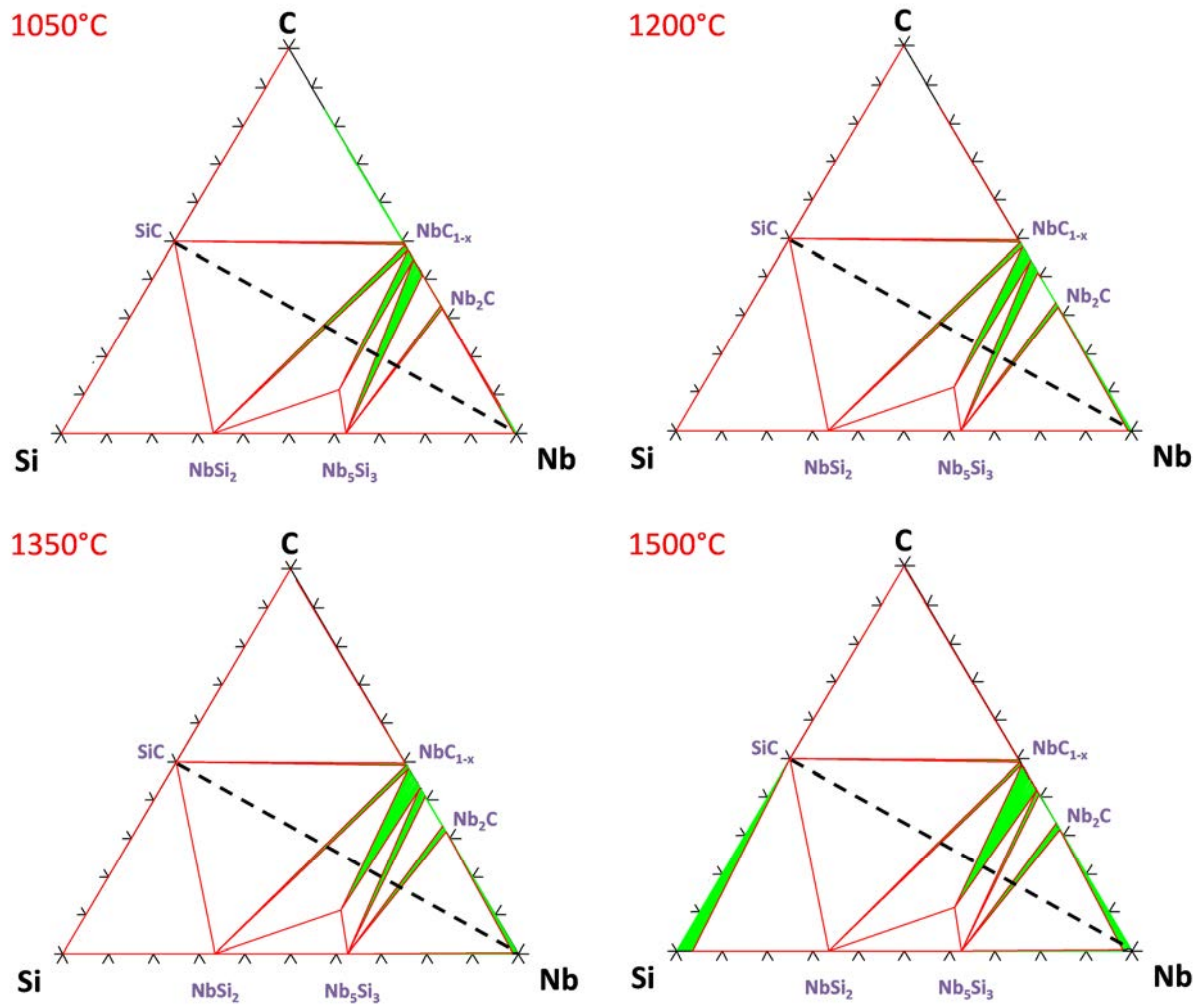


Figure 51 : Diagrammes de phases du système Nb – Si – C calculés avec Thermocalc et la FUELBASE à 1050, 1200, 1350 et 1500°C.

IV. Etude expérimentale des interactions entre SiC et Ta/Nb

IV.1. Introduction

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus sur l'interaction entre le SiC CVD et les composites SiC/SiC avec le tantale et le niobium sont présentés. Des traitements thermiques entre 1050 et 1500°C ont été effectués pour des durées variables (jusqu'à 1000 h) (Tableau 9). Dans une première partie, la morphologie globale et l'évolution de l'épaisseur des couches réactionnelles sont décrites à 1200°C. L'influence de la température sur la composition de la zone d'interaction aux différentes températures étudiées sera ensuite établie. Par ailleurs, une comparaison des données obtenues par microsondes électronique et nucléaire permettra de statuer sur la composition de l'unique composé ternaire détecté dans le système Nb – Si – C.

IV.2. Morphologie de la zone de réaction

Selon la réactivité de l'échantillon, différentes morphologies et tailles de grains sont observées au niveau de la zone de réaction. Les couches de réaction apparaissant au sein du tantale et du niobium après un traitement thermique de 1000 h à 1200°C sont présentées (Figure 52.a et b). Les observations ont été effectuées par MEB (électrons rétrodiffusés). Les zones supérieures et inférieures correspondent respectivement aux couches de composite SiC/SiC à l'extérieur et à l'intérieur de la gaine sandwich. Dans les deux cas (Nb et Ta), la réactivité est plus marquée à l'extérieur de l'échantillon qu'en zone interne. Ce phénomène est probablement dû au meilleur contact en face externe étant donné que le coefficient de dilatation thermique des métaux est plus important que celui du SiC (4.10^{-6}, $6{,}3.10^{-6}$ et $7{,}3.10^{-6}$ K^{-1} pour respectivement SiC, Ta et Nb). Différentes morphologies sont observées pour les deux métaux.

Pour le tantale, la zone de réaction est composée de quatre couches de compositions différentes et la présence de précipités au sein du métal est observée, principalement du côté de la face interne. Les grains sont révélés au MEB car leur orientation influe sur la quantité d'électrons rétrodiffusés. Une structure similaire est présente dans l'ensemble des couches avec des grains allongés perpendiculairement à la surface de contact, correspondant donc à une croissance colonnaire. Une accumulation de lacunes apparait au niveau de l'interface entre la première et la seconde couche (de 10 µm d'épaisseur chacune) de réaction et crée ainsi des porosités dans le matériau. Les deux dernières couches sont d'épaisseurs plus faibles avec 3 µm pour la couche 3 et 6 µm pour la couche 4.

En ce qui concerne le niobium, la même asymétrie apparait entre l'intérieur et l'extérieur de la gaine sandwich. L'épaisseur de la zone de réaction est par ailleurs plus importante (~ 30 µm contre ~ 60 µm pour la zone d'interaction externe respectivement des couples Ta/SiC et Nb/SiC après 1000 h à 1200°C). De même que dans le cas du tantale, la zone de réaction est composée de quatre couches. Une première couche régulière est en contact avec une autre d'une épaisseur bien plus importante (resp. 9 et 38 µm). A nouveau, la présence de porosités est constatée entre la première et la seconde couche. Une troisième couche d'épaisseur très restreinte (2 µm) semble apparaître en certains points de l'échantillon. Enfin, une dernière couche d'épaisseur très irrégulière (9 ± 3 µm) est notée. Pour le niobium, il n'y a par contre pas d'apparition de précipités dans le métal. La première phase est la plupart du temps absente en zone interne et sa présence doit dépendre du contact entre le métal et le composite.

Par ailleurs, une décohésion avec le carbure de silicium est observée aux faces externes et internes après refroidissement. La couche réactionnelle n'est ainsi plus en contact avec le SiC et il peut s'ensuivre une diminution de la conductivité thermique de la gaine « sandwich ». L'application gainage étant envisagée, la meilleure conductivité thermique possible est nécessaire afin d'éviter des surchauffes du matériau en cours de fonctionnement.

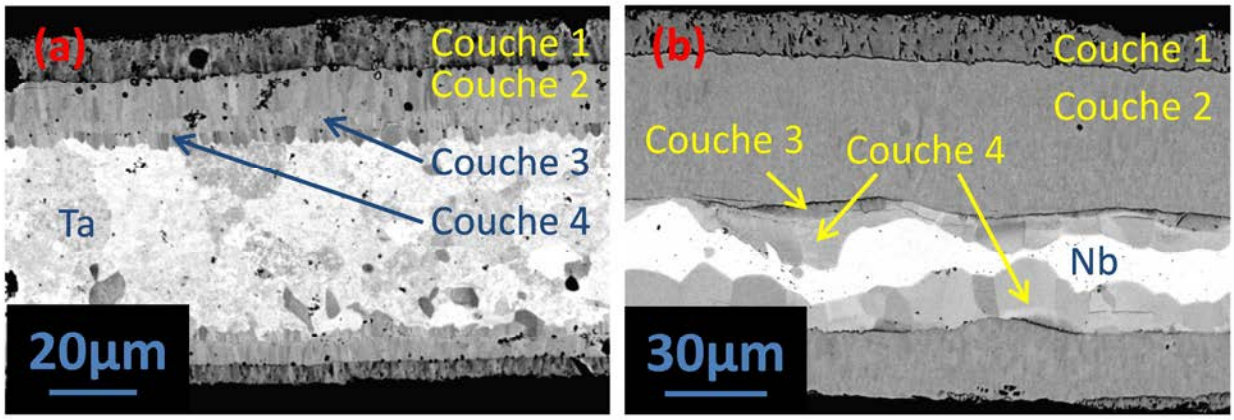


Figure 52 : Zone de réactivité de l'échantillon par MEB après 1000h à 1200°C du « sandwich » : (a) Tantale – SiC/SiC ; (b) Niobium – SiC/SiC.

IV.3. Evolution de l'épaisseur de la zone d'interaction à 1200°C

Ce paragraphe a pour objectif de donner un premier aperçu de la cinétique de réaction dans les systèmes Ta/SiC et Nb/SiC en fonction du temps pour les différentes géométries étudiées à une température de 1200°C. Des traitements thermiques de 63, 250, 570 et 1000 h ont été effectués. L'étude de la réactivité en fonction de la température sera quant à elle effectuée dans le paragraphe (§ V.3) de la discussion et directement comparée aux résultats de la bibliographie sur les systèmes Ta/SiC et Nb/SiC.

La Figure 53 présente l'évolution de l'épaisseur totale et des différentes couches en fonction du temps pour un traitement thermique à 1200°C pour les systèmes Nb/SiC (a) et Ta/SiC (b). Quel que soit le système considéré, l'augmentation de l'épaisseur totale présente une dépendance en fonction de la racine carrée du temps. Ce résultat confirme donc ceux de la littérature ayant fait état d'une évolution parabolique de l'épaisseur de la couche réactionnelle en fonction du temps ($x^2 = k_p.t$).

L'observation de l'évolution de l'épaisseur des différentes couches fait apparaître des résultats contrastés. Pour le système Nb/SiC (Figure 53.a), l'épaisseur de la couche 2 montre également une évolution en fonction de $\sqrt{t}$. Les couches 3 et 4 ont été regroupées car les micrographies révèlent une croissance concomitante de ces deux couches (Figure 52.b). Etant donné les faibles épaisseurs considérées pour la couche 1 et l'ensemble 3 + 4 (< 10 µm), les écarts-type considérés et le nombre de points expérimentaux (4), il n'est pas possible de certifier que ces épaisseurs évoluent de manière quadratique par rapport au temps bien que les résultats le suggèrent fortement.

En ce qui concerne les couples Ta/SiC (Figure 53.b), l'épaisseur de la couche 2 présente une évolution en fonction de $\sqrt{t}$. De nouveau, en considérant les épaisseurs des couches 1, 3 et 4 et les écart-types importants, les résultats semblent indiquer une évolution des épaisseurs en fonction de $\sqrt{t}$.

Les épaisseurs mesurées ont ainsi été reportées en fonction de la racine carrée du temps. Ces mesures peuvent donc être analysées par régression linéaire.

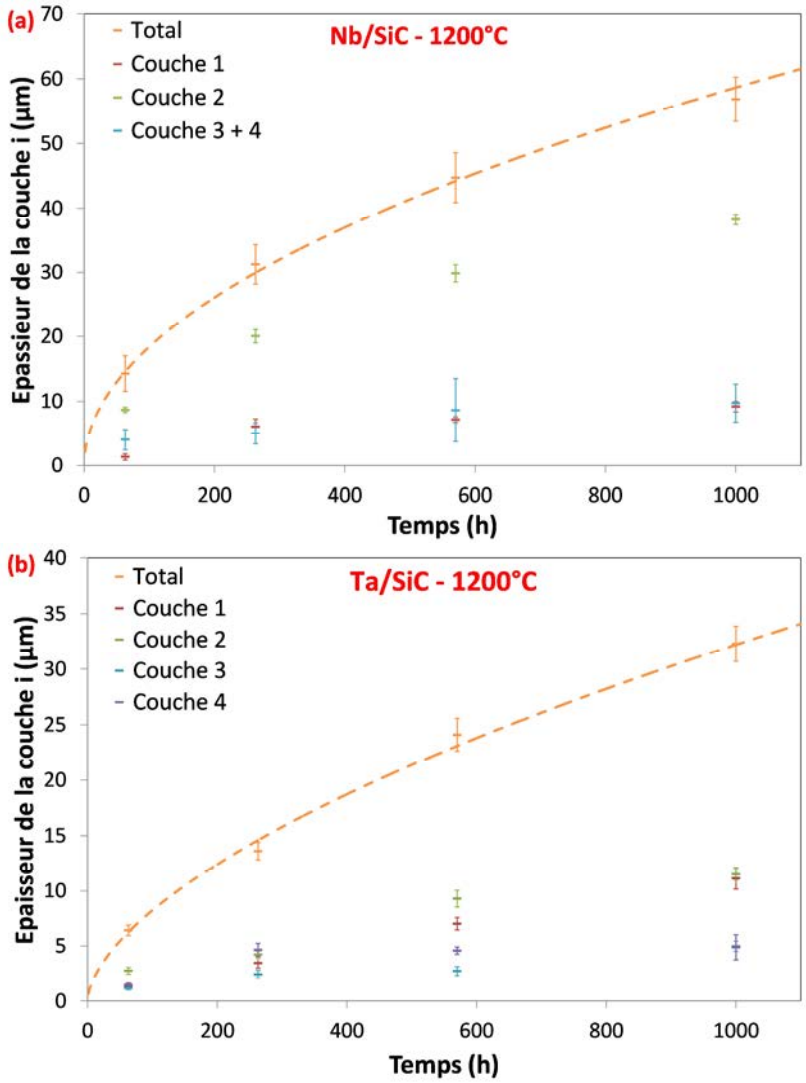


Figure 53 : Evolution de l'épaisseur totale et des différentes couches en fonction du temps à 1200°C pour les couples de diffusion Nb/SiC (a) et Ta/SiC (b).

L'épaisseur de la zone interne de la gaine sandwich n'a pas été tracée car elle varie fortement en fonction de la position sur l'échantillon et du temps. Etant donné que le métal est simplement plaqué sur le composite SiC/SiC, il est possible que le contact soit plus ou moins bon en fonction de la zone de l'échantillon. De fait, des variations importantes de l'épaisseur globale du côté interne du composite apparaissent pour une même durée et aucune relation ne peut être tirée de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps pour la zone interne de l'échantillon.

Les couples Ta/SiC (Figure 54) montrent une bonne corrélation pour de longues durées (570 et 1000 h à 1200°C) et une réactivité plus importante pour la gaine sandwich pour les temps les plus courts. En revanche, pour une température de 1200°C, une bonne correspondance entre les données obtenues sur les couples de diffusion et sur l'extérieur de la gaine sandwich est obtenue dans le cas du niobium : les droites ont le même coefficient directeur (constante parabolique) mais des ordonnées à l'origine différentes (Figure 55). Ces résultats sont dus au mode de fabrication de la gaine sandwich.

En effet, la fabrication de la couche externe nécessite le dépôt de matrice par CVI. Ce processus s'effectuant à haute température (900 – 1000°C), il y a une réaction de l'échantillon lors de l'étape de

fabrication, aussi bien dans le cas du tantale que dans le cas du niobium (Figure 56). Les épaisseurs des zones réactionnelles formées en extérieur du liner sont respectivement de 3 et 5 µm. De fait, ces faibles épaisseurs ne permettent pas une détermination avec précision de la composition de ces zones avec les techniques usuelles utilisées. Néanmoins, la zone formée dans le cas du tantale semble avoir la même allure qu'après un traitement thermique à 1200°C (Figure 52.a) avec une accumulation de lacunes formant ainsi des porosités au niveau de l'interface entre la première et la seconde couche. Une structure tri-couches est observée dans le cas du niobium qui semble également correspondre aux résultats observés à 1200°C (Figure 52.b). La troisième couche, en contact avec le métal, est irrégulière correspondant probablement à la structure de la couche 4 de la Figure 52.b. La présence de porosités est moins marquée dans ce cas-là.

La constante parabolique peut être déterminée selon la relation $x^2 = k_p.t$ avec x l'épaisseur de la zone d'interaction et t la durée du traitement thermique à partir des pentes des courbes des figures ci-après.

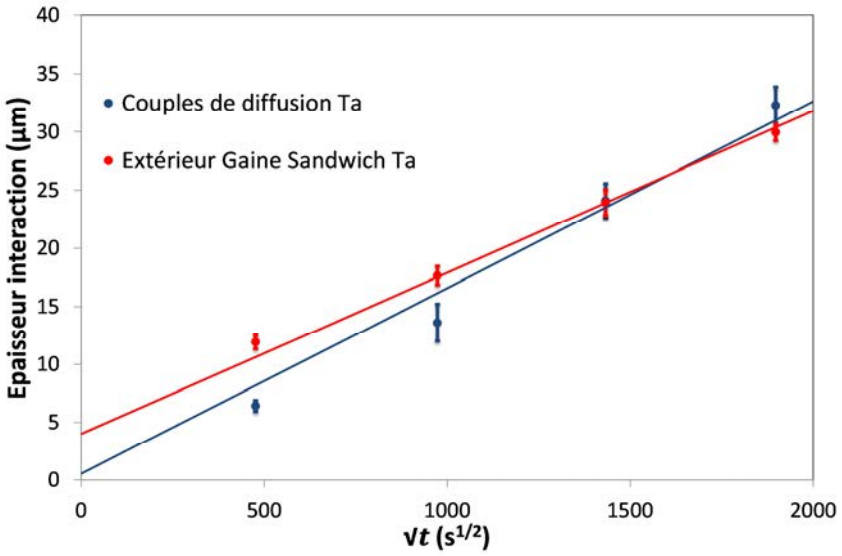


Figure 54 : Evolution de l'interaction Ta/SiC en fonction du temps à 1200°C.

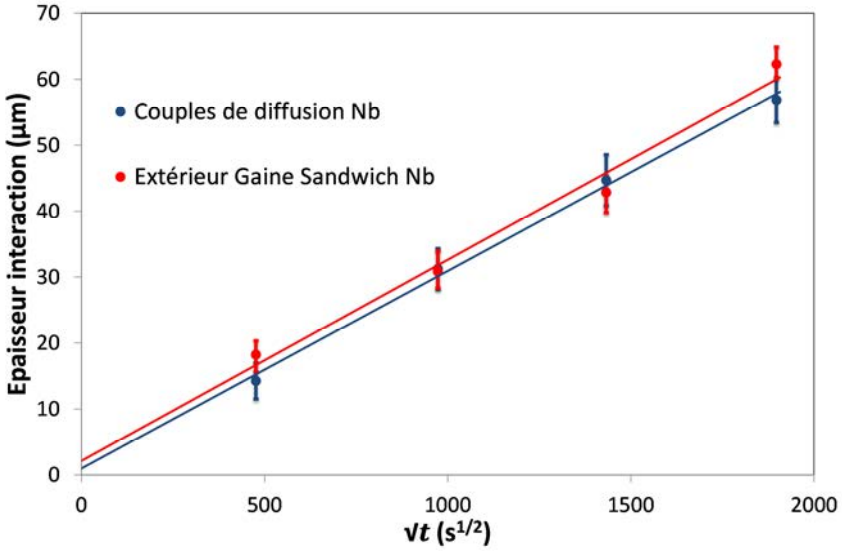


Figure 55 : Evolution de l'interaction Nb/SiC en fonction du temps à 1200°C.

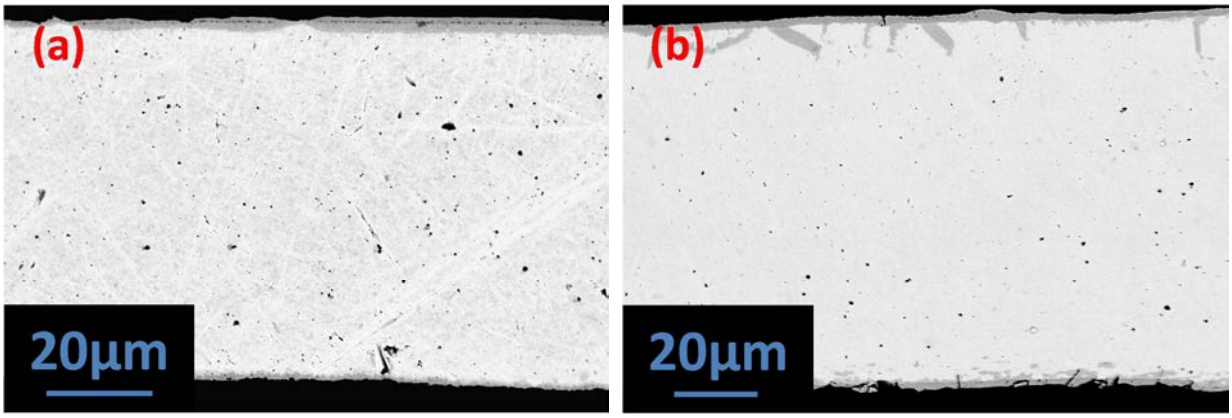


Figure 56 : Etat de surface initial du métal après fabrication pour la gaine tantale (a) et niobium (b).

IV.4. Composition des phases formées

IV.4.1. Après traitement thermique à 1200°C

Afin de déterminer la composition des phases formées, les microsondes électronique et nucléaire ont été utilisées. En particulier, des cartographies par imagerie X ou PIXE permettent d'avoir une image de la répartition des éléments dans les différentes couches. La taille de la zone sondée en microsonde de Castaing est de l'ordre du μm^2 alors que celle en microsonde nucléaire est de 3x3 μm^2.

IV.4.1.1. Tantale

La Figure 57 présente une cartographie X (EDX) réalisée sur un échantillon de gaine « sandwich » ayant subi un traitement thermique de 1000 h à une température de 1200°C. Les cartographies montrent de fortes disparités dans les concentrations des différents éléments, ce que corrobore l'analyse par microsonde nucléaire (Figure 58). La composition des différentes phases est ensuite effectuée et résumée dans la Tableau 11. Au niveau de l'extérieur du liner métallique, un appauvrissement important en silicium est observé : la zone de réaction est constituée d'une phase carbure de type TaC_{1-x}. Ensuite, une phase ternaire contenant les trois éléments dont la composition a été déterminée à $Ta_5Si_{2,91}C_{0,63}$ et $Ta_5Si_{2,90}C_{0,89}$ respectivement par microsondes électronique et nucléaire. Ces mesures sont en accord avec la composition de la phase $Ta_5Si_3C_x$. Un appauvrissement en carbone est ensuite constaté et en réalité deux phases sont détectées. Les épaisseurs sont trop faibles pour être mesurées par NRA/PIXE, seule la microsonde de Castaing a permis la détermination de la composition de ces couches. Le composé en contact avec le ternaire est de stœchiométrie expérimentale $Ta_{5,20}Si_3$ ce qui se rapproche du composé Ta_5Si_3 alors que le composé en contact du métal est de stœchiométrie de $Ta_{2,07}Si$, proche de Ta_2Si. Enfin, la cartographie X du carbone montre que les précipités au sein du métal sont fortement enrichis en carbone et des pointés révèlent une composition proche de Ta_2C. Néanmoins, la phase Ta_2C n'est pas présente sous la forme d'une couche continue dans l'échantillon. Il est possible que son épaisseur soit trop faible pour être détectée mais aussi qu'elle n'apparaisse pas dans de telles conditions.

Une représentation de la zone de réaction est présentée en Figure 59. Le chemin de diffusion est donc le suivant :

$$SiC / TaC_{1-x} / Ta_5Si_3C_x / Ta_5Si_3 / Ta_2Si / (Ta_2C)_{\text{précipités}} / Ta.$$

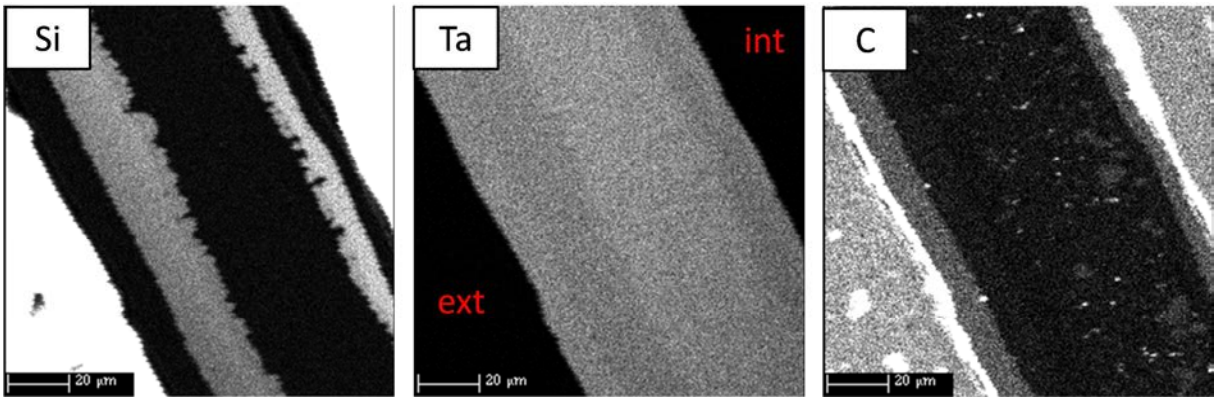


Figure 57 : Cartographie X par WDS d'une gaine « sandwich » en tantale après 1000h à 1200°C.

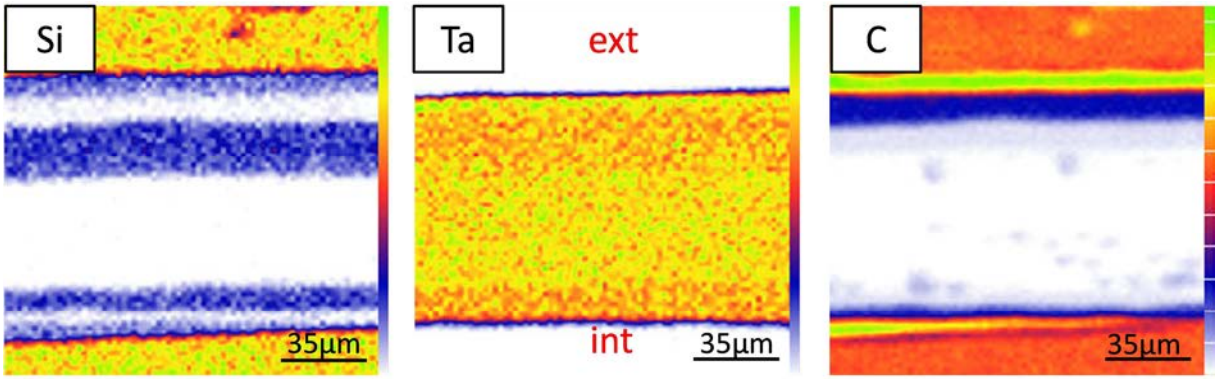


Figure 58 : Résultats de l'analyse par NRA (Si, C) et PIXE (Ta) d'une gaine « sandwich » en tantale après 1000h à 1200°C.

Phase	Epaisseur moyenne (µm)	Microsonde électronique (%at.)	Microsonde nucléaire (%at.)
TaC_{1-x}	9,9 ± 0,6	Ta : 56	Ta : 53,3
		C : 45,2	C : 46,7
$Ta_5Si_3C_x$	10,4 ± 0,7	Ta : 58,5	Ta : 56,9
		Si : 34,1	Si : 33,0
		C : 7,4	C : 10,1
Ta_5Si_3	3,4 ± 0,4	Ta : 63,4	
		Si : 36,6	
Ta_2Si	6,0 ± 0,8	Ta : 67,5	
		Si : 32,5	

Tableau 11 : Epaisseur et composition des différentes couches réactionnelles par analyse EPMA et par faisceau d'ions incidents pour le système Ta/SiC à 1200°C pendant 1000 h.

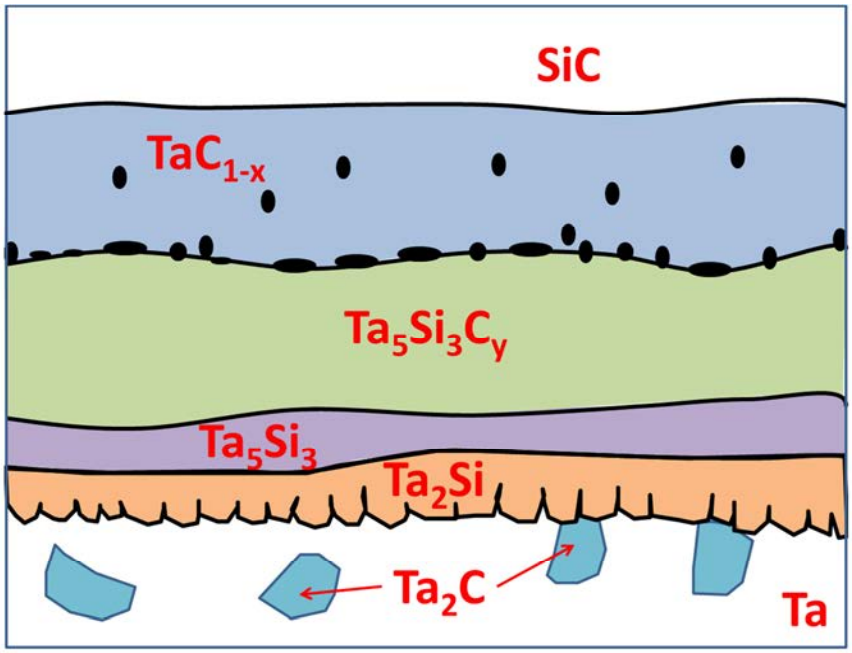


Figure 59 : Schéma de la zone de réaction dans le système Ta/SiC à 1200°C.

IV.4.1.2. Niobium

La réactivité du niobium est plus marquée que celle du tantale pour une température et une durée identiques et conduit donc à des zones d'interaction d'épaisseurs plus importantes, ce qui facilite la détection par PIXE, RBS et NRA. A nouveau, un fort appauvrissement en silicium apparait au contact du métal : il s'agit d'un carbure de niobium (NbC_{1-x}) (Figure 60). Les résultats diffèrent entre les analyses réalisées avec les deux techniques. En effet, la microsonde nucléaire donne des concentrations en carbone plus importantes. Etant donnée la taille de la sonde en analyse par faisceau d'ions, il est possible que la présence de porosités à l'interface entre le NbC_{1-x} et la phase adjacente vienne perturber les mesures de la concentration en carbone.

La détermination de la stœchiométrie du composé ternaire du système Nb – Si – C constituait l'un des objets de cette étude. L'opportunité de pouvoir mettre en œuvre deux techniques comparatives permet d'avoir plus de certitudes sur sa composition : $Nb_5Si_{2,86}C_{0,62}$ par WDS et $Nb_5Si_{3,01}C_{0,84}$ par NRA/PIXE (Tableau 12). On peut alors légitimement penser que l'on a une composition similaire à celle obtenue pour le système Ta/SiC avec le composé $Nb_5Si_3C_y$. Les différences principales résident dans la composition des phases internes. En effet, la cartographie NRA du carbone montre deux concentrations différentes en carbone dans cette zone, trop fines pour avoir une mesure précise par ces techniques (Figure 61). L'analyse WDS de la phase très irrégulière au contact du métal montre qu'elle est constituée de Nb_2C. L'épaisseur fine de l'autre couche de carbure nécessite de faire des traversées en biais pour avoir plus de précision sur la composition. Il en ressort une composition du type NbC_{1-z} avec $z > x$, c'est-à-dire un appauvrissement en carbone par rapport à la phase NbC_{1-x} observée précédemment. Par rapport au système Ta/SiC, il a été constaté les absences de couches de siliciures au contact du métal et de précipités de carbure. Un schéma de la zone de réaction peut être observé en Figure 62. Le chemin de diffusion déterminé expérimentalement est donc le suivant :

$$SiC / NbC_{1-x} / Nb_5Si_3C_y / NbC_{1-z} / Nb_2C / Nb.$$

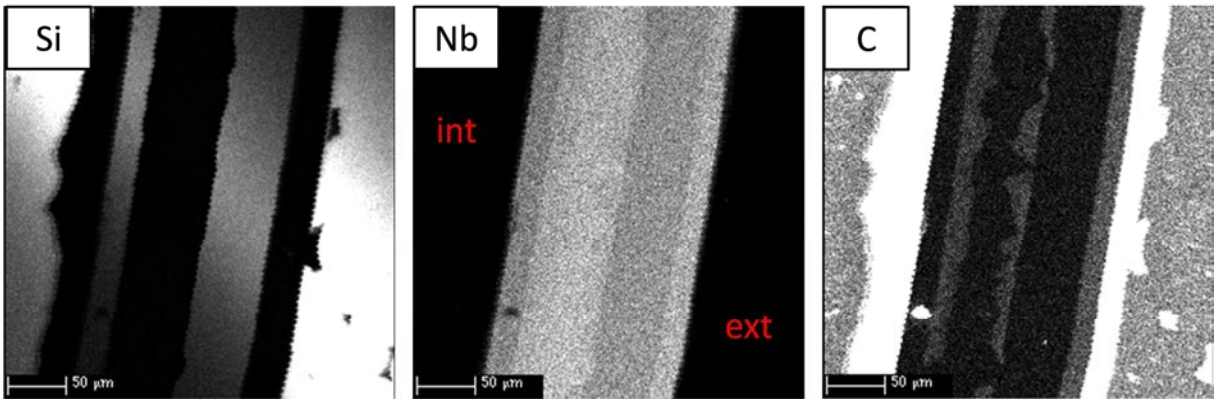


Figure 60 : Cartographie X par WDS d'une gaine « sandwich » en niobium après 1000h à 1200°C.

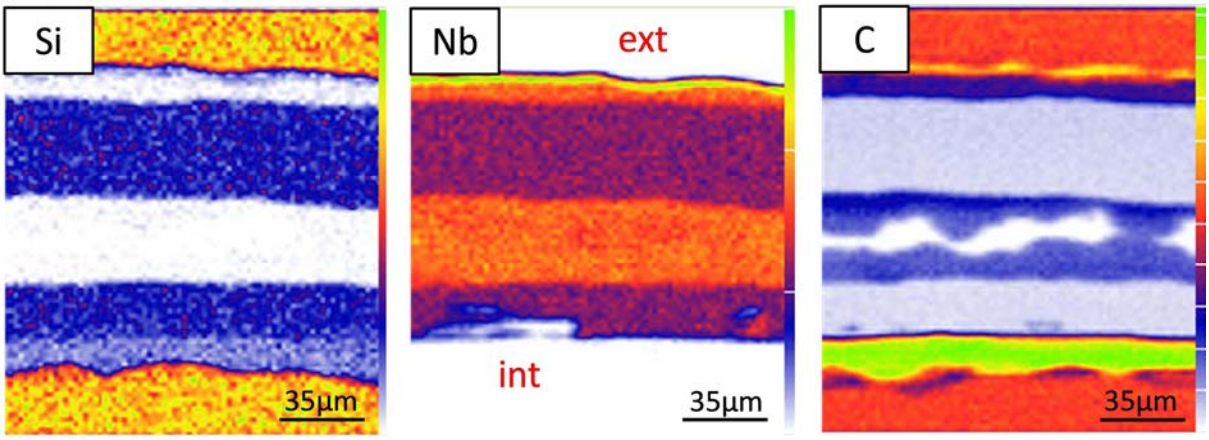


Figure 61 : Résultats de l'analyse par NRA (Si, C) et PIXE (Nb) d'une gaine « sandwich » en niobium après 1000h à 1200°C.

Phase	Epaisseur moyenne (µm)	Microsonde électronique (%)	Microsonde nucléaire (%)
NbC_{1-x}	9,2 ± 0,8	Nb : 57,7 C : 42,0	Nb : 51 C : 48
$Nb_5Si_3C_y$	38,2 ± 0,8	Nb : 59,0 Si : 33,7 C : 7,3	Nb : 56,5 Si : 34,0 C : 9,5
NbC_{1-z}	2,3 ± 1,6	Nb : 61,2 C : 38,6	
Nb_2C	8,5 ± 3,1	Nb : 69,5 C : 30,4	Nb : 77,0 C : 22,2

Tableau 12 : Epaisseur et composition des différentes couches réactionnelles par analyse EPMA et par faisceau d'ions incidents pour le système Nb/SiC à 1200°C pendant 1000h.

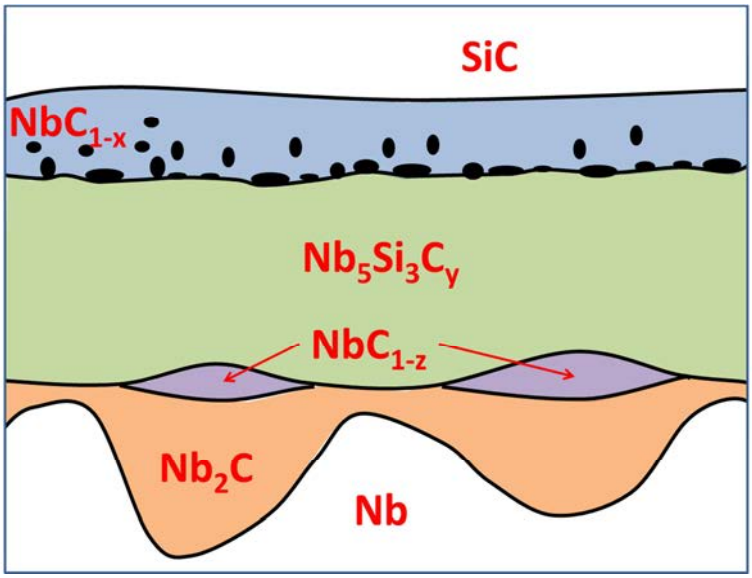


Figure 62 : Schéma de la zone de réaction dans le système Nb/SiC à 1200°C.

IV.4.2. Evolution avec la température

Les traitements thermiques des échantillons ont été effectués à quatre températures différentes. L'objectif de cette section est de déterminer si une différence de composition est observée en fonction de la température étudiée. Afin de ne pas alourdir cette section, les analyses par microsondes électronique et nucléaire sont données en Annexe I.

IV.4.2.1. 1050°C

Les zones de réaction pour les couples Ta/SiC sont les mêmes que celles détectées à 1200°C (Figure 63). Logiquement, les épaisseurs sont plus fines pour une durée identique et la phase réactionnelle en face interne a du mal à se développer. Dans les couples Nb/SiC, les deux premières zones de réaction (NbC_{1-x} et $Nb_5Si_3C_y$) sont régulières. Les dernières phases se forment ensuite au niveau de la zone de l'interface $Nb_5Si_3C_y$/Nb où des « zones de nucléation » croissent pour probablement former à des durées plus longues une couche irrégulière mais continue de Nb_2C. Il est noté qu'à chaque point de germination deux phases sont retrouvées : une très fine couche au contact de $Nb_5Si_3C_y$, qui semble croître au dépend de cette dernière et composée de NbC_{1-z} ainsi que du Nb_2C de taille et de morphologie très irrégulières.

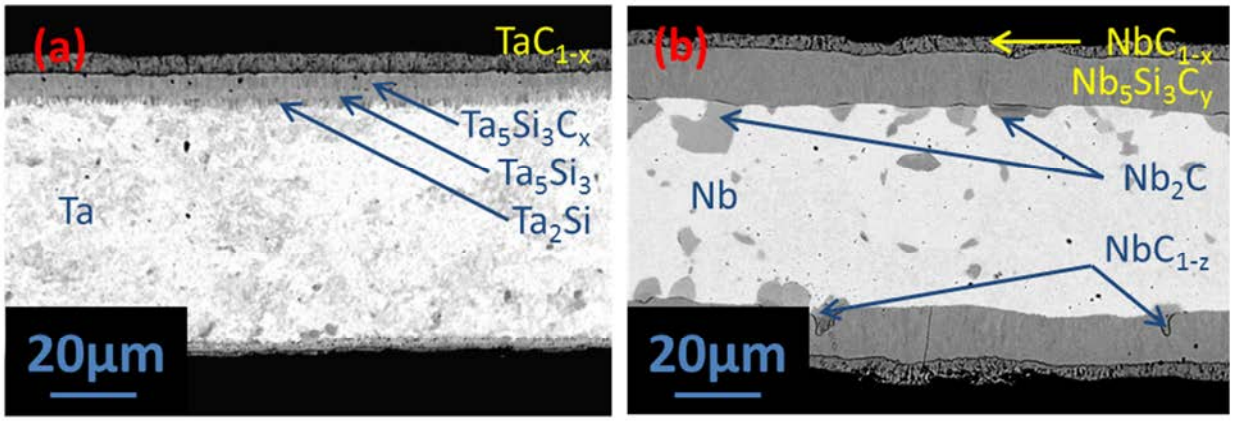


Figure 63 : Structure des couples Ta/SiC (a) et Nb/SiC (b) après un traitement thermique de 1000h à 1050°C.

IV.4.2.2. 1350°C

Dans le système Nb-SiC, les phases formées sont identiques avec toujours une couche de carbure d'épaisseur très irrégulière, n'étant pas toujours détectable, de NbC_{1-z} entre le composé ternaire et Nb_2C (Figure 64). Cependant, les porosités présentes à plus basse température à l'interface entre NbC_{1-x} et $Nb_5Si_3C_y$ sont absentes et se retrouvent plutôt à l'autre interface du $Nb_5Si_3C_y$. Une augmentation de la température modifie les flux des différentes espèces et peut donc déplacer la position de ces porosités.

Le système Ta-SiC fait état de variations plus notables. En effet, à cette température, cinq couches distinctes sont détectées. Les deux composés en contact avec le SiC sont identiques (TaC_{1-x} et $Ta_5Si_3C_x$). Ensuite, les analyses X montrent un important appauvrissement en carbone de la phase au contact de $Ta_5Si_3C_x$ dont la composition est déterminée comme étant du Ta_5Si_3. Un fin liseré apparait immédiatement à côté dont l'analyse WDS montre une absence de silicium dans cette zone : il s'agit donc d'une phase carbure. Malheureusement, la faible épaisseur de cette zone (1 – 2 µm) ne permet pas de déterminer avec précision sa composition avec les techniques utilisées mais les résultats de microsonde électronique laissent penser qu'il s'agit de Ta_2C. Enfin, au contact du métal, le carbone est à nouveau absent et une phase siliciure se forme : Ta_2Si.

Les chemins de diffusion sont donc les suivants à 1350°C :

$$SiC / NbC_{1-x} / Nb_5Si_3C_y / NbC_{1-z} / Nb_2C / Nb$$

$$SiC / TaC_{1-x} / Ta_5Si_3C_x / Ta_5Si_3 / Ta_2C / Ta_2Si / Ta$$

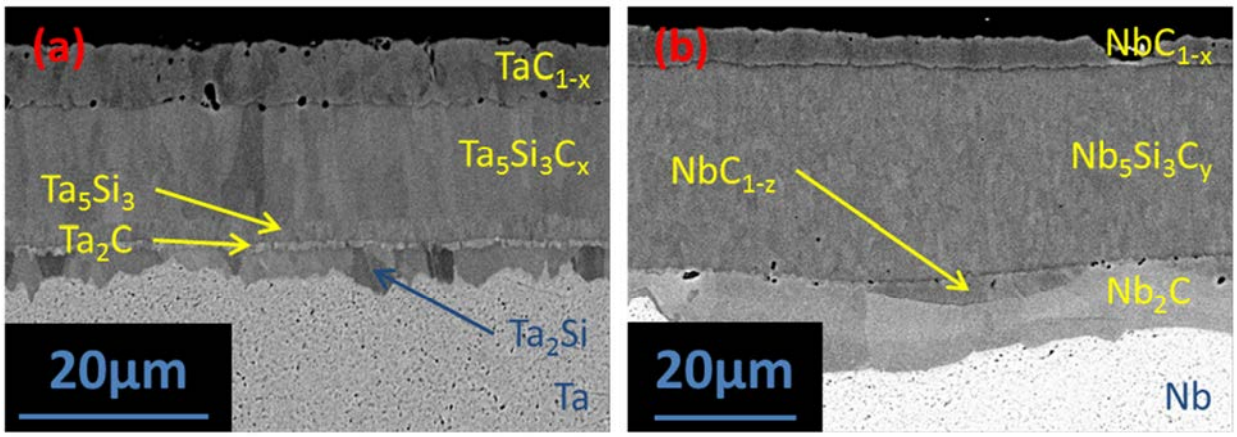


Figure 64 : Interfaces Ta/SiC (a) et Nb/SiC (b) après 100 h de traitement thermique à 1350°C.

IV.4.2.3. 1500°C

La structure de la couche de réaction est similaire à celle observée à 1350°C pour le système Nb/SiC (Figure 65). Les porosités ont disparues de l'interface $NbC_{1-x}/Nb_5Si_3C_y$ et l'épaisseur de la couche de NbC_{1-z} entre $Nb_5Si_3C_y$ et Nb_2C est très réduite. Par contre, pour le système Ta/SiC, il n'y a plus que quatre couches distinctes comparativement à ce qui a été observé à une température de 1350°C. La couche de Ta_5Si_3 entre Ta_2C et $Ta_5Si_3C_x$ a disparu alors que le liseré de Ta_2C observé précédemment s'est épaissi. Comme pour le système Nb/SiC, les porosités ont disparu de l'interface $TaC_{1-x}/Ta_5Si_3C_x$ et se retrouvent, en quantité moins importante, au niveau de l'interface Ta_2C/Ta_2Si.

Les chemins réactionnels sont alors les suivants à 1500°C :

$$SiC / NbC_{1-x} / Nb_5Si_3C_y / NbC_{1-z} / Nb_2C / Nb$$

$$SiC / TaC_{1-x} / Ta_5Si_3C_x / Ta_2C / Ta_2Si / Ta$$

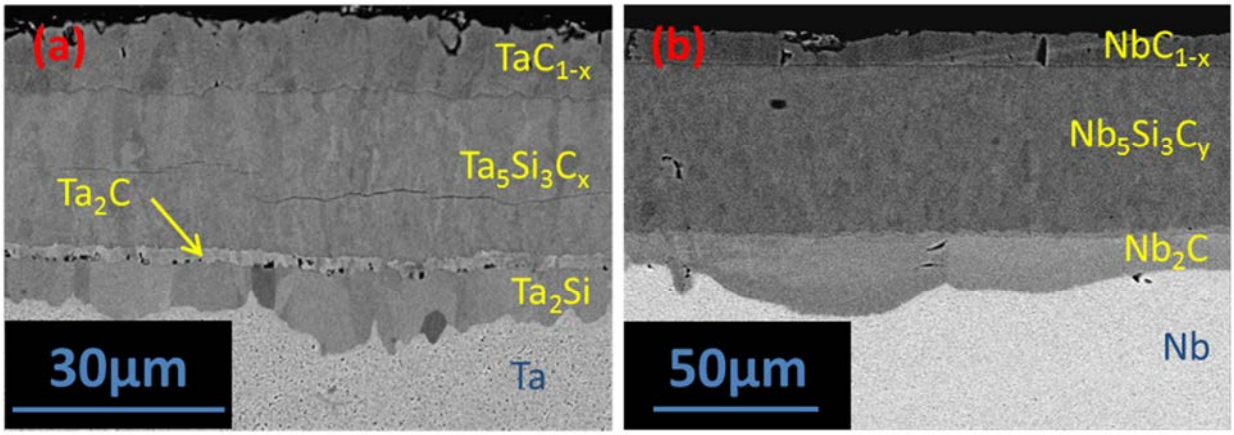


Figure 65 : Interfaces Ta/SiC (a) et Nb/SiC (b) après 48h de traitement thermique à 1500°C.

IV.4.3. Comparaison des géométries

L'intérêt de la comparaison entre les couples de diffusion et la géométrie gaine sandwich est de déterminer si le comportement est identique dans les deux cas, ce qui permettra d'évaluer avec précision les épaisseurs attendues pour une température et une durée données. De plus, pour les durées les plus longues à haute température, l'épaisseur du liner métallique (environ 70 µm dans cette étude) peut se retrouver insuffisante et réagir quasiment entièrement : le système ne peut plus être considéré en milieu semi-infini et la réactivité au niveau d'une face de l'échantillon peut être influencée par celle de l'autre côté. De nouvelles phases peuvent également se former lorsque l'ensemble du liner aura réagi car les éléments continuent à diffuser et les potentiels chimiques tendent à s'équilibrer.

Les couples de diffusion à 1050°C n'ont hélas pas pu être analysés car l'épaisseur de la zone d'interaction est trop faible. De plus, à ces températures, il est possible que l'état de surface influe fortement sur la réactivité de l'échantillon. Bien que les échantillons aient été polis et immergés dans l'acide fluorhydrique, il est possible qu'une fine couche d'oxyde limite le contact à de telles températures. C'est pourquoi à 1050°C, seuls les résultats obtenus sur les gaines sandwich seront pris en compte.

Quelle que soit la température, l'extérieur de la gaine sandwich réagit de manière analogue en formant les mêmes phases que pour les couples de diffusion aussi bien pour le tantale que pour le niobium. Par contre, certaines différences peuvent apparaître en face interne avec la présence, à 1200°C, de précipités de Ta_2C. Il est probable que le moins bon contact en face interne limite la réactivé. Il s'ensuit que le carbone diffuse à travers les différentes couches de réaction et se solubilise dans le tantale à 1200°C. En refroidissant, le carbone précipite alors sous forme de Ta_2C. A 1350°C, les compositions sont les mêmes des deux côtés de la gaine. Les épaisseurs des différentes couches en interne et en externe ne sont semblables qu'à haute température. En particulier, les phases minoritaires (Ta_2C, NbC_{1-z}) se retrouvent avoir une épaisseur assez conséquente comparativement à la zone extérieur. A 1500°C, les résultats sont analogues sur les couples de

diffusion et sur la gaine sandwich, que ce soit en face interne ou en face externe. Un exemple de la similitude de composition de la zone de réaction entre les couples de diffusion et la zone de réaction en face externe de la gaine sandwich est présenté en Figure 66.

En conclusion, la géométrie de la gaine fournit les mêmes résultats en termes de composition en face externe que les couples de diffusion entre les plaques de matériaux purs. La face interne du métal de la gaine sandwich réagit moins vis-à-vis du SiC. Ce résultat est d'autant plus marqué que la température de traitement thermique est basse. La composition et l'agencement des phases formées en interne peuvent également différer par rapport aux couples de diffusion. Pour extrapoler la réactivité de la gaine, l'épaisseur d'interaction sera donc majorée en supposant que la réactivité est identique en face interne et externe.

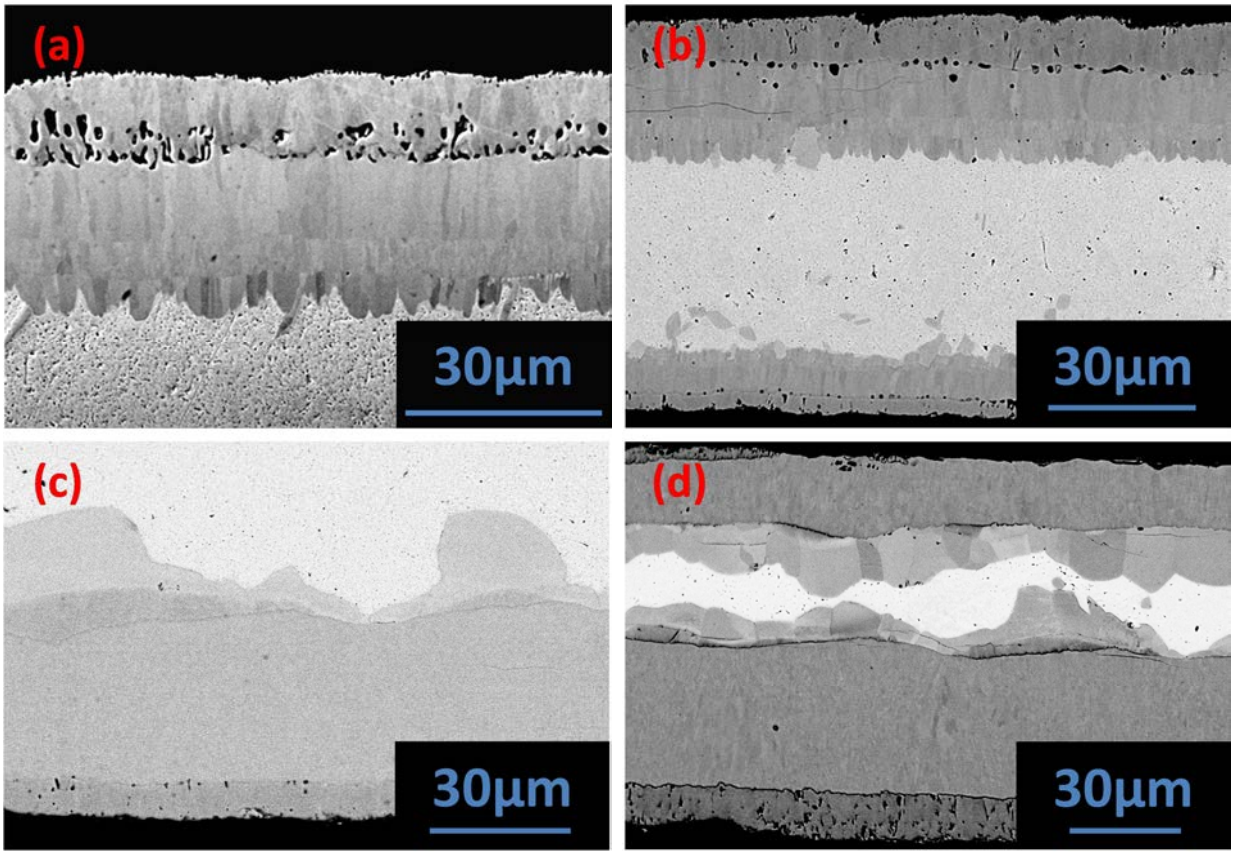


Figure 66 : Images MEB de la zone d'interaction à 1200°C après 1000h dans le système Ta/SiC ((a) Couple de diffusion et (b) Gaine sandwich) et dans le système Nb/SiC ((c) Couple de diffusion et (d) Gaine sandwich).

IV.5. Conclusion

La réactivité entre le SiC et Nb ou Ta a été étudiée entre 1050°C et 1500°C afin de déterminer la composition de la zone de réaction. Des incertitudes subsistaient sur la composition du composé ternaire dans le système Nb – Si – C mais des analyses comparatives des données obtenues par microsondes nucléaire et électronique confirment une composition proche de $Nb_5Si_3C_x$. Ceci est en accord avec les données thermodynamiques du système Nb – Si qui décrit la phase hexagonale, métastable, Nb_5Si_3 comme étant stabilisée par les impuretés interstitielles telles que le carbone. L'agencement des différentes phases a été déterminé expérimentalement. Il est apparu pour les couples Nb/SiC que la composition de la zone de réaction était identique entre 1050 et 1500°C aussi

bien pour la géométrie couple de diffusion que gaine sandwich. Une analyse cinétique de l'évolution de l'épaisseur des différentes couches en fonction de la température et du temps sera donc possible.

Par contre, pour le système Ta/SiC, il est apparu une composition semblable pour les deux géométries étudiées mais une différence de composition de la zone de réaction en fonction de la température de traitement thermique, résumée dans le Tableau 13. Les deux premières couches directement en contact du SiC sont constituées de TaC_{1-x} et de $Ta_5Si_3C_x$ et la dernière couche au contact du métal est constituée de Ta_2Si sur l'intervalle de température étudié. La différence de composition intervient entre la seconde ($Ta_5Si_3C_x$) et la dernière couche (Ta_2Si), pour lesquelles les résultats suivants sont observés :

- à 1050 et 1200°C : Ta_5Si_3 ;
- à 1350°C : Ta_5Si_3 et Ta_2C ;
- à 1500°C : Ta_2C.

Afin de simplifier l'analyse cinétique de ce système, ces couches intermédiaires seront ainsi regroupées avec la couche de Ta_2Si sous une unique appellation : $TaSi_xC_y$.

Les cinétiques d'interaction montrent un bon accord entre les deux types de géométrie étudiées (couples de diffusion et face extérieure de la gaine sandwich) à 1200°C. La croissance de la zone de réaction est de type parabolique ce qui montre que l'interaction entre les métaux étudiés et le SiC correspond à un phénomène de diffusion en volume pour cette température. Les constantes paraboliques sont proches dans les deux géométries prises en compte (Tableau 14). Par contre, les ordonnées à l'origine des courbes x=f($\sqrt{t}$), caractérisant les interactions initiales et ayant lieu lors de la rampe en température, sont plus élevées dans le cas de la géométrie gaine sandwich que dans le cas des couples de diffusion. Ce résultat est probablement dû à une couche d'interaction initiale apparaissant lors du processus de fabrication de la gaine sandwich.

Température (°C)	Chemin de diffusion dans le système Ta/SiC	Chemin de diffusion dans le système Nb/SiC
1050 et 1200	SiC / TaC_{1-x} / $Ta_5Si_3C_x$ / Ta_5Si_3 / Ta_2Si / $(Ta_2C)_{précipités}$ / Ta	SiC / NbC_{1-x} / $Nb_5Si_3C_y$ / NbC_{1-z} / Nb_2C / Nb
1350	SiC / TaC_{1-x} / $Ta_5Si_3C_x$ / Ta_5Si_3 / Ta_2C / Ta_2Si / Ta	
1500	SiC / TaC_{1-x} / $Ta_5Si_3C_x$ / Ta_2C / Ta_2Si / Ta	

Tableau 13 : Résumé des chemins de diffusion pour les systèmes Ta/SiC et Nb/SiC en fonction de la température.

		Système Nb/SiC	Système Ta/SiC
Gaine sandwich	Constante parabolique	$9{,}30.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$	$1{,}63.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$
	Ordonnée à l'origine	2,7 µm	3,8 µm
Couples de diffusion	Constante parabolique	$8{,}97.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$	$3{,}47.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$
	Ordonnée à l'origine	1,0 µm	0,7 µm

Tableau 14 : Constantes paraboliques et ordonnées à l'origine de l'interaction Ta/SiC et Nb/SiC à 1200°C.

V. Discussion

V.1. Chemins de diffusion

Deux principes doivent être vérifiés d'un point de vue thermodynamique pour que la diffusion soit possible. Tout d'abord, le chemin de diffusion doit croiser au moins une fois l'axe SiC – Ta/Nb sur le diagramme de phase ternaire (M – Si – C). Dans le cas contraire, cela voudrait dire que les éléments Si et C ne diffusent pas en même quantité, ce qui est impossible. Ce principe est dit « règle du bilan de masse». Ensuite, les potentiels chimiques doivent évoluer selon la même tendance. C'est-à-dire qu'en partant du SiC vers le métal, les potentiels chimiques du silicium et du carbone doivent décroître alors que celui du métal doit augmenter. Ceci constitue la « règle des potentiels chimiques ».

Les mesures expérimentales réalisées par microsonde électronique permettent de remonter à un profil de concentration le long de la zone réactionnelle. Les points expérimentaux sont reportés sur les diagrammes de phases calculés pour les couples Ta/SiC et Nb/SiC entre 1200 et 1500°C (Figure 67).

En ce qui concerne l'interaction Nb/SiC, le chemin de diffusion est identique sur la plage de température considérée. Néanmoins, la couche de NbC_{1-z} (entre $Nb_5Si_3C_x$ et Nb_2C) n'est parfois pas présente en épaisseur suffisamment importante pour être détectée. C'est pourquoi sur le chemin de diffusion à 1500°C, la phase $Nb_5Si_3C_y$ semble directement en contact avec Nb_2C. La règle du bilan de masse est vérifiée pour toutes les températures car le segment entre NbC_{1-x} et $Nb_5Si_3C_x$ croise bien l'axe SiC/Nb. Par ailleurs, les potentiels chimiques du silicium et du carbone sont bien décroissants. En effet, NbC est en équilibre avec SiC et $NbSi_2$ donc le potentiel chimique est le même entre SiC et NbC. μ(C) et μ(Si) décroissent ensuite au sein de la phase NbC_{1-x} pour se stabiliser lors du passage à la phase $Nb_5Si_3C_x$. Bien que non modélisée, la décroissance de la concentration en carbone dans cette phase est observée et va de pair avec une diminution de μ(C) et μ(Si). Le passage à NbC_{1-z} se fait à potentiel constant puis μ(C) et μ(Si) décroissent le long du segment NbC_{1-y} – Nb. Au contraire, μ(Nb) augmente bien le long du chemin de diffusion (de SiC à Nb).

La présence de siliciures et de carbures de tantale à toutes les températures assure la vérification de la règle du bilan de masse dans le système Ta/SiC. Néanmoins, le chemin de diffusion évolue avec la température. En effet, on assiste à la formation d'une phase carbure d'épaisseur suffisamment importante pour être détectable au-delà de 1350°C entre $Ta_5Si_3C_x$ et Ta. Les phases SiC – TaC, TaC – $Ta_5Si_3C_x$, $Ta_5Si_3C_x$ – Ta_5Si_3, Ta_5Si_3 – Ta_2Si, Ta_5Si_3 – Ta_2C et Ta_2Si – Ta_2C sont en équilibre, donc les transitions observées sont possibles d'un point de vue thermodynamique. Par contre, la phase Ta_3Si n'est pas détectée et deux raisons peuvent être invoquées quant à son absence. Tout d'abord, une fine couche de Ta_2C peut être présente entre Ta_2Si et Ta, trop fine pour être détectée. Cependant, les cartographies X ne montrent pas de surconcentration en carbone au niveau de cette interface. L'explication la plus probable est que la phase Ta_3Si est soit trop fine pour être détectée, soit nécessite que les épaisseurs des autres phases soient suffisamment importantes pour que cette phase se forme. La composition de la phase carbure présente entre Ta_5Si_3 et Ta_2Si à 1350°C n'a pu être déterminée expérimentalement du fait de son épaisseur réduite (2 μm). Néanmoins, après observation du diagramme de phase, le seul carbure en équilibre avec Ta_5Si_3 et Ta_2Si est bien Ta_2C. De fait, cette phase a été définie comme étant du Ta_2C.

En somme, un bon accord est observé entre les chemins de diffusion déterminés expérimentalement et les digrammes de phases calculés.

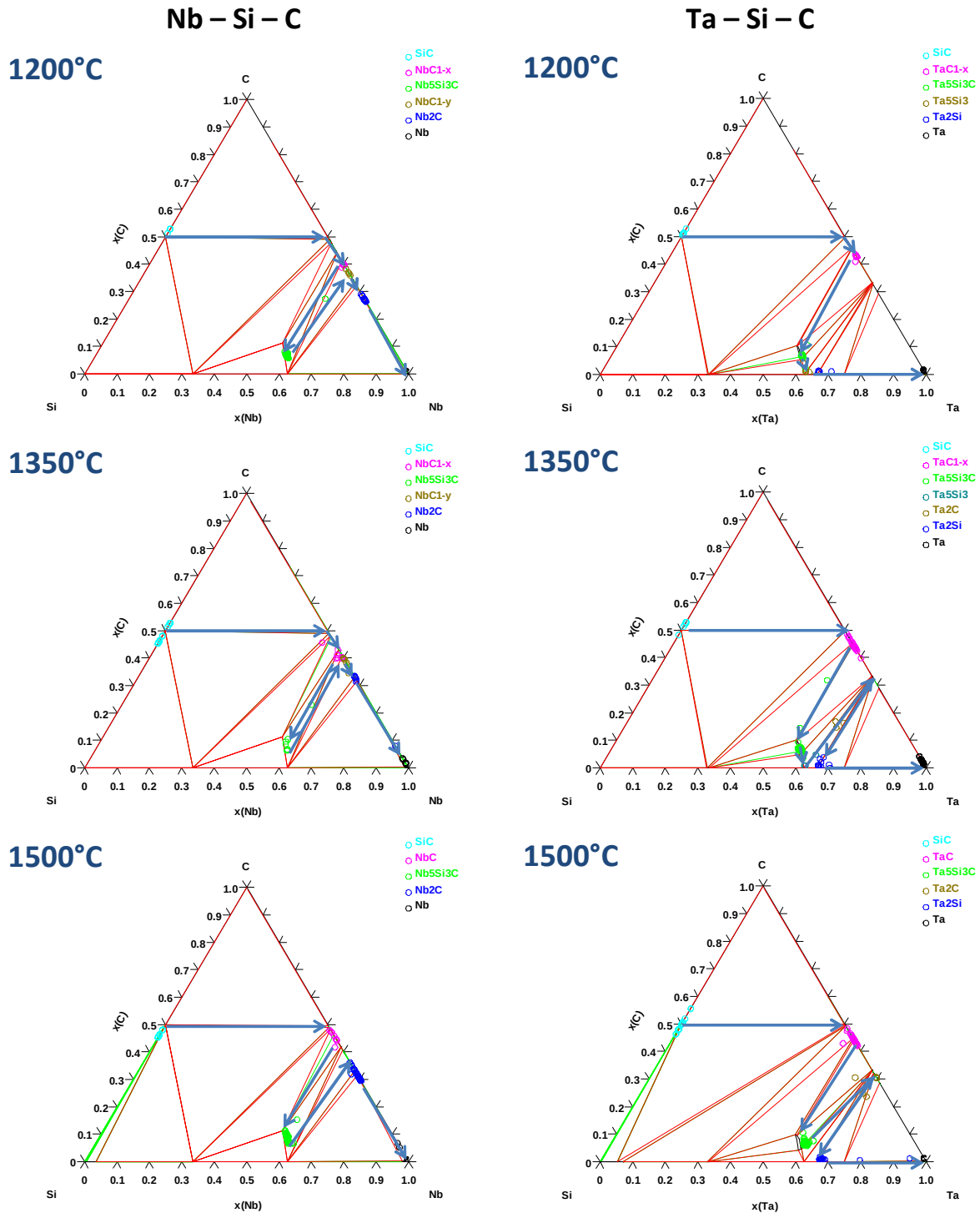


Figure 67 : Chemins de diffusion déterminés à partir des mesures expérimentales réalisées par microsonde de Castaing.

V.2. Espèces diffusantes

La détermination des espèces diffusantes est nécessaire afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces couples de diffusion. Dans la synthèse bibliographique, le carbone a été déterminé comme étant la seule espèce diffusante dans les systèmes Ta – C et Nb – C. Par contre, l'interaction entre ces métaux et le silicium montre une diffusion des deux éléments, bien que celle du métal soit moins importante, dans les différentes phases siliciures formées. C'est pourquoi des marqueurs ont été placés à l'interface entre le SiC et les métaux avant un traitement thermique à 1350°C pendant 100 h.

Tout d'abord, des oxydes plus stables d'un point de vue thermodynamique que SiO_2 ont été utilisés (Al_2O_3, Y_2O_3). Ils se présentent sous la forme de poudres submicroniques, taille choisie pour être à la fois suffisamment importante pour être observée par MEB et suffisamment petite pour ne pas perturber la réaction. Malheureusement, tous les essais réalisés avec ces poudres n'ont pas permis de conclure car, soit la quantité de poudre déposée était trop importante pour assurer le contact entre le SiC et le métal, soit elle était trop faible pour être détectée par MEB. De plus, l'alumine n'a pu être isolée par microscopie même lorsqu'elle a été déposée sous forme de couches minces.

Le problème de ce système réside dans le fait que d'un point de vue thermodynamique, des siliciures ou des carbures peuvent se former à toute température. Le seul élément ne réagissant pas avec le silicium est le béryllium mais, en plus de son point de fusion relativement bas (1287°C), sa haute toxicité ne permet pas son utilisation.

Des métaux réfractaires, déposés par pulvérisation cathodique, ont donc été utilisés tels que le palladium ou bien le tungstène sous formes de films d'une centaine de nanomètres d'épaisseur sur des couples de diffusion Nb/SiC.

Le palladium se retrouve au-delà de la zone de réaction, dans le niobium. Ceci signifierait que seul le niobium diffuserait, ce qui paraît hautement improbable. En effet, dans les systèmes binaires, les éléments C et Si diffusent plus rapidement que Ta et Nb. De plus, les rayons atomiques théoriques de Nb (198 pm) et de Ta (200 pm) comparativement à ceux de Si (111 pm) et de C (67 pm) laissent penser que les éléments légers diffusent plus rapidement. De plus, si le niobium avait été le seul élément diffusant, des porosités seraient apparues au centre du liner métallique dans le cas de la gaine sandwich car une accumulation de lacunes aurait eu lieu. En ce qui concerne le tungstène, les micrographies MEB ne permettent pas son observation visuelle (Figure 68.a). Néanmoins, les spectres EDX réalisés aux différentes interfaces de la zone de réaction (zones 1 à 6) (Figure 68.b) montrent la présence de W à l'interface entre le NbC et SiC (zone 5 et 6) alors qu'il n'est pas détecté autre part. Il s'en suit que Si et C sont donc les espèces diffusantes et que le niobium ne diffuse pas. Les essais n'ont pas été réalisés sur les couples Ta/SiC mais les similitudes sur la composition de la zone de réaction (MC, $M_5Si_3C_x$ avec M le métal) permettent de penser raisonnablement que Si et C sont également les espèces diffusantes dans ce cas.

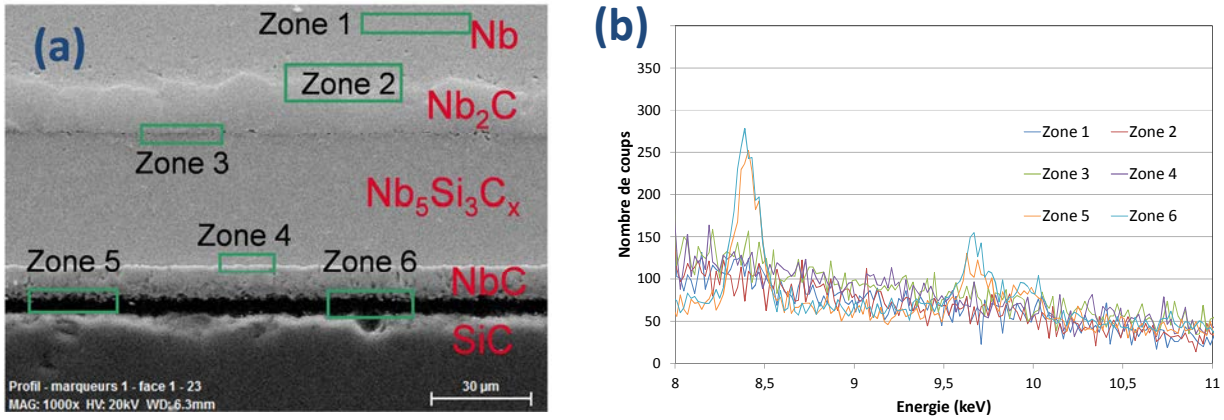


Figure 68 : Image BSE-MEB (a) et raies caractéristiques (b) du tungstène (L-α et L-β) en EDX sur plusieurs zones d'analyse.

En supposant que les métaux (Ta et Nb) ne diffusent pas, il est donc possible d'écrire des équations aux différentes interfaces. Ces dernières sont représentées sur le schéma des zones d'interaction dans les systèmes Nb/SiC (Figure 69) et Ta/SiC (Figure 70) en fonction de la température. En considérant que seul le silicium et le carbone diffusent à partir de la décomposition du SiC selon l'équation (2.7), l'ensemble des équations aux interfaces sont ainsi données (2.3 – 2.14) :

Interface (5) $$2\,Nb + [C]_d = Nb_2C \quad (2.3)$$

Interface (4) $$Nb_2C + (1-2z)\,[C]_d = 2NbC_{1-z} \quad (2.4)$$

Interface (3) $$5\,NbC_{1-z} + 3\,[Si]_d = Nb_5Si_3C_y + (5-5z-y)\,[C]_d \quad (2.5)$$

Interface (2) $$Nb_5Si_3C_y + (5-5x-y)\,[C]_d = 5\,NbC_{1-x} + 3\,[Si]_d \quad (2.6)$$

Interface (1) $$SiC = [Si]_d + [C]_d \quad (2.7)$$

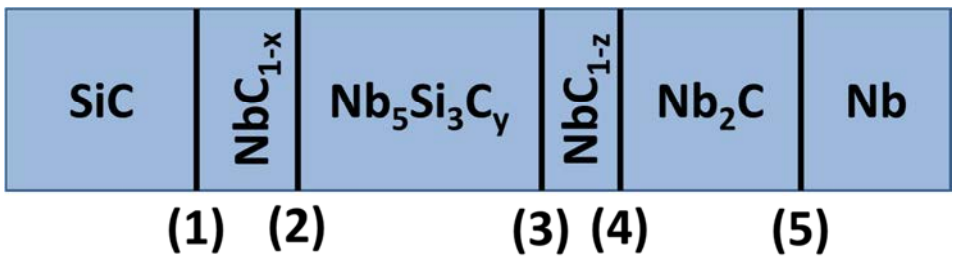


Figure 69 : Schéma de la zone de réaction pour les couples Nb/SiC entre 1200 et 1500°C.

Interface (5) $$2\,Ta + [Si]_d = Ta_2Si$$ (2.8)

Interface (4b) $$Ta_2Si + [C]_d = Ta_2C + [Si]_d$$ (2.9)

Interface (4a) $$\frac{5}{2}Ta_2Si + \frac{1}{2}[Si]_d = Ta_5Si_3$$ (2.10)

Interface (3c) $$\frac{5}{2}Ta_2C + 3\,[Si]_d = Ta_5Si_3C_y + \left(\frac{5}{2} - y\right)[C]_d$$ (2.11)

Interface (3b) $$\frac{5}{2}Ta_2C + 3\,[Si]_d = Ta_5Si_3 + \frac{5}{2}[C]_d$$ (2.12)

Interface (3a) $$Ta_5Si_3 + y\,[C]_d = Ta_5Si_3C_y$$ (2.13)

Interface (2) $$Ta_5Si_3C_y + (5 - 5x - y)\,[C]_d = 5\,TaC_{1-x} + 3\,[Si]_d$$ (2.14)

Interface (1) $$SiC = [Si]_d + [C]_d$$ (2.7)

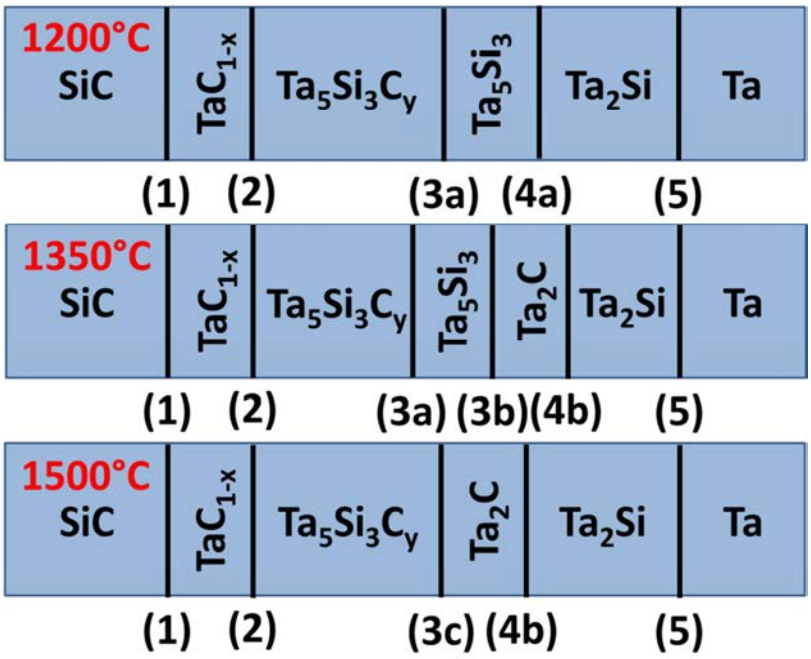


Figure 70 : Schéma de la zone de réaction pour les couples Ta/SiC entre 1200 et 1500°C.

A partir de ces équations, il est théoriquement possible de déterminer des informations sur les coefficients de diffusion à partir de l'équation (2.15) :

$$J_{i,\varphi} = -D_{i,\varphi}\frac{\Delta C_{i,\varphi}}{\Delta x}$$ (2.15)

où $J_{i,\varphi}$, $D_{i,\varphi}$ et $\frac{\Delta C_{i,\varphi}}{\Delta x}$ sont respectivement les flux, coefficients de diffusion et gradients de concentration des espèces i dans la phase φ. En effet, en effectuant un bilan de matière aux différentes interfaces ($J_{i,\varphi}$) et en mesurant les épaisseurs des différentes couches (Δx), le produit $D_{i,\varphi}.\Delta C_{i,\varphi}$ peut être déterminé dans chacune des couches. Malheureusement, la complexité du système n'a pas permis pour l'instant de déterminer ces différents résultats.

V.3. Cinétique de réaction

V.3.1. Introduction

La revue bibliographique sur les interactions Nb/SiC et Ta/SiC a montré des discordances entre les résultats issus des différentes études et un manque de données sur la cinétique de réaction. Les essais réalisés dans cette étude sur les systèmes Ta/SiC et Nb/SiC à 1200°C (§ IV.3) et l'ensemble des résultats de la littérature ont montré une évolution parabolique de l'épaisseur de la zone de réaction en fonction du temps pour les températures étudiées (1000 – 1500°C). Sur le système Ta/SiC, une seule étude a été consacrée à l'évolution de l'épaisseur de la zone d'interaction totale en fonction du temps. Pour Nb/SiC, plusieurs études présentent des résultats différents sur l'intervalle 1000 – 1200°C et une seule étude s'est consacrée aux interactions entre 1400 et 1500°C.

Afin de compléter ou de valider ces résultats, des traitements thermiques de quatre durées différentes ont été réalisés. En premier lieu, l'influence de la température sur la cinétique de croissance de l'épaisseur totale sera déterminée. Cette cinétique sera comparée aux résultats issus de la littérature. Par ailleurs, les résultats obtenus sur les couples de diffusion et sur la géométrie gaine sandwich seront également comparés. Dans un deuxième temps, l'évolution de l'épaisseur des différentes couches en fonction de la température sera décrite.

V.3.2. Etude de la zone d'interaction totale

L'évolution de l'épaisseur de la zone réactionnelle a été étudiée en fonction du temps. Pour chaque température, un coefficient parabolique (k_p) a pu être déterminé. Les résultats de l'évolution de ce coefficient en fonction de la température sont tracés pour les couples Nb/SiC sur la Figure 71 et sont comparés aux résultats de la littérature. Il est observé que les épaisseurs mesurées sur les couples de diffusion et sur l'extérieur de la gaine sandwich sont en très bon accord. Ceci montre que la diffusion n'est pas dépendante de la géométrie cylindrique pour une gaine d'une telle taille (~ 7,9 mm et ~ 9,1 mm respectivement en interne et en externe).

Les articles de Chou [**131**] et de Joshi [**135**] donnent l'évolution de l'épaisseur des couches de NbC+Nb_2C et de leur composé ternaire, Nb_5Si_4C, en fonction du temps. Le coefficient parabolique de l'épaisseur totale est déterminé en fonction des coefficients paraboliques de chacune des phases par identification :

$$k_{tot}.t = x^2 = (x_1 + x_2)^2 = \left(\sqrt{k_1} + \sqrt{k_2}\right)^2.t = \left(k_1 + k_2 + 2\sqrt{k_1 k_2}\right).t \quad (2.16)$$

$$k_{tot} = k_1 + k_2 + 2\sqrt{k_1 k_2} \quad (2.17)$$

Les résultats les plus proches de notre étude sont obtenus par Chou (1200°C) et Colin [**132**], entre des fibres de SiC Berghof (1200°C – 1100°C) ainsi que des particules de SiC (1100°C – 1000°C) dans une matrice en niobium. La diminution de la constante parabolique à 1000°C pour les fibres Berghof résulte probablement d'un mauvais contact et non d'un changement dans le régime de diffusion (volumique, joints de grain, etc…). En effet, ce changement impliquerait que les énergies d'activation soient plus faibles et donc que la réactivité réelle soit plus importante que celle résultante d'une extrapolation de la droite de l'épaisseur de la zone de réaction en fonction du temps (Figure 72). Le

résultat obtenu sur les particules de SiC avec Nb est également contradictoire car la réactivité ne peut pas être inférieure à plus haute température. Les résultats obtenus sur les fibres AVCO sont inférieurs à ceux des fibres Berghof. D'après les auteurs, il semblerait que ces fibres soient constituées en surface de carbone libre ce qui limiterait leur réaction par rapport à SiC. Les points expérimentaux obtenus à basse température par Joshi sont dans le prolongement des droites d'Arrhénius déterminées expérimentalement dans notre étude. Par contre, les points à plus haute température (1000, 1100°C) sous-estiment l'épaisseur de la zone de réaction. Enfin, l'étude de Naka [**133**] est celle qui s'écarte le plus des résultats obtenus dans notre étude. La qualité du carbure de silicium utilisé dans leurs travaux, fritté et contenant quelques pourcents d'alumine, peut avoir diminué la réactivité de ce système. Les coefficients paraboliques déterminés dans notre étude sont données par les relations :

$$k_{couple,Nb} = 1{,}34.10^{-6}.exp\left(-\frac{3{,}121.10^{4}}{T}\right) \quad (2.18)$$

$$k_{sandwich,Nb} = 2{,}61.10^{-7}.exp\left(-\frac{2{,}850.10^{4}}{T}\right) \quad (2.19)$$

Une seule étude consacrée à la cinétique du système Ta/SiC a été trouvée dans la littérature (Figure 73). Les résultats de notre étude montrent que la cinétique d'interaction est bien plus importante que celle de la littérature (Feng [**173**]). A nouveau, la qualité du SiC utilisé (fritté sans pression (Pressureless sintered SiC) contenant 2-3%at. d'alumine) pourrait être responsable de cette réactivité limitée. Ceci confirme la nécessité de cette étude car un rapport d'environ 40 entre nos données et celles de Feng a été mesuré (induisant des épaisseurs 6 fois plus grandes dans notre étude).

Les équations (2.20 et 2.21) donnent l'évolution du coefficient parabolique en fonction de la température pour le système Ta/SiC :

$$k_{couple,Ta} = 4{,}67.10^{-9}.exp\left(-\frac{2{,}359.10^{4}}{T}\right) \quad (2.20)$$

$$k_{sandwich,Ta} = 1{,}75.10^{-8}.exp\left(-\frac{2{,}628.10^{4}}{T}\right) \quad (2.21)$$

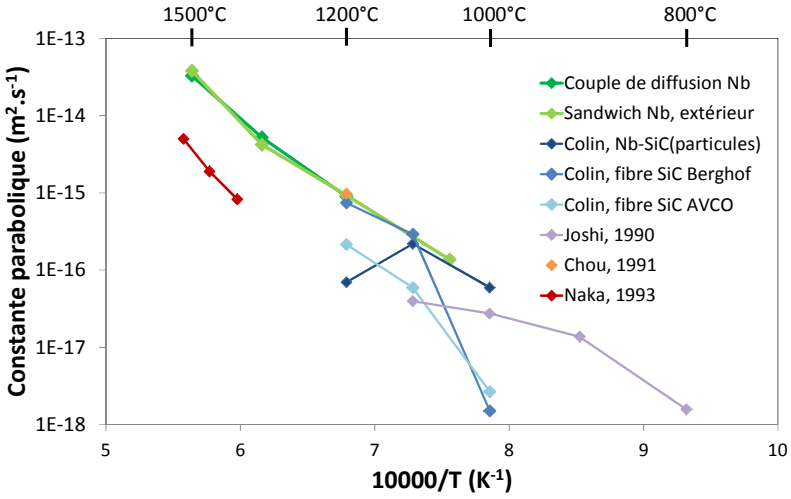


Figure 71 : Comparaison des coefficients paraboliques obtenus dans la littérature et dans cette étude sur le couple Nb/SiC.

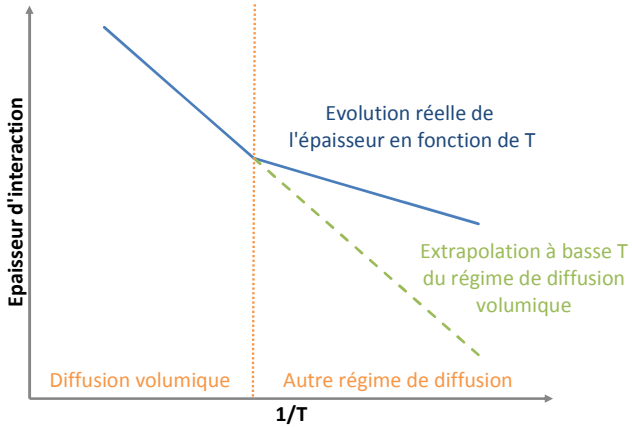


Figure 72 : Schéma de l'évolution de l'épaisseur de l'interaction lors d'un changement de régime de diffusion.

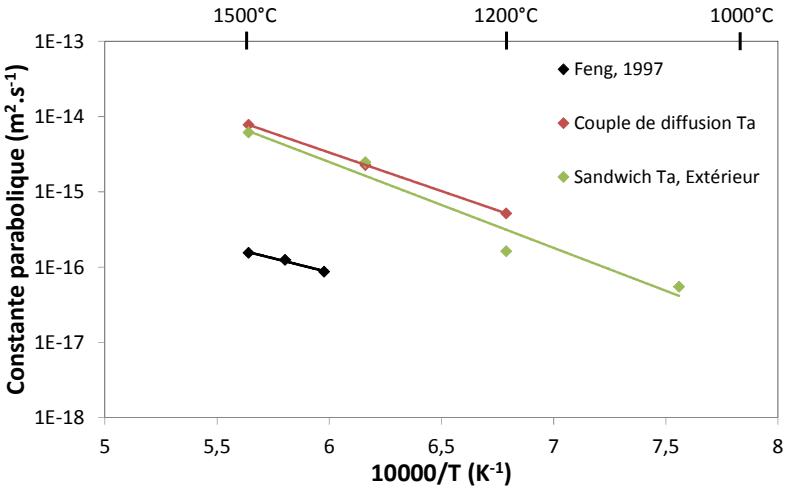


Figure 73 : Comparaison des coefficients paraboliques de la littérature et déterminés dans cette étude sur les couples Ta/SiC.

V.3.3. Etude des différentes phases formées

L'évolution des épaisseurs des différentes couches est évaluée en fonction de la température. Tout comme l'ensemble de la zone de réaction, les épaisseurs des couches TaC_{1-x}, $Ta_5Si_3C_x$ et $TaSi_xC_y$ (ensemble de Ta_5Si_3, Ta_2C et Ta_2Si) et de NbC_{1-x}, $Nb_5Si_3C_x$ et NbC_x (NbC_{1-y} et Nb_2C) semblent augmenter de manière quadratique par rapport au temps. L'épaisseur de NbC_x est néanmoins très irrégulière et inclut la phase NbC_{1-z} car cette dernière n'apparait pas de manière systématique. Les phases du groupe $TaSi_xC_y$ ont été regroupées du fait de leur apparition ou de leur absence en fonction de la température (Ta_2C et Ta_5Si_3 absentes respectivement à 1200 et 1500°C). De fait, un coefficient parabolique peut être déterminé pour chacune des phases. Leur évolution en fonction de la température est tracée sur la Figure 74. A partir des lois d'Arrhenius, les énergies d'activation de croissance de chacune des phases peuvent être calculées (Tableau 15). Un bon accord entre les données obtenues sur les couples de diffusion et sur la gaine sandwich est observé.

Pour le système Ta/SiC, les énergies d'activation de formation des différentes phases sont proches, aux alentours de 200 kJ/mol. De plus, les constantes paraboliques des différentes phases de la zone d'interaction sont également proches ce qui montre une croissance similaire des différentes couches. La seule autre étude cinétique (Feng [**173**]) a mis en évidence des constantes paraboliques plus faibles par rapport à celles déterminées ici (Figure 73). Une énergie d'activation (143 kJ/mol), bien inférieure à celles trouvées dans cette étude (respectivement de 196 et 218 kJ/mol pour les couples de diffusion et la géométrie sandwich), est déterminée, probablement due à la qualité du SiC utilisé dans l'étude de Feng (Pressureless Sintered SiC contenant quelques pourcents d'alumine).

Dans le cas du système Nb/SiC, des différences notables apparaissent à la fois sur la taille des couches formées et sur les énergies d'activation. En effet, l'épaisseur du composé ternaire est bien plus importante que celle des autres phases et compose ainsi la majeure partie de la zone de réaction à l'ensemble des températures étudiées. L'énergie d'activation de croissance de la phase NbC_{1-x} est de 217 kJ/mol, ce qui est semblable au résultat obtenu sur le système Ta/SiC (213 kJ/mol pour TaC_{1-x}). La croissance de la couche de $Nb_5Si_3C_x$ a une énergie d'activation légèrement supérieure (240 kJ/mol), mais bien inférieure à celle de l'ensemble NbC_x (315 kJ/mol).

Une énergie importante est nécessaire pour que la phase Nb_2C se forme. Ceci montre la difficulté de formation de cette phase ce qui peut expliquer l'allure irrégulière de cette dernière. En certains points de l'interface $Nb/Nb_5Si_3C_x$, des sites de nucléations apparaissent et permettent de former la phase Nb_2C. Ce phénomène est mis en évidence par les micrographies à 1050°C qui montrent qu'une couche de Nb_2C n'est pas encore formée, même au bout de 1000 h de traitement thermique (Figure 63.b). Ensuite, plus la réactivité avance, plus la phase va être d'épaisseur régulière.

La comparaison des résultats obtenus dans cette étude avec ceux de la littérature est présentée en Figure 75. Tout comme pour les épaisseurs totales, l'étude de Chou à 1200°C est en bon accord avec nos données expérimentales. Les énergies d'activations déterminées par Joshi sont bien plus faibles pour le composé ternaire (83,6 kJ/mol) mais cette étude est effectuée sur des couches minces et donc en milieu non semi-infini. Les résultats de Naka sont variables en fonction des différentes variétés de SiC qui ont été utilisées. Les résultats les plus proches sont obtenus avec du SiC fritté contenant d'importantes quantités de silicium (13%) (Naka 1 [**165**]). Par contre, lorsque du « Pressureless Sintered SiC », nécessitant des agents de frittage (C, B pour Naka 2 [**165**] et Al_2O_3 pour Naka 3 [**133**]), est utilisé, la réactivité est bien moins marquée. Néanmoins, dans tous les cas, les

énergies d'activation mises en jeu sont bien plus importantes que celles mesurées (~ 390 kJ/mol pour Naka contre 240 kJ/mol dans la présente étude). Par contre, les épaisseurs de NbC_{1-x} à l'interface avec SiC sont semblables (Figure 75).

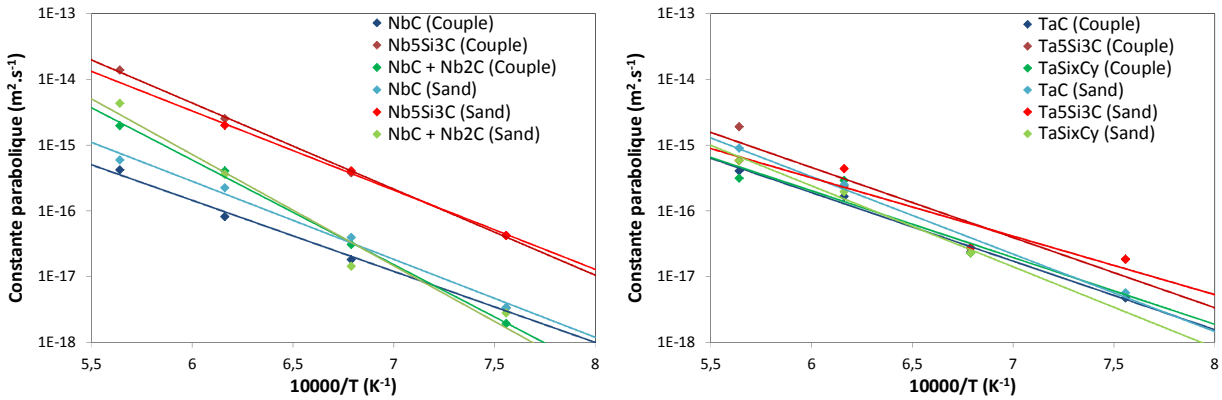


Figure 74 : Coefficient parabolique des couches en fonction de la température.

Couche	Energies d'activation (kJ/mol) Couple de diffusion	Sandwich
TaC	200	226
$Ta_5Si_3C_x$	204	170
Ta_5Si_3 + Ta_2Si + Ta_2C ($TaSi_xC_y$)	194	236
Total Ta/SiC	196	218
NbC_{1-x} (à l'interface avec SiC)	207	227
$Nb_5Si_3C_y$	251	231
NbC_{1-z} + Nb_2C (NbC_x)	305	324
Total Nb/SiC	237	259

Tableau 15 : Energies d'activation de formation des différentes phases des couples Ta/SiC et Nb/SiC.

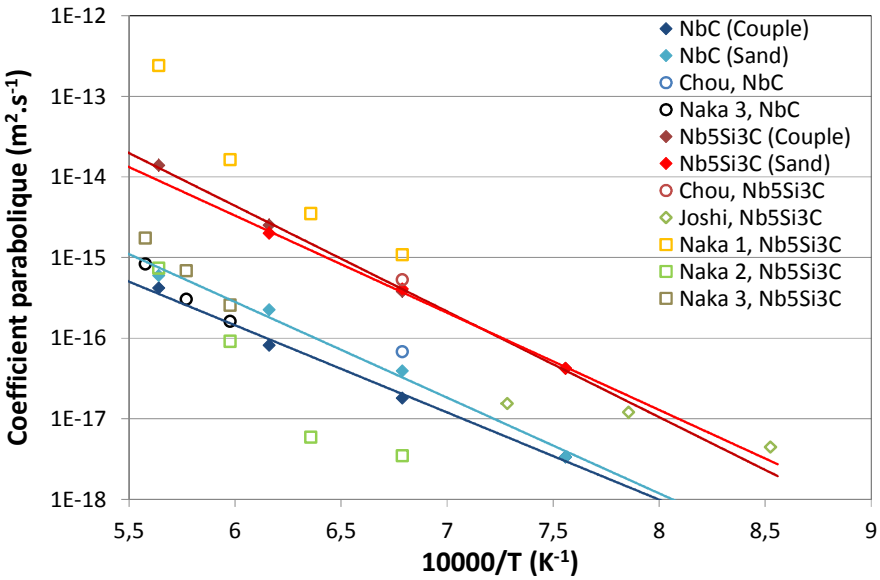


Figure 75 : Comparaison des coefficients paraboliques des différentes couches réactionnelles avec la littérature.

V.3.4. Conclusion

L'évolution en fonction de la température du coefficient parabolique a été déterminée et comparée à celle trouvée dans la littérature pour l'épaisseur totale des couches (Figure 71 et Figure 73). Il apparait que :

- Pour le niobium : certains résultats sont très proches de nos données alors que d'autres présentent des valeurs bien plus faibles.
- Pour le tantale : l'intérêt de la présente étude car les seuls résultats expérimentaux de la littérature font apparaître des coefficients paraboliques bien plus faibles que ceux déterminés dans la présente étude.

L'évolution de l'épaisseur des différentes couches a montré également une évolution parabolique bien que de fortes incertitudes puissent exister sur la croissance de certaines couches. En effet, la couche de Nb_2C est d'épaisseur très variable pour une même durée et température de traitement thermique. La comparaison des différentes géométries étudiées (couples de diffusion et gaine sandwich) montre un très bon accord en ce qui concerne la cinétique de croissance des couches. Selon une loi d'Arrhénius, les énergies d'activation de formation des différentes phases et de l'ensemble de la zone réactionnelle ont pu être calculées et montrent également des résultats proches pour les différentes géométries (Tableau 15).

V.4. Réactivité et potentiels chimiques

Les flux des différents éléments sont reliés à leurs concentrations par la première loi de Fick qui traduit la tendance naturelle d'un système à s'homogénéiser. Cette loi relie ainsi le gradient de concentration des différentes espèces aux flux par la relation (2.15) (valable pour une direction de diffusion unique).

$$J_{i,\varphi} = -D_{i,\varphi} \frac{\Delta C_{i,\varphi}}{\Delta x} \qquad (2.15)$$

Etant donné que la plupart des coefficients de diffusion ainsi que les concentrations des différentes espèces dans les phases ne sont pas connus, il est difficile d'évaluer les flux de cette manière. Cependant, ces derniers peuvent être reliés aux potentiels chimiques par la relation suivante :

$$J_{i,\varphi} = -\frac{D_{i,\varphi} c_{i,\varphi}}{RT} \frac{\Delta \mu_{i,\varphi}}{\Delta x} \qquad (2.22)$$

où $\mu_{i,\varphi}$ correspond au potentiel chimique de l'espèce i dans la phase φ. Les données disponibles dans la FUELBASE permettent d'évaluer les gradients de potentiel chimique aux différentes interfaces selon les axes SiC – Ta/Nb. Ces données traduisent la contribution thermodynamique à la diffusion chimique : lorsque le gradient de potentiel chimique augmente, la force chimique augmente également. Le potentiel chimique est constant pour un équilibre triphasé à une température donnée quelle que soit la composition globale et varie dans les équilibres biphasés. Les gradients de potentiels chimiques dans ces équilibres sont calculés selon les axes SiC/Nb (Tableau 16) et SiC/Ta (Tableau 17).

En ce qui concerne les couples Nb/SiC, il apparait que les gradients les plus importants apparaissent au niveau des systèmes biphasés (NbC_{1-x}, $Nb_5Si_3C_x$) et (Nb_2C_{1-x}, Nb_5Si_3). D'un point de vue

expérimental, la phase $Nb_5Si_3C_x$ est celle de plus grande épaisseur vis-à-vis des autres phases se formant dans le système avec la phase Nb_2C, qui forme par contre des couches très irrégulières. Il est ainsi observé que les gradients les plus importants mènent à la formation des couches les plus importantes dans le cas des couples Nb/SiC.

Gradient de potentiel chimique (kJ/mol)	SiC $NbSi_2$ NbC	NbC_{1-x} $NbSi_2$	NbC_{1-x} $NbSi_2$ $Nb_5Si_3C_x$	NbC_{1-x} $Nb_5Si_3C_x$	NbC_{1-x} $Nb_5Si_3C_x$ Nb_5Si_3	NbC_{1-x} Nb_5Si_3	NbC_{1-x} Nb_2C Nb_5Si_3	Nb_2C_{1-x} Nb_5Si_3	Nb_2C_{1-x} Nb_5Si_3 Nb
C	-	**25,9**	-	**48,2**	-	**21**	-	**44**	-
Si	-	**12,2**	-	**53,0**	-	**26,5**	-	**36**	-
Nb	-	**23,9**	-	**41,5**	-	**15,9**	-	**21,7**	-

Tableau 16 : Gradient de potentiel chimique selon l'axe SiC/Nb à 1200°C.

Dans le cadre de l'étude de compatibilité Ta/SiC, il a été vu dans la partie expérimentale que 4, voire 5, composés se formaient dans la zone de réaction. Les épaisseurs des phases carbure (TaC_{1-x}) et ternaire ($Ta_5Si_3C_x$) sont les plus importantes d'un point de vue expérimental. Celles des phases (Ta_5Si_3, Ta_2Si et Ta_2C) sont plus réduites.

Cependant, les observations réalisées sur les potentiels chimiques diffèrent des résultats expérimentaux. En effet, les gradients au sein de la phase TaC_{1-x} sont bien plus importants que ceux dans les autres phases. Pourtant, l'épaisseur de TaC_{1-x} n'est pas plus importante par rapport à celle de $Ta_5Si_3C_x$. De plus, μ_C et μ_{Si} sont particulièrement importants dans le binaire Ta_2C_{1-x} - Ta_3Si alors que la phase Ta_3Si n'est pas détectable et que la phase Ta_2C_{1-x} n'est pas détectée à 1200°C et apparaît uniquement à 1350°C sous forme d'un liseré. Ce résultat montre que, sous réserve que la modélisation thermodynamique du système soit bonne, la contribution cinétique ($D_{i,\varphi}c_{i,\varphi}$) à la diffusion est relativement importante.

Gradient de potentiel chimique (kJ/mol)	SiC TaC $TaSi_2$	TaC_{1-x} $TaSi_2$	TaC_{1-x} $TaSi_2$ $Ta_5Si_3C_x$	TaC_{1-x} $Ta_5Si_3C_x$	TaC_{1-x} $Ta_5Si_3C_x$ Ta_2C	$Ta_5Si_3C_x$ Ta_2C	$Ta_5Si_3C_x$ Ta_2C Ta_5Si_3
C	-	**49,1**	-	**1**	-	**31**	-
Si	-	**22,7**	-	**1,4**	-	**18,1**	-
Ta	-	**45,4**	-	**1,2**	-	**15,6**	-
Gradient de potentiel chimique (kJ/mol)	$Ta_5Si_3C_x$ Ta_2C Ta_5Si_3	Ta_2C Ta_5Si_3	Ta_2C Ta_5Si_3 Ta_2Si	Ta_2C Ta_2Si	Ta_2C Ta_2Si Ta_3Si	Ta_2C_{1-x} Ta_3Si	Ta Ta_2C_{1-x} Ta_3Si
C	-	**6**	-	**17**	-	**31**	-
Si	-	**4,5**	-	**17,2**	-	**43,7**	-
Ta	-	**2,7**	-	**8,6**	-	**14,4**	-

Tableau 17 : Gradient de potentiel chimique selon l'axe SiC/Ta à 1200°C.

V.5. Comparaison de la réactivité du tantale et du niobium vis-à-vis du carbone, du silicium et du SiC

Les réactions des métaux (Ta et Nb) avec le silicium, le carbone et le carbure de silicium sont comparées afin de voir si des analogies ou des différences de comportement apparaissent. Pour ce

faire, les données de la littérature sur la cinétique des systèmes Nb – C ([**155**] [**150**]), Ta – C ([**154**] [**167**]), Nb – Si ([**156**] [**159**]) et Ta – Si ([**171**] [**172**]) sont comparées aux données sur les systèmes Ta – SiC et Nb – SiC déterminées dans cette étude (Figure 76). Il apparait que la réactivité des couples Métal/SiC se rapproche de celle des couples Métal/Carbone, hormis dans l'étude de Barzilai [**150**]. Cette dernière s'est focalisée sur une compatibilité entre un substrat en graphite et une couche mince de Nb de quelques micromètres. Etant données les températures mises en jeu, il est possible que les défauts inhérents aux couches minces puissent augmenter la cinétique de réaction aux basses températures (inférieures à $T_{fusion}/2$) où la diffusion n'est usuellement pas en volume. Au contraire, les couches réactionnelles obtenues sur les systèmes Métal/Si montrent une réactivité bien plus marquée, qui diffère selon les études jusqu'à plus d'un ordre de grandeur (Milanese et Roy pour Ta/Si). Il est ainsi raisonnable de penser que la couche de carbure (NbC_{1-x} ou TaC_{1-x}) se formant au niveau de l'interface avec le carbure de silicium a une influence considérable sur la diffusion des différents éléments. De plus, ceci va dans le sens des résultats obtenus par marquage de l'interface initiale où le silicium et le carbone ont été identifiés comme étant les seules espèces diffusantes car dans les systèmes métal/carbone, le carbone est le seul élément diffusant [**155**] [**167**].

Colin [**132**] a avancé comme explication à la réactivité moins importante de la fibre AVCO SCS-6 comparativement à la fibre Berghof (Figure 71) qu'elle était composée de carbone en surface ce qui limitait sa réactivité. Ce résultat n'est pas compatible avec les observations réalisées ici car la réactivité de C et de SiC est similaire pour ces températures vis-à-vis du niobium. Cependant, il est possible que la structure de ce carbone de surface soit influente sur la réactivité. En effet, s'il est poreux ou amorphe, sa réactivité en sera limitée [**167**]. Di Carlo [**176**] a déterminé que les deux premiers micromètres de ces fibres étaient constitués de carbone amorphe et qu'ensuite le SiC contenait du carbone en excès.

Par ailleurs, dans les systèmes métal/silicium, la phase MSi_2 est la phase principale à se former alors qu'elle n'apparaît pas du tout en ce qui concerne les couples de diffusion métal/SiC.

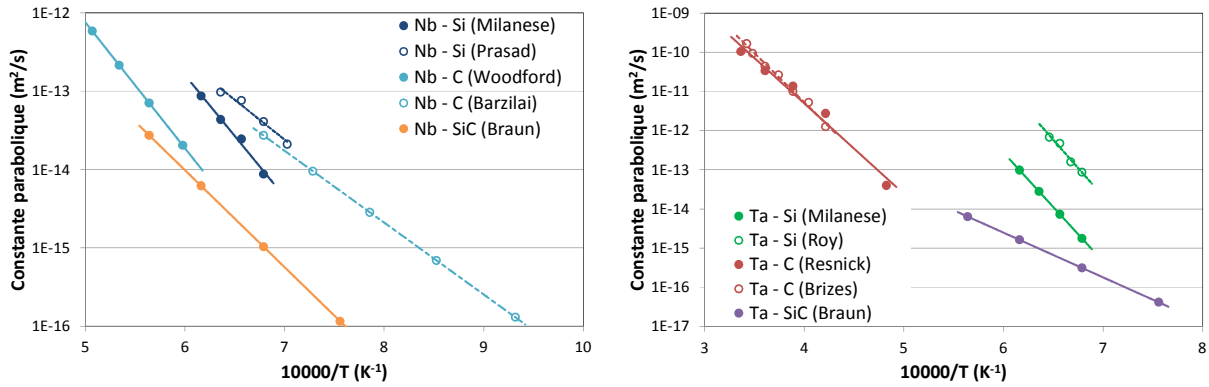


Figure 76 : Comparaison des constantes paraboliques de l'interaction M/C, M/Si et M/SiC.

V.6. Application pour les réacteurs de type GFR

La finalité de cette étude est d'étudier la réaction du tantale et du niobium avec le carbure de silicium sur des couples de diffusion et sur la gaine « sandwich » telle qu'elle est fabriquée actuellement au CEA. Il a été observé une cinétique semblable pour les deux géométries pour toutes les températures étudiées (1050 – 1500°C), voire une réactivité plus marquée sur la géométrie sandwich que sur les couples de diffusion à plus basse température. Les constantes paraboliques des

systèmes Nb/SiC et Ta/SiC sont comparées sur la Figure 77. Il apparaît ainsi que les constantes paraboliques déterminées pour les couples Ta/SiC et Nb/SiC sont plus proches que ce qui a été observé dans la littérature au préalable et que, pour une application dans le domaine du nucléaire, le gain d'un point de vue réactionnel du tantale peut ne pas être significatif par rapport à ses inconvénients (prix, masse, absorption neutronique).

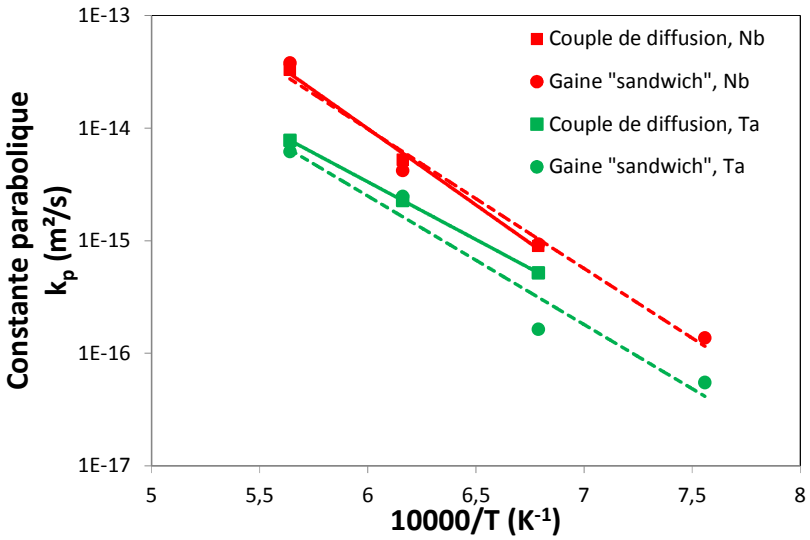


Figure 77 : Comparaison des constantes paraboliques de la réactivité de Ta et de Nb avec le SiC.

Le but est alors d'extrapoler dans les conditions de fonctionnement d'un réacteur de type GFR pour une température du caloporteur comprise entre 450 et 850°C. Bien que des incertitudes subsistent sur la conductivité de la gaine SiC/SiC sous irradiation, la température du liner devrait varier entre 550 et 950°C [**174**]. La durée d'utilisation de telles gaines est comprise entre 3 et 4 ans afin de consommer le maximum de combustible tout en ne soumettant pas la gaine à une dose neutronique trop importante.

Les extrapolations à différentes températures sont données dans le Tableau 18. Pour ce faire, les équations (2.20) et (2.22) ont été utilisées afin de déterminer l'épaisseur supposée au bout des durées considérées pour les couples Nb/SiC et Ta/SiC. Il est important de garder en tête que ces résultats ne constituent que des estimations et non des valeurs réelles car plusieurs phénomènes peuvent influer sur la taille de la zone d'interaction. Tout d'abord, les mécanismes mis en jeu à de telles températures peuvent être différents des mécanismes sur l'intervalle de température étudié (Figure 72), auquel cas l'épaisseur de la zone d'interaction serait plus importante que celle calculée dans le tableau. Par ailleurs, un contact moins marqué entre le SiC et le liner peut s'opérer à plus basse température qui limiterait naturellement la réactivité mais qui diminuerait la conductivité thermique, en partie par conduction. Les résultats montrent que la température de 1000°C est trop importante pour l'utilisation du niobium et est proche de la limite pour le tantale. L'épaisseur du liner doit être de l'ordre de 100 µm afin d'assurer la présence de tantale résiduel qui assurerait l'étanchéité. Cette épaisseur constitue une limite haute à ne pas dépasser en tant compte de considérations neutroniques.

Par ailleurs, il a été vu qu'à des températures comprises entre 1050 et 1200°C, une accumulation de lacunes apparaissait à l'interface entre le carbure et le composé ternaire, ce qui entraîne la formation

de nombreuses porosités. L'un des objectifs serait de savoir si les métaux sont toujours étanches du fait de la présence de ces porosités. Par ailleurs, les effets d'irradiation n'ont pas été pris en compte et peuvent modifier la cinétique de réaction.

En conclusion, la réactivité pourrait être limitante pour utiliser le tantale dans le concept de gaine sandwich pendant la durée de vie de cette dernière (3 à 4 ans) au sein d'un GFR. L'ajout d'un revêtement entre le composite SiC/SiC et le métal pourrait être envisagé afin de limiter la réactivité du SiC vis-à-vis des métaux.

		600	700	800	900	950	1000
Nb	3 ans	0,4	2,2	9	26	43	69
	4 ans	0,5	2,5	10	30	50	80
Ta	3 ans	0,4	1,8	6	18	28	42
	4 ans	0,4	2	7	20	32	49

Tableau 18 : Extrapolation de l'épaisseur (µm) de la zone d'interaction externe de la gaine sandwich en fonction du temps et de la température.

VI. Conclusion

La réactivité du carbure de silicium avec le tantale et le niobium a été étudiée. La comparaison de gaines dites « sandwich », envisagées pour les réacteurs à caloporteur gaz, avec des couples de diffusion de plaques de matériaux purs a montré une réactivité semblable quelle que soit la géométrie en face externe de la gaine. La composition et l'agencement des phases sont identiques pour les deux géométries (face externe de la gaine sandwich et couples de diffusion). La composition de la zone de réaction en face interne diffère probablement à cause d'un mauvais contact entre le métal et le composite SiC/SiC. Les microsondes électronique et nucléaire ont été mises en œuvre afin de déterminer avec précision la composition du composé ternaire dans le système Nb – Si – C. Sa stœchiométrie a été déterminée comme étant du $Nb_5Si_3C_x$. La comparaison des résultats obtenus via ces deux techniques a montré un bon accord lorsque les couches formées étaient suffisamment épaisses. Néanmoins, la résolution spatiale de la microsonde nucléaire ($3x3\mu m^2$) ne permet pas de déterminer la composition des phases les plus fines.

L'influence de la température a été examinée. La composition de la zone de réaction dans les couples Nb/SiC est semblable entre 1050 et 1500°C alors que celle des couples Ta/SiC varie avec la température. Le composé Ta_5Si_3 se forme entre 1050 et 1350°C et est compris entre $Ta_5Si_3C_x$ et Ta_2Si (1050 – 1200°C) ou entre $Ta_5Si_3C_x$ et Ta_2C (1350°C). Ta_2C se forme entre Ta_5Si_3 et Ta_2Si (1350°C) ou entre $Ta_5Si_3C_x$ et Ta_2Si (1500°C). Les chemins de diffusion déterminés expérimentalement sont les suivants :

SiC / NbC_{1-x} / $Nb_5Si_3C_y$ / NbC_{1-z} / Nb_2C / Nb

SiC / TaC_{1-x} / $Ta_5Si_3C_y$ / Ta_5Si_3 (1050 – 1350°C) / Ta_2C (1350 – 1500°C)/ Ta_2Si / Ta

Une évolution cinétique de type parabolique, caractéristique d'un phénomène purement diffusif, a été mise en évidence, aussi bien en ce qui concerne l'épaisseur totale de la zone d'interaction que celle de chacune des couches. La cinétique d'interaction a ainsi pu être déterminée. Il est apparu que la cinétique de réaction entre Ta et SiC est bien plus importante que celle déterminée dans l'étude de

Feng [**173**]. Les mêmes observations ont été réalisées sur le système Nb/SiC. Néanmoins, les résultats de certains auteurs ont pu être confirmés. Des expériences avec marqueurs en tungstène ont montré que les espèces diffusantes étaient le carbone et le silicium. Les cinétiques d'interaction sur les systèmes Nb/SiC et Ta/SiC se rapprochent de celles observées entre le carbone et ces mêmes métaux.

Les épaisseurs d'interaction sont plus faibles pour les couples Ta/SiC que Nb/SiC. Le tantale sera alors préférentiellement retenu pour une application dans le domaine nucléaire. Néanmoins, en supposant que les modes de diffusion soient identiques à 950°C et que les contacts entre le métal et le composite SiC/SiC soient bons, la réactivité pourrait être limitante pour utiliser ce matériau pendant la durée de vie d'une gaine (3 à 4 ans) pour les épaisseurs de métal considérées (entre 70 et 100 µm).

Chapitre III : Compatibilité thermochimique du SiC avec l'UO_{2+x}

I. Introduction

L'UO_2 et le MOX sont les combustibles actuellement utilisés dans les réacteurs de type REP et SFR. Les composites SiC/SiC étant envisagés comme matériau de cœur pour ce type de réacteurs, il est important d'étudier leur compatibilité chimique avec le combustible. Cette étude se limitera cependant à l'étude de l'interaction entre le carbure de silicium et l'oxyde d'uranium.

A ce jour, dans les réacteurs de type SFR, le composite SiC/SiC est envisagé comme matériau de structure assurant la tenue des aiguilles combustible et la canalisation des flux de sodium (tube guide). Ceci implique qu'en conditions nominales de fonctionnement, le MOX n'est pas au contact du SiC mais qu'en conditions accidentelles, par exemple suite à la rupture d'étanchéité d'une gaine, ce cas de figure pourrait se produire. L'étude de la compatibilité en système ouvert constituera ainsi l'un des objectifs de cette étude, étudiée uniquement par Allen dans la littérature [**66**].

En revanche, un concept de gaine est actuellement développé pour utiliser les composites SiC/SiC dans les réacteurs de type REP. Auquel cas, le SiC serait directement au contact de l'UO_2 dans un système fermé. A nouveau, le peu de données concernant la compatibilité en système fermé motive cette étude.

Ce chapitre est décomposé en plusieurs parties. Tout d'abord, la thermodynamique du système UO_2/SiC sera évaluée, à la fois en termes de stabilité de phases mais aussi en termes d'espèces gazeuses formées en fonction de la température. Les matériaux étudiés et les techniques utilisées, notamment la spectrométrie de masse à haute température, seront ensuite décrits.

La section expérimentale sera décomposée en deux parties. La première se focalisera sur l'interaction en système ouvert en cellule de Knudsen à haute température (1200 – 1650°C). L'influence de différents paramètres sera étudiée ainsi que la compatibilité des échantillons avec les matériaux des cellules utilisées. Tout d'abord, deux compositions de la poudre d'oxyde d'uranium ont été utilisées afin d'évaluer l'influence du potentiel d'oxygène. Ensuite, l'évolution de la composition du système en fonction du temps et la cinétique d'interaction associée en fonction de la température de traitement thermique seront étudiées. Enfin, l'influence du rapport molaire de SiC et d'UO_{2+x} sera abordée.

Une seconde partie sera consacrée à l'étude des couples de diffusion, similaires à ceux effectués dans l'étude métal/SiC, entre des pastilles d'UO_2 stœchiométrique et de SiC entre 1350 et 1650°C pour différentes durées afin d'établir une cinétique de réaction. La dernière partie sera dédiée à la discussion autour des résultats obtenus ainsi qu'aux perspectives quant à l'application de ces matériaux dans le domaine du nucléaire civil.

II. Approche thermodynamique

II.1. Oxyde d'uranium

II.1.1. Diagramme de phase uranium-oxygène

L'uranium possède une forte affinité vis-à-vis de l'oxygène et forme de multiples composés stables à température ambiante. Le dioxyde d'uranium (UO_2) est le combustible actuellement utilisé dans les réacteurs nucléaires. Cependant, comme le montre le diagramme de phase (Figure 78), lors de l'augmentation de la température, le dioxyde d'uranium peut s'enrichir en oxygène pour former un composé hyper-stœchiométrique pouvant aller jusqu'à la formation d'$UO_{2,25}$. A plus haute température, il peut s'appauvrir pour former un composé hypo-stœchiométrique. C'est pourquoi ce composé est usuellement désigné par la formule $UO_{2\pm x}$. Les autres composés présents dans ce système sont l'$UO_{2,25}$ (ou U_4O_9), l'U_3O_7 (métastable), l'U_3O_8 et l'UO_3. L'U_3O_8 est usuellement l'état d'oxydation le plus stable à haute température car au-delà de 900 K, UO_3 se décompose en oxygène et en U_3O_8.

Afin de mesurer quantité d'oxygène de l'oxyde d'uranium, l'échantillon est analysé par thermogravimétrie. Sous flux d'un mélange argon-dioxygène (resp. 80-20%), l'UO_{2+x} s'oxyde successivement en U_4O_9 et en U_3O_7 puis en U_3O_8 pour une température de 800°C. La prise de masse de l'échantillon permet ainsi de remonter à la quantité d'oxygène absorbée par le matériau et donc à la composition initiale. C'est de cette manière que la composition des poudres utilisées a été mesurée.

L'$UO_{2\pm x}$ est stable sur une très large gamme de température (fusion d'UO_2 à 3120 K).

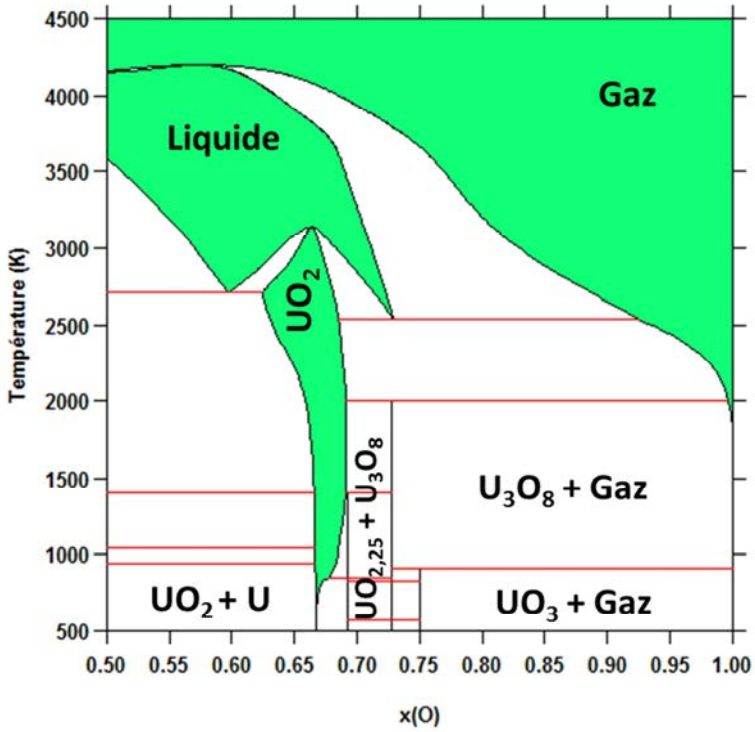


Figure 78 : Diagramme de phase du système U – O calculé avec Thermo-Calc.

II.1.2. Potentiel chimique de l'$UO_{2\pm x}$

Comme vu précédemment, en fonction de la température, le dioxyde d'uranium peut s'enrichir ou d'appauvrir en oxygène. Il en résulte ainsi que le potentiel chimique de l'oxygène dans cet oxyde varie fortement en fonction de la quantité d'oxygène dans le composé et de la température. L'évolution de la pression partielle en dioxygène en fonction du rapport x(O)/x(U) est représentée en Figure 79. Lorsque le rapport x(O)/x(U) est proche de 2, la pression $p(O_2)$ évolue très fortement. Cette variation peut atteindre jusqu'à 50 ordres de grandeur pour une température de 600°C. Néanmoins, lorsque la température augmente, les différences de potentiel chimique entre un dioxyde d'uranium hyper- et hypo-stœchiométriques diminuent.

En étudiant les équilibres dans le système triphasé Si – C – O, il apparait que le SiC est impliqué dans trois équilibres de phases : le biphasé (SiO_2 – SiC) et deux triphasés (Si – SiC – SiO_2 et C – SiC – SiO_2). La pression partielle d'oxygène $p(O_2)$ dans chacun des systèmes est comparée à celle du composé $UO_{2\pm x}$ (Figure 80). Il apparait ainsi qu'il existe une certaine plage de rapport O/U (ou $p(O_2)$) qui permet la stabilité du SiC avec SiO_2. Par exemple, à 1500°C, SiC est en équilibre avec SiO_2 pour $p(O_2) \in [3.10^{-18}$ Pa ; $1,2.10^{-16}$ Pa]. Au-delà, le système $SiC/SiO_2/C$ est stable alors que pour des pressions partielles d'oxygène inférieures, SiC et SiO_2 sont en équilibre avec Si. Cet équilibre est donc possible dans le système uniquement lorsque le rapport O/U de l'$UO_{2\pm x}$ est compris entre 1,9975 et 1,9993. L'oxydation du SiC par des poudres plus oxydées ($UO_{2,02}$ et $UO_{2,15}$) induit ainsi la transformation du SiC en SiO_2 et en C au début de la réaction.

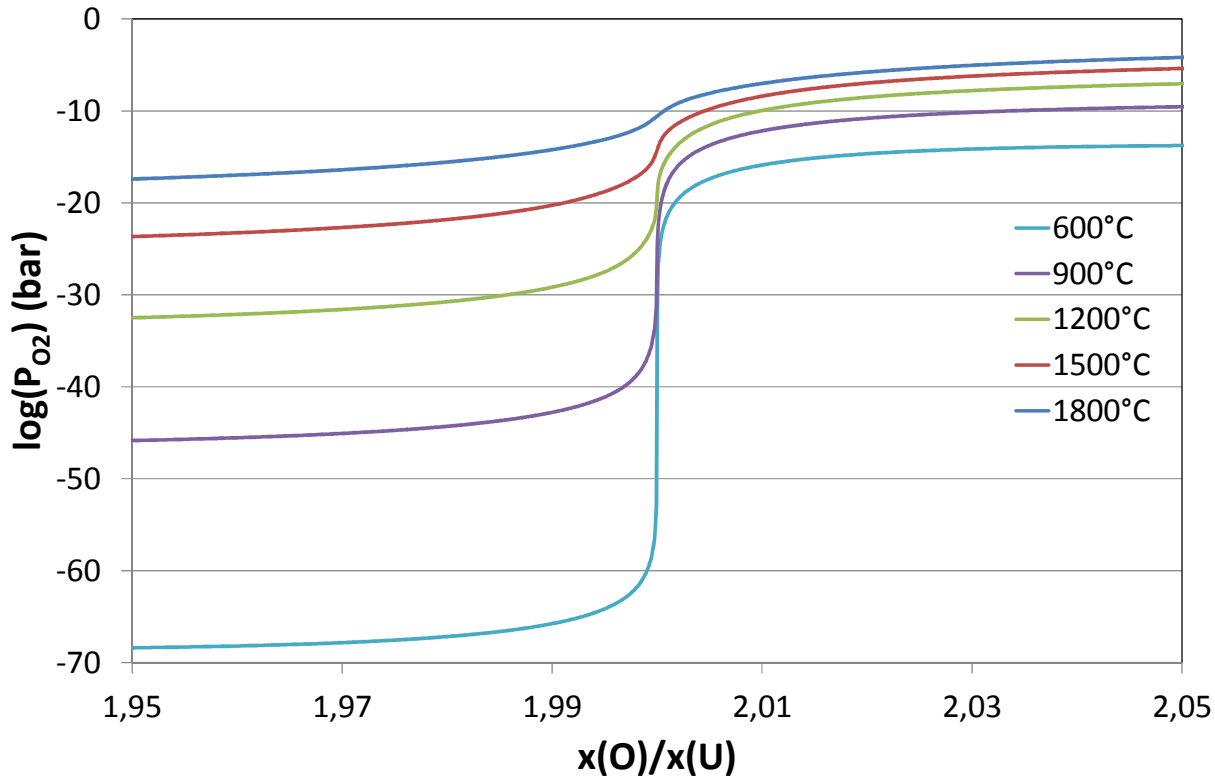


Figure 79 : Evolution de la pression partielle en dioxygène calculée en fonction de la stœchiométrie de l'$UO_{2\pm x}$ et de la température.

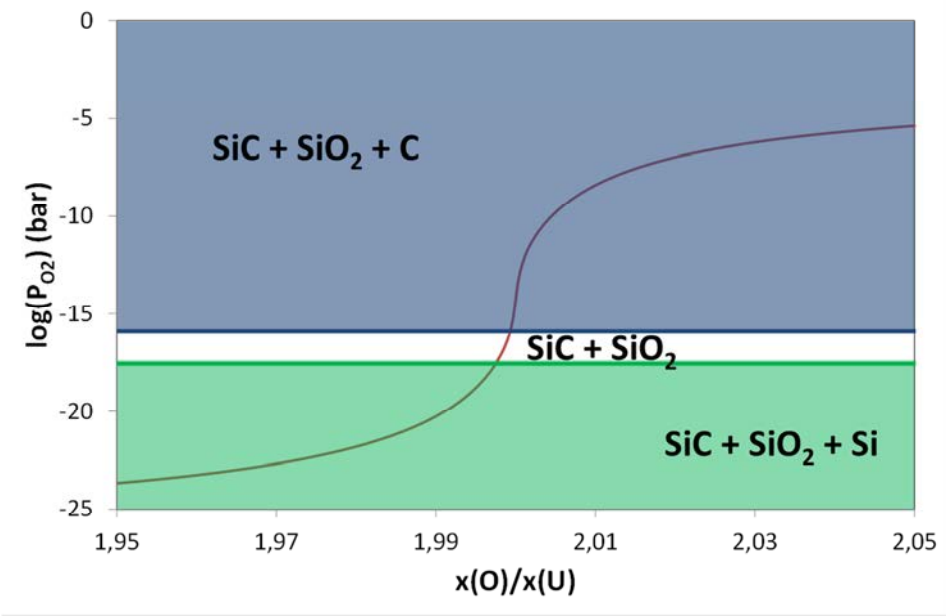


Figure 80 : Pression partielle en dioxygène d'$UO_{2\pm x}$ calculée à 1500°C comparativement aux équilibres dans le système Si – C – O.

II.2. Compatibilité chimique

II.2.1. Comportement en température

Afin de définir au mieux les conditions expérimentales de nos essais, il est essentiel de déterminer les espèces gazeuses attendues ainsi que la présence d'éventuelles phases liquides qui pourraient endommager les creusets utilisés. La Figure 81 présente les calculs thermodynamiques de compatibilité d'une poudre riche en oxygène ($UO_{2,15}$) avec SiC, dans le cas où ce dernier est en excès. Comme vu dans le paragraphe précédent, le carbure de silicium n'est pas stable pour ces potentiels d'oxygène : il s'oxyde pour former du carbone et de la silice, laquelle est présente sous la forme de différents polymorphes (quartz, tridymite et de cristobalite) respectivement sur les intervalles [T_{amb} ; 1143 K], [1143 K ; 1744 K] et [1744 K ; 1974 K]), selon la réaction :

$$UO_{2+x_{(s)}} + \frac{x}{2}\, SiC_{(s)} = UO_{2_{(s)}} + \frac{x}{2}\, C_{(s)} + \frac{x}{2}\, SiO_{2_{(s)}} \qquad (3.1)$$

Le combustible UO_{2+x} est ainsi réduit en UO_2. La température de fusion de la silice (cristobalite) est de 1974 K dans le modèle utilisé. Au préalable, à 1794 K, une phase gazeuse se forme correspondant à la réaction du graphite avec la silice selon les deux réactions concomitantes :

$$C_{(s)} + SiO_{2_{(s)}} = CO_{(g)} + SiO_{(g)} \qquad (3.2)$$

$$3\, C_{(s)} + SiO_{2_{(s)}} = SiC_{(s)} + 2\, CO_{(g)} \qquad (3.3)$$

A la température de fusion de la silice, la phase liquide (SiO_2 fondu) est consommée par réaction avec SiC en produisant du $CO_{(g)}$ et du $SiO_{(g)}$:

$$SiC_{(s)} + 2\, SiO_{2_{(l)}} = CO_{(g)} + 3\, SiO_{(g)} \qquad (3.4)$$

Une fois la phase liquide entièrement consommée, l'oxyde d'uranium UO_2 réagit avec SiC pour former CO et SiO en phase gazeuse :

$$UO_{2\,(s)} + \frac{y}{2}\,SiC_{(s)} = UO_{2-y_{(s)}} + \frac{y}{2}CO_{(g)} + \frac{y}{2}SiO_{(g)} \qquad (3.5)$$

A 2180 K, le SiC se décompose et forme une phase liquide contenant du silicium, de l'uranium et du carbone en proportions variables accompagnée de la production de $CO_{(g)}$ et $SiO_{(g)}$:

$$a\,UO_{2\,(s)} + b\,SiC_{(s)} = c\,(U,Si,C)_{(l)} + d\,CO_{(g)} + e\,SiO_{(g)} \qquad (3.6)$$

A 2325 K, la consommation totale du $SiC_{(s)}$ est accompagnée par la formation d'une phase d'oxycarbure d'uranium $UC_{1-x}O_y$, qui n'existe que sur un domaine de température restreint ([2325 K ; 2422 K]). Au-delà, l'ensemble du système se retrouve sous forme liquide (riche en uranium et silicium) et gazeuse (riche en oxygène, carbone et silicium). Les compositions des phases liquide et gazeuse en fonction de la température sont présentées en Figure 82.

D'autres calculs thermodynamiques montrent que les mêmes phases se forment dans le système $UO_{2,02}$/SiC. La formation d'une phase liquide est donc prédite à 1973 K dans le système UO_{2+x}/SiC, ce qui pourrait fortement attaquer les creusets utilisés lors des expériences de spectrométrie de masse à haute température. C'est pourquoi cette température constituera la limite haute de traitement thermique. Cependant, les calculs ont été effectués en système fermé et ne caractérisent donc que l'état initial du système. De plus, les équilibres de ce système quaternaire (U – Si – C – O) sont calculés par extrapolation à partir des systèmes binaires (U – Si, U – C, U – O, Si – C, Si – O, C – O) et ternaires (U – Si – C, U – C – O, U – Si – O, Si – C – O). Les incertitudes de calcul pourraient induire la présence d'une phase liquide à une température plus basse que 1973 K.

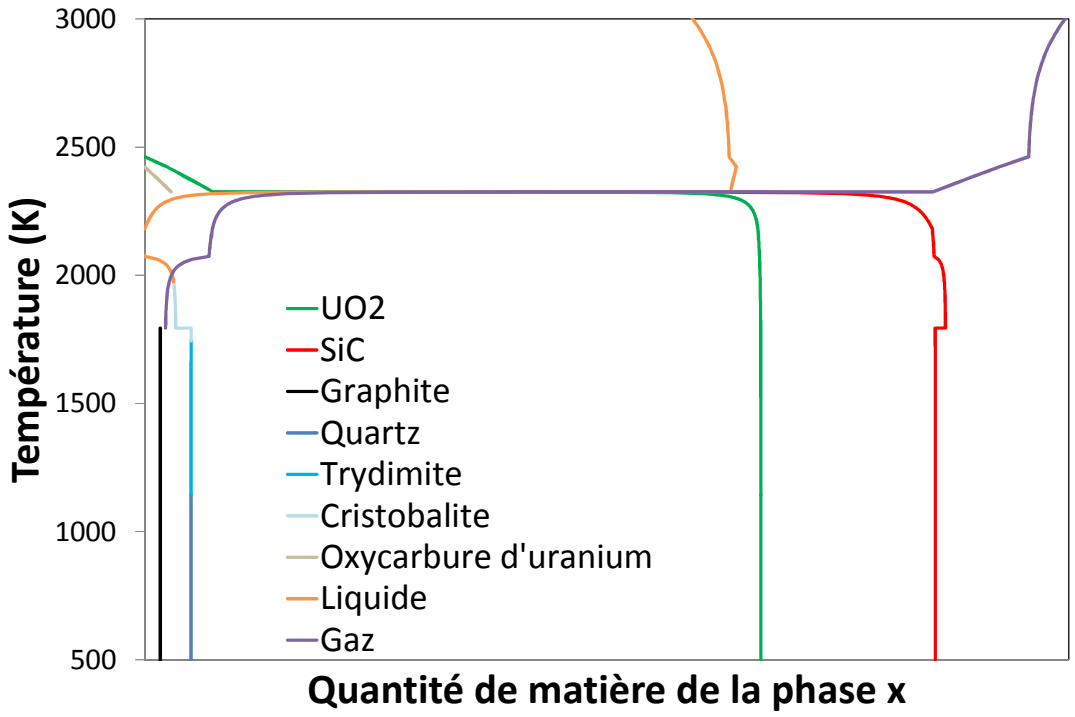


Figure 81 : Calcul de la composition d'un mélange $UO_{2,15}$/SiC en fonction de la température avec n(SiC)=2n($UO_{2,15}$).

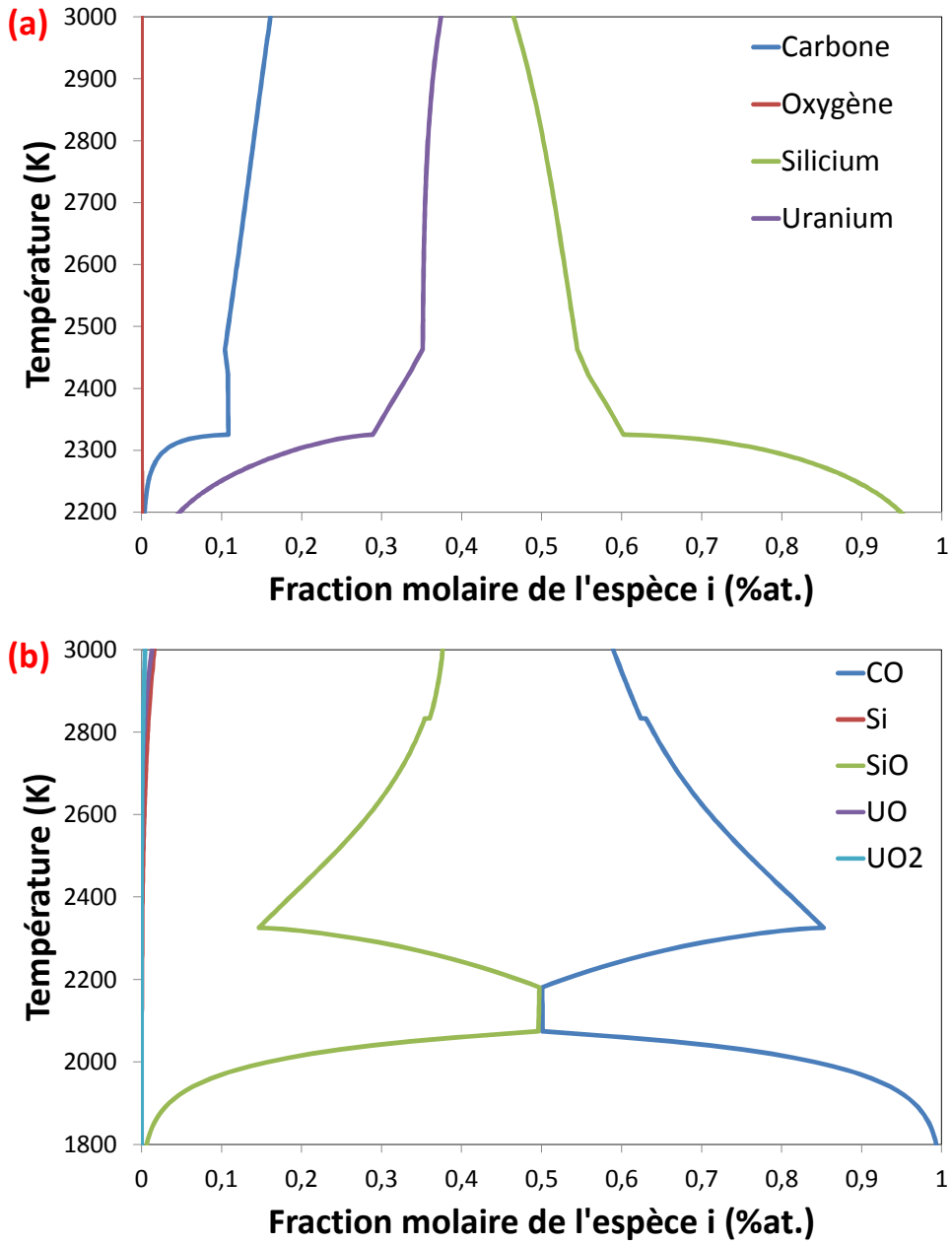


Figure 82 : Composition de la phase liquide (a) et gazeuse (b) en fonction de la température pour le système $UO_{2,15}$/SiC avec n(SiC)=2n($UO_{2,15}$).

La Figure 83 présente les isoplèthes des systèmes UO_2/SiC (a), $UO_{1,99}$/SiC (b) et $UO_{2,15}$/SiC (c). Il apparait dans les systèmes UO_2/SiC et $UO_{2,15}$/SiC les mêmes phases, excepté lorsque la fraction molaire de SiC est très faible dans le système $UO_{2,15}$/SiC (x(SiC) < 0,05). Dans ce cas, l'ensemble du SiC initialement introduit réagit avec UO_{2+x} pour former de la silice et du gaz, riche en CO_2.

Lorsque l'uranium est légèrement hypo-stœchiométrique (1,99), l'oxydation du SiC en SiO_2 et en $C_{(gr)}$ ne s'effectue plus (Figure 83.b) et d'autres phases se forment : un oxycarbure d'uranium ($UC_{1-x}O_y$) ainsi qu'un siliciure d'uranium (USi_2). A plus haute température (~ 2250 K), un gaz se forme constitué à moitié de CO et de SiO. La Figure 83.c montre que la composition du système est semblable dans le cas de l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique excepté lorsque les quantités de SiC sont très faibles. Les résultats observés sur la Figure 81 caractérisent l'état initial des systèmes étudiés compte tenu du fait que seules des poudres d'UO_{2+x} et des pastilles d'UO_2 sont utilisées.

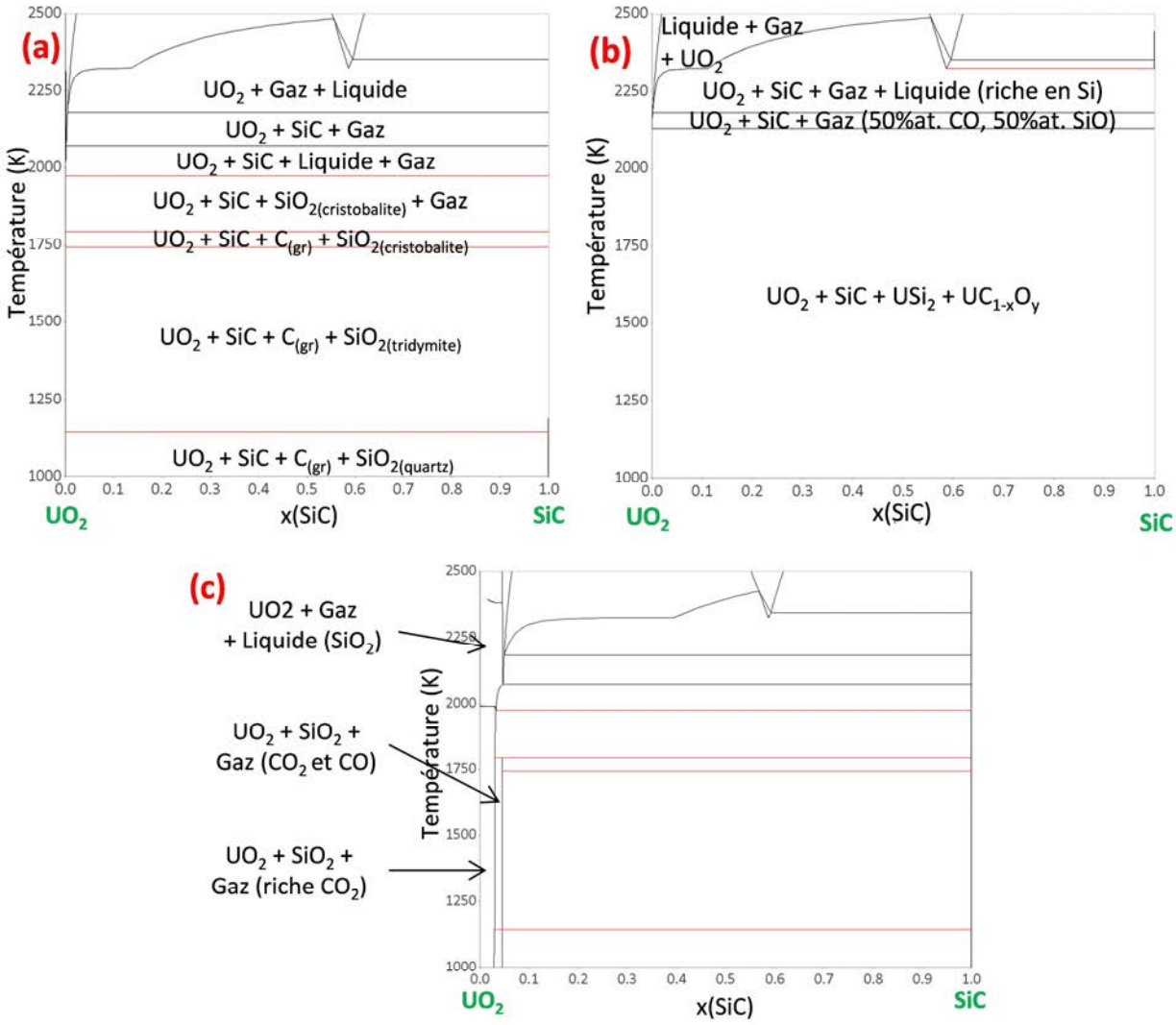


Figure 83 : Isoplèthes des systèmes UO_2/SiC (a) ; $UO_{1,99}$/SiC (b) et $UO_{2,15}$/SiC (c).

II.2.2. Espèces gazeuses

Le calcul des pressions partielles d'équilibre des constituants gazeux en fonction de la température a été réalisé (Figure 84). Ces calculs montrent que ces pressions d'équilibre ne sont que très peu dépendantes de la composition globale de l'échantillon. En effet, que ce soit avec de la poudre d'$UO_{2,02}$ (avec excès ($n_{UO_{2,02}} = 0{,}5.n_{SiC}$), défaut ($n_{UO_{2,02}} = 2.n_{SiC}$) ou quantité égale de SiC) ou de la poudre d'$UO_{2,15}$ (rapport molaire stœchiométrique avec SiC), les pressions partielles des différentes espèces sont identiques. Les espèces ayant les pressions partielles d'équilibre les plus importantes sont CO, SiO et CO_2. Dans une moindre mesure, viennent ensuite les espèces Si_2O_2, Si et SiO_2. La pression partielle d'équilibre de CO est très importante et atteint une valeur de 1 bar vers 1520°C. Ceci implique qu'en vue de rester dans les conditions de validité du « jet moléculaire » dans les essais de spectrométrie de masse (§ III.2.1), la température de traitement thermique devra être limitée afin de ne pas accumuler trop de gaz dans l'enceinte du four.

Les espèces dont les pressions sont les plus élevées seront mesurées au cours du temps par spectrométrie de masse afin de déterminer la composition et la quantité de moles de phase gazeuse et donc, par différence, la composition et le nombre de moles de la phase condensée.

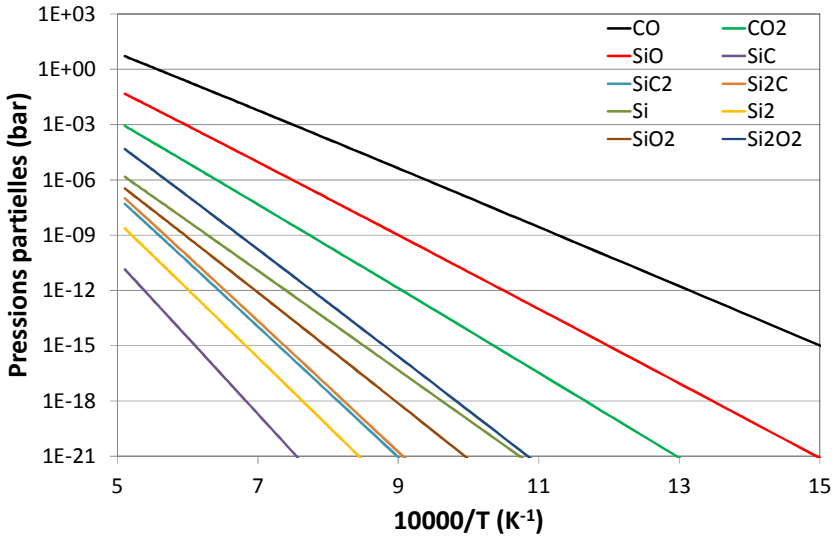


Figure 84 : Pressions partielles des différentes espèces dans le système UO_2 – SiC en fonction de la température.

III. Matériaux et méthodes d'analyse

III.1. Matériaux

III.1.1. Poudres

Des mélanges de poudres microniques ont été utilisés afin d'avoir une surface spécifique suffisamment importante pour que la cinétique ne soit pas un facteur limitant et que les mesures réalisées se rapprochent le plus possible de l'équilibre thermodynamique. La taille des particules de SiC, provenant d'Alfa Aesar, est d'environ 1 µm pour une surface spécifique de 11,5 m^2/g. La pureté du SiC est supérieure à 99,8%.

Deux types de poudres d'UO_{2+x} ont été utilisés pour évaluer l'influence de la quantité d'oxygène de la poudre. D'une part, une poudre d'$UO_{2,02}$, dont les impuretés n'excèdent pas 1630 µg/gU (1500 µg/gU d'eau), a été utilisée. D'un autre côté, une poudre d'$UO_{2,15}$ fournie par Cogema, élaborée par voie humide, atomisée et séchée dont la surface spécifique est de 3,04 m^2/g a été employée. L'homogénéisation du mélange de poudre est réalisée manuellement à l'aide d'une spatule.

III.1.2. Pastilles

Le carbure de silicium se présente sous la forme d'une pastille de 10 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur provenant de Dow Chemicals (ex-Rohm-and-Haas). Sa haute pureté (99,9995%) et sa masse volumique (3,21 g/cm^3) en font un matériau parfaitement dense.

Les pastilles d'oxyde d'uranium ont un diamètre de 11,3 mm et une épaisseur de 3 mm. Fabriquée au DEC du CEA Cadarache (SPUA/LCU), elles ont été densifiées par frittage et ont une composition proche de l'UO_2. La masse volumique théorique de l'UO_2 est de 10,97 g/cm^3 [**177**]. La mesure des dimensions et de la masse des pastilles permet de remonter à la densité du matériau qui est égale, en moyenne, à 97,0 ± 0,2%. La mesure par densité hydrostatique donne une valeur moyenne de 97,44% avec respectivement 0,13% et 2,43% de porosités ouvertes et fermées. La Figure 85 présente

la microstructure des pastilles d'UO_2 où une taille de grains uniforme d'une dizaine de micromètres est observée.

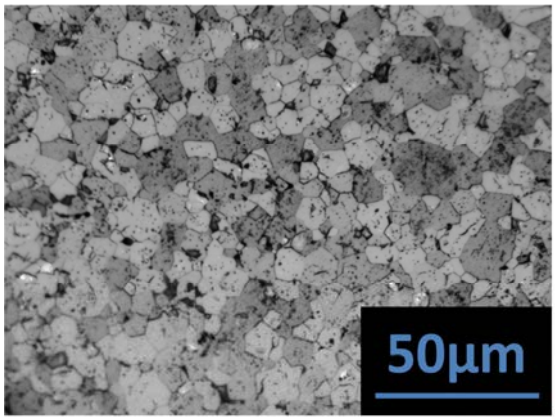


Figure 85 : Microstructure des pastilles d'UO_2 (MEB).

III.1.3. Creusets

En fonction du système étudié, deux types de creusets ont été utilisés. En système ouvert (Figure 86.a), le choix du type de creuset est relativement complexe. En effet, le creuset est soumis à de hautes températures (températures supérieures à 1200°C) et ne doit réagir, ni avec le SiC, ni avec l'UO_2. La réactivité des métaux réfractaires vis-à-vis du SiC limite leur utilisation (Chap. II - § IV.1) et celle de l'UO_2 avec le graphite dense [**178**]. C'est pourquoi des creusets en graphite dense recouverts d'une couche de SiC déposée par CVI d'une épaisseur d'environ 100 µm ont été utilisés afin de limiter la réactivité. Cependant, l'UO_{2+x} de l'échantillon réagira également avec le SiC dense de surface. La prise en compte du revêtement est donc essentielle dans le calcul global de la quantité de matière de SiC présente au départ.

L'étude en système fermé (Figure 86.b) pose moins de problèmes en ce qui concerne la compatibilité avec le creuset. En effet, la zone d'étude ayant lieu à l'interface UO_2/SiC, la réactivité en d'autres points de l'échantillon n'est pas gênante tant qu'elle est relativement limitée. Des creusets en tantale ont ainsi été utilisés. Un filetage permet de serrer l'échantillon afin d'obtenir un bon contact entre les pastilles d'UO_2 et de SiC et d'assurer l'étanchéité du creuset. Les creusets sont serrés au tournevis sans appliquer une force trop importante pour éviter de fissurer les pastilles en céramique.

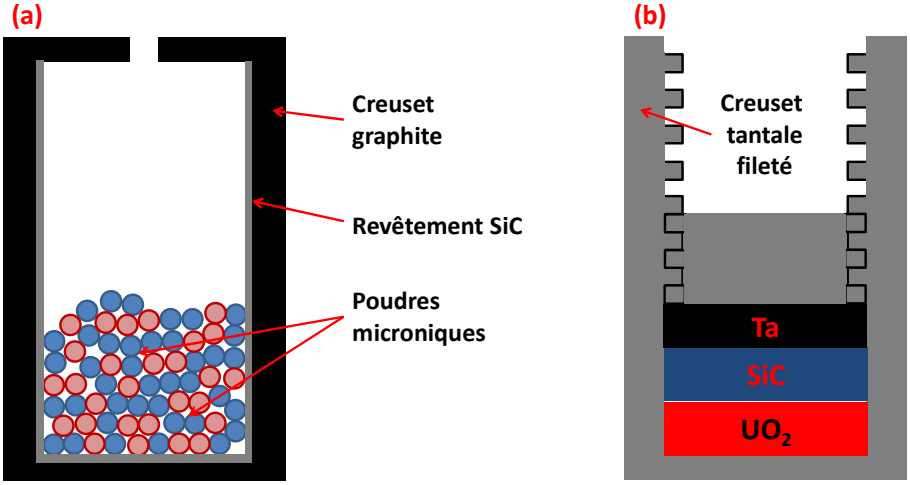


Figure 86 : Schéma des creusets utilisés en système ouvert (a) et fermé (b).

III.2. Spectrométrie de masse à haute température

III.2.1. Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse haute température (SMHT) en cellule de Knudsen est une technique de choix pour étudier les équilibres thermodynamiques à haute température et ce même pour des systèmes relativement complexes. Le schéma en Figure 87 montre les différentes parties de l'appareillage. Le montage expérimental se compose d'un four Joule dans lequel un porte-échantillon, contenant quatre cellules de Knudsen, peut être déplacé à l'aide d'une platine. Ce dispositif permet ainsi d'analyser quatre échantillons, contenus dans les cellules de Knudsen, lors d'un essai. Différents dispositifs de collimation permettent de générer un jet moléculaire de gaz qui est représentatif du gaz en équilibre avec l'échantillon. Les molécules gazeuses dans le jet moléculaire issu de la cellule de Knudsen sont ensuite ionisées et les intensités aux différents rapports masse/charge sont mesurées pour remonter aux activités et aux pressions partielles des différents éléments ou composés.

Pour les expériences en creuset fermé, l'installation a servi de four de traitement thermique. Le spectromètre a permis de déterminer si le creuset était étanche.

Dans toutes les expériences réalisées dans cette étude, une montée rapide en température (1800°C/min) a été privilégiée afin d'atteindre le palier en température le plus rapidement possible.

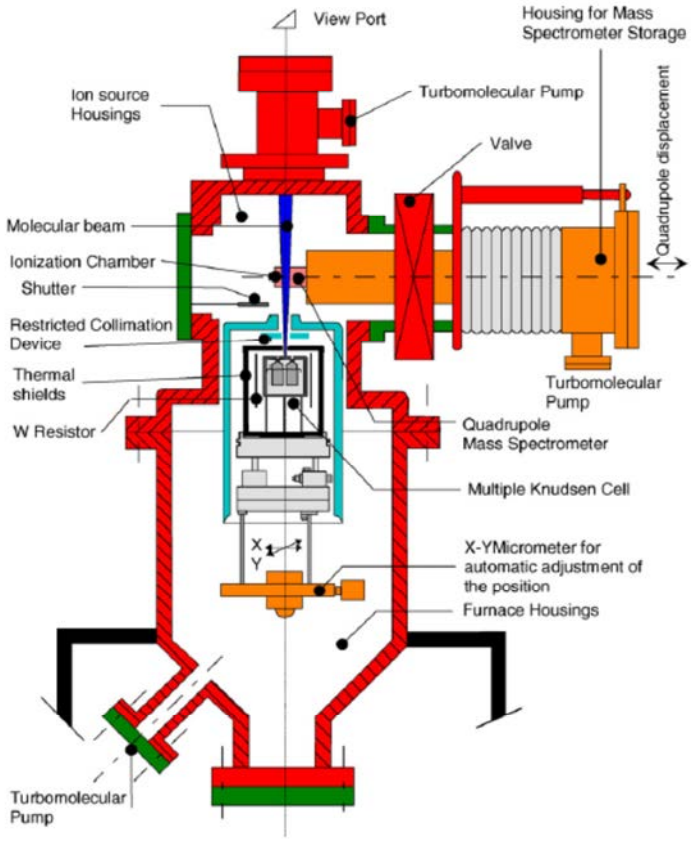


Figure 87 : Schéma de principe de l'installation de spectrométrie de masse haute température [178].

Pour analyser le jet moléculaire émis par l'échantillon, il est nécessaire de mettre l'ensemble de l'installation sous un vide secondaire poussé qui peut atteindre jusqu'à 10^{-7} mbar. Ce vide est assuré par des pompes à palette et turbomoléculaires. Le porte échantillon est maintenu par trois pieds en tungstène et est entouré d'un feuillard, également en tungstène, constituant l'élément chauffant pouvant fournir des températures de l'ordre de 2000°C. Cet ensemble est entouré d'une boîte en tantale refroidie via une circulation d'eau ayant la fonction d'écran thermique.

La température de l'échantillon est mesurée de plusieurs manières. Un thermocouple en tungstène rhénié est inséré dans le porte échantillon et sert à l'asservissement en température du four. La température de l'échantillon est quant à elle mesurée par un pyromètre bi-chromatique qui vise l'intérieur de la cellule de Knudsen par le trou d'effusion. L'étalonnage du pyromètre est réalisé en observant avec précision la fusion d'éléments purs tels que l'argent (962°C), le cuivre (1085°C), le silicium (1414°C), le fer (1538°C) et le platine (1768°C) [**179**]. Ces éléments ont été choisis afin de couvrir l'ensemble de la plage de température étudiée. La solidification n'est observée qu'à titre indicatif car de la surfusion peut apparaître pour ces différents éléments (en particulier le platine). Lors de la transition solide/liquide du métal, sa température, i. e. celle mesurée par le pyromètre, reste constante alors que celle du porte-échantillon (mesurée par le thermocouple) continue son évolution. L'exemple pour le cuivre est donné en Figure 88.a. Du fait de la géométrie cylindrique du montage expérimental et de l'inertie thermique du porte-échantillon, la température à laquelle la fusion apparaîtra dépendra de la vitesse de chauffage. La transition de phase est mesurée pour plusieurs vitesses de chauffage (dans ce cas, 2 K/min ; 4 K/min et 8 K/min) pour pouvoir extrapoler à 0 K/min. Cette température de transition de phase mesurée au pyromètre est comparée à la température de fusion théorique et permet ainsi de déterminer un facteur correctif sur la température mesurée au pyromètre (Figure 88.b.). Ceci constitue l'étape d'étalonnage du pyromètre qui doit être réalisée périodiquement du fait de la dégradation (sous vide) ou de la carburation (porte-échantillon en graphite) du thermocouple.

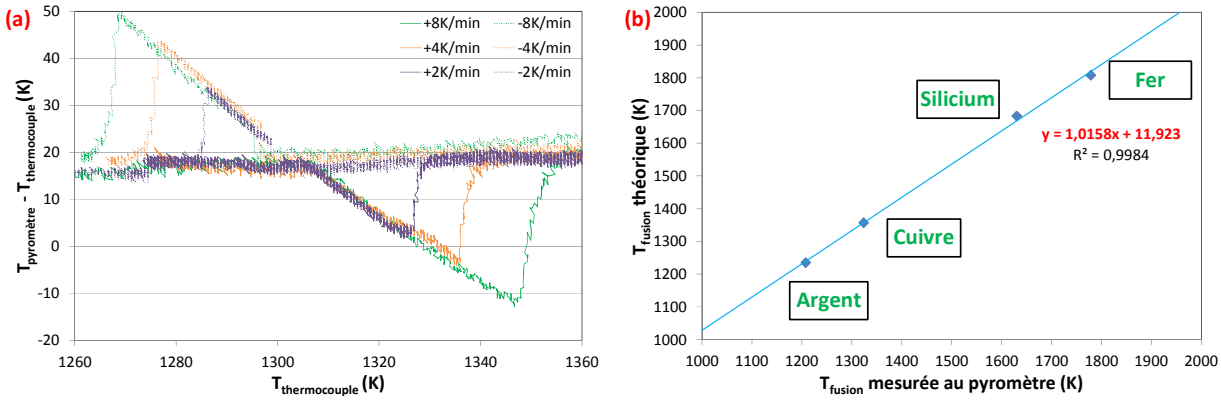


Figure 88 : (a) Observation des transitions fusion/solidification pour le cuivre en fonction de la vitesse de la rampe de température ; (b) Régression de la température réelle en fonction de la température mesurée au pyromètre.

L'utilisation des cellules d'effusion de Knudsen combinée à la spectrométrie de masse constitue l'une des techniques les plus utilisées pour étudier les équilibres entre les phases condensées et gazeuses. Elles permettent de mesurer avec précision les pressions partielles des espèces gazeuses en équilibre avec un échantillon et de remonter ainsi aux activités des différentes espèces dans la phase condensée. Une cellule de Knudsen est constituée d'un creuset cylindrique surmonté d'un couvercle avec un petit orifice (1 mm de diamètre) qui permet de générer la phase gazeuse sous la forme d'un

jet moléculaire qui sera ionisé par un spectromètre de masse. Cette technique permet une étude sur une large plage de températures (500 – 2800 K) et de pressions (10^{-4} et 10^{-11} bar). La limite haute en pression ne doit pas être dépassée pour rester dans un régime moléculaire et ne pas entrer dans un régime collisionnel afin que les interactions molécule – paroi de la cellule soient prédominantes vis-à-vis des interactions molécule – molécule, pour un orifice d'1 mm de diamètre [**180**]. La limite basse correspond à la limite de détection du spectromètre. Les pressions mesurées sont corrigées par détermination du facteur de Clausing de la cellule qui dépend de la géométrie du trou d'effusion (section et hauteur). L'installation ESTHER du CEA a la particularité de pouvoir comporter jusqu'à quatre cellules et donc de permettre l'analyse comparative de plusieurs systèmes. Cet appareillage est ainsi bien adapté aux mesures d'activités par comparaison des mesures d'intensité sur les échantillons et des références (souvent les corps purs).

III.2.2. Analyse par spectrométrie de masse

Le jet moléculaire issu du trou d'effusion de la cellule de Knudsen passe à travers plusieurs diaphragmes (porte échantillon, collimateur, système de refroidissement) et est ionisé dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse quadripolaire. Le modèle utilisé dans cette étude est un Nermag R10-10. Les électrons de la chambre d'ionisation sont accélérés à une certaine vitesse ou énergie. Cette dernière doit être suffisamment élevée pour ioniser les différentes espèces mais suffisamment faible pour limiter la dissociation des molécules. En particulier, dans un système où CO et CO_2 sont émis, la dissociation de CO_2^+ en CO^+ induit une sous-estimation et une surestimation des quantités respectives de CO_2 et de CO. Le spectromètre mesure ainsi l'intensité à différents rapports masse/charge. En général, les sections efficaces d'ionisation diminuent très fortement après la première ionisation. Il s'ensuit que le signal mesuré pour l'espèce M est donc celui de l'ion M^+ au rapport masse/charge M (celui de M^{++} étant donc négligeable). Enfin, les pressions partielles de la phase gazeuse doivent être suffisamment élevées pour discerner le signal du bruit de fond, ce qui est particulièrement important dans le cas des vapeurs non condensables (CO, CO_2) (~10^{-11} bar). Un obturateur mécanique est placé entre le jet moléculaire afin de mesurer le bruit de fond dans l'enceinte. L'intensité corrigée est donc mesurée par différence entre les signaux obturateur ouvert et fermé.

Le spectromètre de masse Nermag R10-10 ne permet pas de travailler avec plusieurs énergies d'ionisation. Cette énergie doit ainsi être suffisamment élevée pour permettre la détection de toutes les espèces du système, i.e. qu'elle doit être supérieure au potentiel d'ionisation de l'espèce visée. D'un autre côté, l'énergie ne doit pas être trop importante pour éviter la dissociation des molécules d'intérêt. Une énergie de 15 eV a été sélectionnée afin de remplir ces critères. Le principal défaut de cette énergie est la faible section d'ionisation de la molécule de CO car cette dernière ne débute qu'à 14 eV. Le Tableau 19 résume les caractéristiques des espèces qui seront mesurées. Le principal inconvénient de ce système est la superposition des masses des molécules de CO et Si d'un côté, et de SiO et CO_2 respectivement aux rapports m/e de 28 et 44.

Le diazote (N_2) possède également une masse molaire de 28 g/mol et peut ainsi perturber les mesures des intensités des espèces visées. Néanmoins, cette espèce s'ionise à partir de 16 eV et n'est donc pas détectée dans les conditions définies [**181**].

Espèce	Rapport masse/charge	Abondance isotopique (%)	Potentiel d'apparition (eV)	Section efficace d'ionisation à 15eV (10^{-20} m^2)
CO	28	98,69	14 **(-)**	0,07 **(-)**
SiO	44	92,00	11,4 **(*)**	0,7 **(*)**
CO_2	44	98,46	13 **(-)**	0,1 **(-)**
Si	28	92,22	8,2 **(+)**	5,12 **(+)**
Si_2O_2	88	84,64	--	--

Tableau 19 : Paramètres des espèces ionisées (+) [181], (-) [182], (*) [183].

III.2.3. Détermination de la composition du gaz en fonction du temps

Les intensités des différentes espèces issues du jet moléculaire de la cellule de Knudsen peuvent être considérées comme fiables lorsque la pression interne de l'enceinte est inférieure à 10^{-4} bar. Au-delà, les collisions entre espèces gazeuses ne peuvent plus être négligées et les intensités mesurées sont sous-estimées. Lorsque la pression est inférieure à cette valeur seuil, le système peut être considéré comme un milieu dilué. La loi de Beer-Lambert peut ainsi être appliquée à l'absorption. Il en résulte ainsi la relation [**178**] :

$$p_i S_i = I_i T \tag{3.7}$$

où p_i est la pression partielle de l'espèce i, S_i la sensibilité du spectromètre vis-à-vis de l'espèce i, I_i l'intensité mesurée de l'espèce i et T la température de la cellule de Knudsen. La sensibilité du spectromètre est dépendante de plusieurs paramètres [**184**] :

$$S_i = I_{e^-}.G.\eta_i.\sigma_i.\gamma_i.f_i \tag{3.8}$$

I_{e^-} est l'intensité du faisceau d'électrons, G un facteur géométrique indépendant de l'espèce formée, η_i la transmission du spectromètre de masse, σ_i la section efficace d'ionisation, γ_i le rendement du détecteur et f_i l'abondance isotopique de l'espèce i.

Les flux de matières émis par la cellule de Knudsen sont déterminés par la relation d' Hertz-Knudsen :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{p_i s C}{\sqrt{2\pi M_i R T}} \tag{3.9}$$

où n_i est la quantité de matière de l'espèce i, s la section du trou d'effusion de la cellule, C le paramètre de Clausing et M_i la masse molaire de l'espèce i. En combinant les deux équations précédentes, le flux de matière peut être directement relié à l'intensité mesurée par spectrométrie de masse :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{s C I_i \sqrt{T}}{S_i \sqrt{2\pi M_i R}} = \beta_i I_i \sqrt{T} \tag{3.10}$$

avec β_i un paramètre spécifique à une espèce et un appareil de mesure donnés.

Après intégration, la quantité de matière de gaz produite à l'instant t est donnée par la relation :

$$n_i(t) = \beta_i \int_0^t I_i \sqrt{T} dt \tag{3.11}$$

La perte de masse totale de l'échantillon peut être attribuée à la somme des pertes de masse des différentes espèces gazeuses selon :

$$\Delta m_{total} = \sum \Delta m_i = \sum M_i \Delta n_i = \sum M_i \beta_i \int_0^{t_f} I_i \sqrt{T} dt \tag{3.12}$$

Les valeurs relatives des paramètres β_i entre les différentes espèces sont déterminées pour exploiter les signaux mesurés :

$$\frac{\beta_j}{\beta_i} = \frac{S_i \sqrt{M_i}}{S_j \sqrt{M_j}} \tag{3.13}$$

Pour une même expérience, l'intensité du faisceau d'électron I_{e^-} et le facteur G sont identiques car l'énergie d'ionisation est unique sur le spectromètre Nermag, η_i est proche pour les différentes espèces et γ_i est proportionnel à $1/\sqrt{M_i}$, ce qui donne l'équation :

$$\frac{\beta_j}{\beta_i} = \frac{\sigma_i f_i}{\sigma_j f_j} \tag{3.14}$$

A partir des équations (3.11), (3.12) et (3.14), les facteurs β_i peuvent être déterminés de pair avec la quantité de matière de l'espèce i dans la phase gazeuse en fonction du temps :

$$\beta_i = \frac{\Delta m_{tot}}{\sum_j \frac{M_j \sigma_i f_i}{\sigma_j f_j} \int_0^{t_f} I_j \sqrt{T} dt} \tag{3.15}$$

$$n_i(t) = \frac{\Delta m_{tot}}{\sum_j \frac{M_j \sigma_i f_i}{\sigma_j f_j} \int_0^{t_f} I_j \sqrt{T} dt} \int_0^t I_i \sqrt{T} dt \tag{3.16}$$

Par différence, la composition de la phase condensée est donc établie.

III.3. Analyse post-mortem

Après les traitements thermiques, les creusets sont enrobés dans une résine époxyde puis coupés en deux selon l'axe du cylindre afin d'observer la section de l'échantillon. Dans la plupart des cas, les creusets en tantale ne peuvent être dévissés. Ils sont donc découpés avant enrobage puis polis à l'aide de draps diamantés, du fait de la présence de carbure de silicium dans le système. Les échantillons sont analysés par microscopie optique, microscopie à balayage, microsonde électronique et diffraction des rayons X afin d'identifier la composition des différentes phases formées.

IV. Analyse expérimentale

IV.1. Introduction

Deux types d'expériences ont été réalisées afin d'étudier le système UO_{2+x} – SiC. Tout d'abord, des expériences en cellule de Knudsen ont été effectuées afin d'étudier la compatibilité en système ouvert. Cette technique permet de mesurer les quantités de matière relâchées en fonction du temps et ainsi, par différence, de déterminer la composition de l'échantillon en fonction du temps. Après la présentation de la méthodologie utilisée pour permettre la discrimination des différentes espèces gazeuses, les interactions du SiC avec une poudre d'oxyde d'uranium fortement oxydée seront décrites ($UO_{2,15}$). La composition initiale des pastilles de combustible dans les réacteurs nucléaires est proche de la stœchiométrie (O/U = 2). Néanmoins, lors de sa consommation en réacteur nucléaire, un enrichissement en oxygène apparait et augmente ainsi le potentiel d'oxygène de l'UO_{2+x} qui peut ainsi induire des différences de comportement. Néanmoins, la poudre d'$UO_{2,02}$ constituera le principal objet de cette étude en système ouvert car elle se rapproche plus du combustible réel. L'influence de la température entre 1200 et 1650°C ainsi que celle du rapport molaire des différentes espèces seront étudiées.

En deuxième approche, des expériences de compatibilité chimique sous forme de couples de diffusion ont été réalisées. Des pastilles d'UO_2 et de SiC CVD ont été mises en contact dans des creusets en tantale vissés permettant un contact intime tout en espérant garantir l'étanchéité du montage. Afin de tenter d'établir une cinétique d'interaction, pour chaque température étudiée, des traitements de trois durées différentes ont été réalisés.

IV.2. Système ouvert

IV.2.1. Réglages préliminaires

L'étude par spectrométrie de masse du système UO_{2+x} – SiC pose le problème de la superposition des signaux de CO et de Si d'une part, et de CO_2 et de SiO d'autre part, respectivement aux rapports masse/charge de 28 et de 44. Hélas, la résolution du spectromètre ne permet pas de discriminer les différentes espèces. Le silicium a l'avantage de présenter des isotopes stables, ^{29}Si et ^{30}Si, qui présentent une occurrence naturelle respectivement de 4,68 % et de 3,09 %. Cependant, les signaux mesurés au spectromètre pour des températures comprises entre 1200 et 1650°C sont trop faibles et ne permettent pas de détecter ces isotopes. De plus, pour ces gammes de températures et pour toutes les compositions étudiées, l'espèce Si_2O_2 n'a pu être détectée et sera donc négligée dans les calculs.

La technique de discrimination repose sur le caractère condensable ou non condensable de la molécule. D'un côté, CO et CO_2 sont des espèces non condensables qui sont uniquement évacuées de l'enceinte du four via le pompage. Au contraire, Si et SiO sont des espèces condensables qui se déposent aux points froids de l'enceinte et ne seront ainsi que faiblement présentes dans le bruit de fond. Il s'ensuit qu'en observant le signal du spectromètre avec un obturateur ouvert et/ou fermé, il est ainsi possible de discriminer les différentes espèces. La Figure 89 donne un exemple d'intensités mesurées au spectromètre de masse avec obturateur ouvert et fermé. Il apparaît au départ des signaux très proches caractéristiques de l'émission d'une espèce non-condensable, dans ce cas CO_2

(zone **1.** : phase de chauffage). Ensuite, la présence d'un régime transitoire traduit la formation conjointe de CO_2 et de SiO (zone **2.**). Enfin, une décroissance exponentielle de l'intensité du signal obturateur fermé montre un bruit de fond très réduit : il y a émission d'une espèce condensable, i. e. SiO (zone **3.**). Cette technique sera donc employée dans cette étude afin de déterminer la nature des espèces produites. Néanmoins, elle ne permet pas, dans un régime transitoire, de discriminer parfaitement les différentes espèces. En ce qui concerne le signal à 28, ce décrochage n'apparaît pas et l'espèce dégagée est ainsi majoritairement CO.

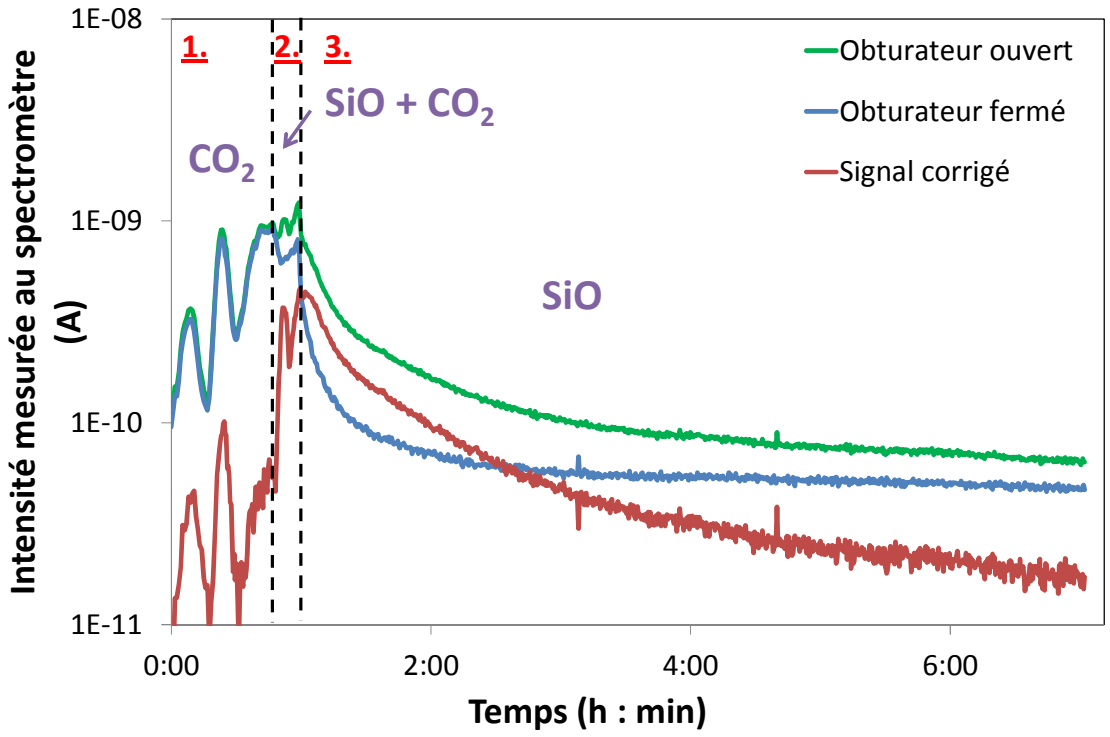


Figure 89 : Evolution des intensités avec obturateur ouvert, fermé et corrigé au rapport masse/charge égal à 44 pour un mélange $UO_{2,02}$ – SiC à 1500°C.

IV.2.2. $UO_{2,15}$ – SiC

Comme vu précédemment, l'oxyde d'uranium fortement oxydé a un potentiel d'oxygène très élevé qui rend le SiC instable d'un point de vue thermodynamique (Figure 80). Du fait de l'oxygène en excès, une quantité importante de silice et de carbone libre pourra se former. Ce dernier pourra ainsi réagir avec UO_{2+x} pour former CO et CO_2. Un traitement thermique à 1500°C pendant une durée d'environ 6 h a été réalisé sur un mélange de poudre d'$UO_{2,15}$ et de SiC (où $n(SiC) = 2.n(UO_{2,15})$). Les signaux mesurés au spectromètre en fonction du temps et de la température sont présentés en Figure 90. Il apparait que les intensités mesurées au rapport masse/charge 28 ne montrent qu'une faible différence entre les signaux ouvert et fermé alors qu'à 44, une diminution exponentielle du signal fermé apparait à partir d'environ 1350°C. Il s'ensuit que les espèces considérées seront à 28 CO et à 44, CO_2 pour $T < 1350$°C et SiO pour $T > 1350$°C.

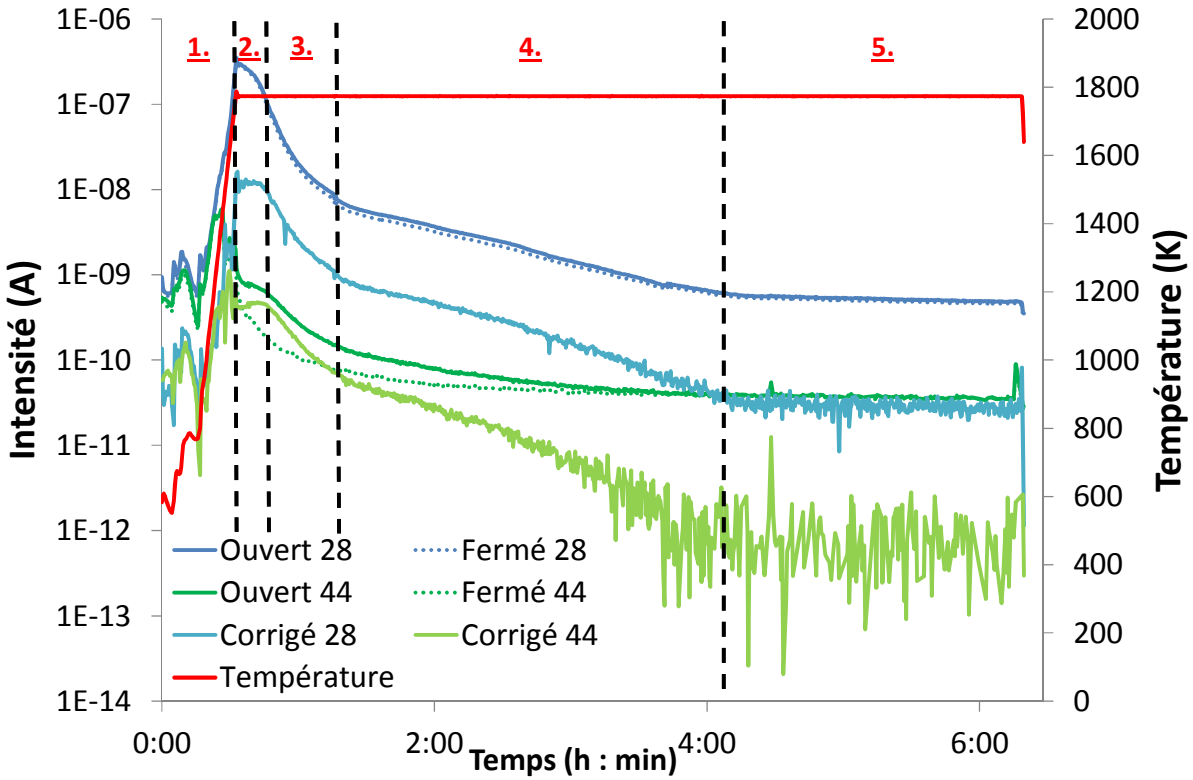


Figure 90 : Evolution des intensités mesurées en ouvert, fermé et corrigé aux rapports masse/charge 28 et 44 et de la température en fonction du temps.

Des micrographies de l'échantillon après essai sont présentées sur la Figure 91. Au premier abord, il est à noter la persistance du dépôt de SiC en surface du creuset en graphite bien que la mesure de son épaisseur montre une légère attaque dans la partie basse en contact avec l'échantillon. L'ensemble de l'échantillon a quant à lui réagi pour former des siliciures d'uranium en présence d'agrégats de SiC. L'analyse EDS montre une disparition complète de l'oxyde d'uranium dans l'échantillon. A l'interface avec le revêtement SiC, une zone de fortes concentrations en carbone est constatée avec la présence d'une phase ternaire du type $U_xSi_yC_z$. Les résultats de diffraction des rayons X mettent en évidence la présence des composés SiC, USi_x et d'$U_3Si_2C_2$ dans l'échantillon. La microsonde de Castaing confirme la présence de deux siliciures d'uranium dans l'échantillon : $USi_{1,88}$ et U_3Si_5 (ou $USi_{1,67}$). La phase condensée présente ainsi un enrichissement important en silicium et en uranium aux dépends du carbone et de l'oxygène (disparition totale) ce qui est cohérent avec une intensité plus importante des signaux à 28 qu'à 44. Au bout de 4 h de traitement thermique, les signaux à 28 et 44 restent constants. Pour le signal à 28, la consommation globale de l'oxygène dans l'échantillon montre que l'espèce détectée n'est plus CO mais, comme le système est dans un équilibre ternaire U – Si – C, le signal à 28 correspond à la vaporisation de Si. En effet, la variance d'un système triphasé dans un ternaire est égale à 1. En fixant la température à 1500°C, les activités, les potentiels chimiques ainsi que les pressions partielles des différents constituants sont fixés. Pour un rapport masse/charge de 44, le signal faible au niveau du plateau peut être attribué au CO_2 de l'air qui pénètre dans l'enceinte bien que l'installation soit sous vide secondaire poussé. Pour le rapport masse/charge de 28, les valeurs importantes des signaux obturateur ouvert et fermé restent inexpliquées en supposant que le diazote n'est pas ionisé à 15 eV [**181**].

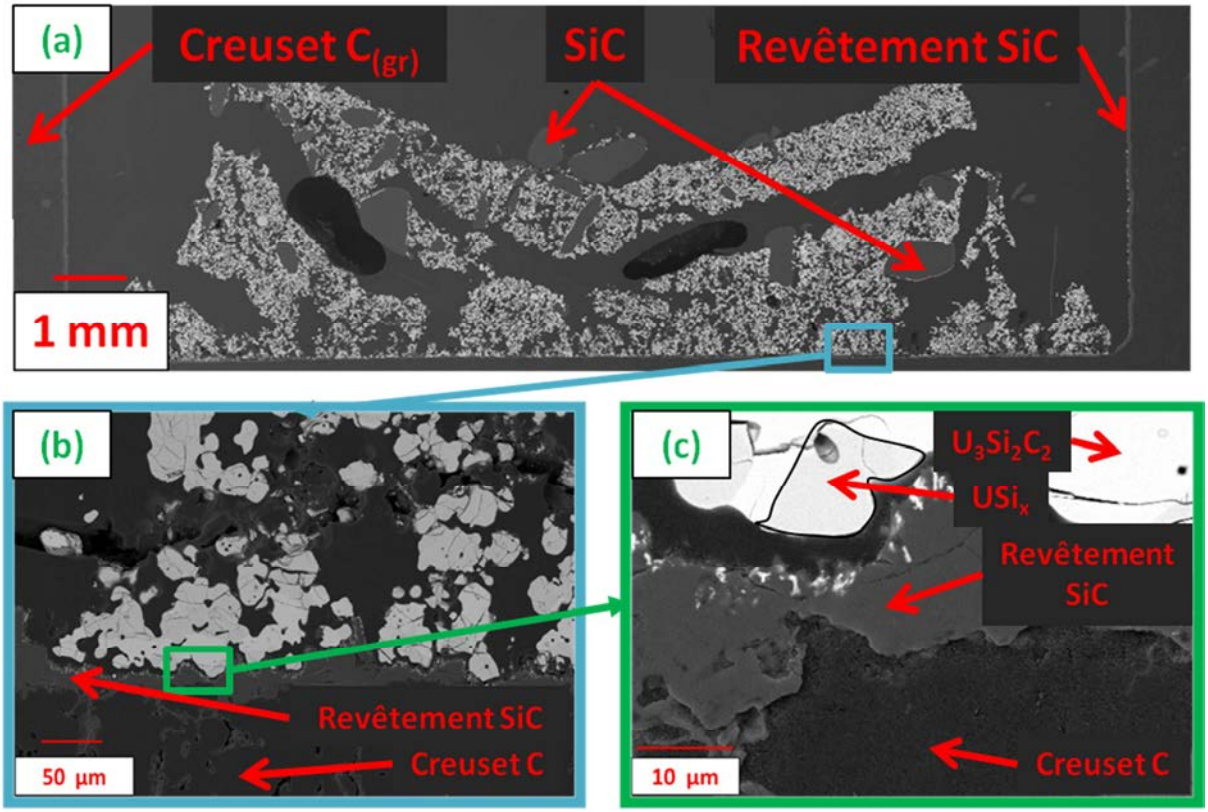


Figure 91 : Micrographies de l'échantillon $UO_{2,15}$ – SiC après 6h30 de traitement thermique à 1500°C. (a) Vue globale de l'échantillon – en gris : agrégats de SiC, en blanc : siliciures d'uranium ; (b) et (c) Partie inférieure de l'échantillon, interface entre l'échantillon et le revêtement de SiC/creuset en $C_{(gr)}$.

A partir de l'équation (3.16), des données du Tableau 19 et de l'attribution des signaux aux différentes espèces gazeuses, les signaux peuvent être intégrés pour remonter à la composition de la phase gazeuse en fonction du temps. Par différence entre l'état initial et la composition de la phase gazeuse, la composition de la phase condensée est ainsi déterminée (Figure 92). Il apparait que la phase gazeuse est principalement composée de CO et, dans une moindre mesure de CO_2 et de SiO. Il s'ensuit que les proportions en carbone et en oxygène sont réduites jusqu'à atteindre la disparition totale de l'oxygène dans l'échantillon, ce qui est confirmé par l'analyse par microsonde électronique. Cette technique permet de déterminer la composition finale de l'échantillon (74% massique d'U) ce qui est proche de la détermination par spectrométrie de masse (76% massique d'U).

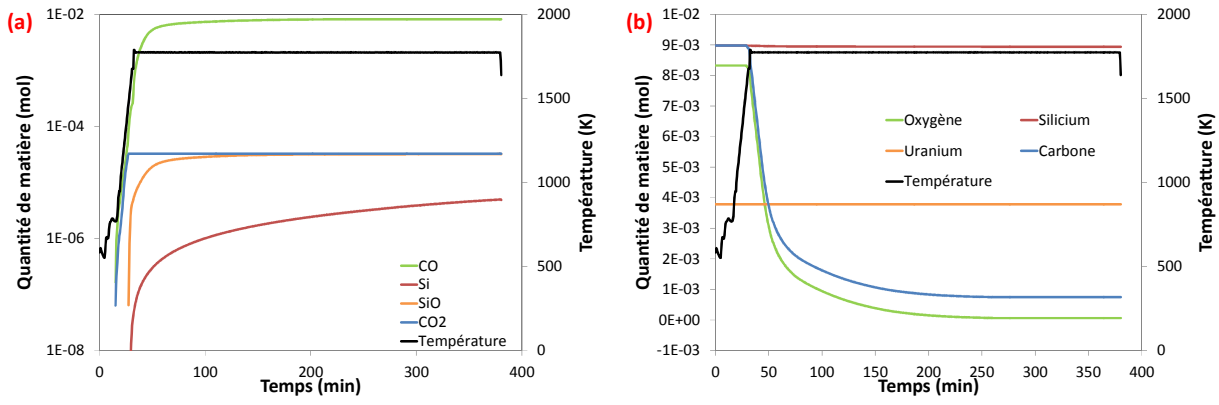


Figure 92 : Composition de la phase vapeur (a) et de la phase condensée (b) en fonction du temps.

A partir de ces résultats et de la mesure des intensités mesurées au spectromètre, le comportement du système peut être évalué. Le domaine **1.** (Figure 90) correspond à la rampe de chauffe au cours de laquelle le SiC s'oxyde en SiO_2, produisant du C qui induit la formation de CO et de CO_2. Une fois le palier en température atteint, cette oxydation se poursuit (**2.**) jusqu'à la consommation totale de l'oxygène excédentaire de l'$UO_{2,15}$. L'UO_{2+x} se réduit pour atteindre la valeur limite en oxygène correspondant à un rapport O/U légèrement inférieur à 2. Les signaux aux rapports masse/charge 28 et 44 sont donc constants avec la production principalement de CO et, dans une moindre mesure de CO_2 et de SiO. D'un point de vue thermodynamique, le CO_2 n'est produit à 1500°C qu'en quantité réduite. Cependant, des inhomogénéités peuvent induire sa formation (par exemple, dans des zones très riches en carbone).

Deux évolutions quasi-exponentielles des signaux corrigés sont ensuite observées (**3.** et **4.**), caractéristiques de deux mécanismes distincts. Malheureusement, étant donné que l'état du système n'est pas connu pour de telles durées, il n'est pas aisé de déterminer les mécanismes mis en jeu dans ces domaines. La détermination de la composition de la phase condensée (Figure 92.b) montre qu'à la fin du domaine **3.**, la quantité d'oxygène est déjà très faible (~ 15 % de la masse initiale). C'est au cours de cette étape que la majeure partie des siliciures d'uranium se forme. Le domaine **4.** se termine lorsque l'ensemble de l'oxygène du système est consommé.

En dernière étape (**5.**), le système a atteint un état d'équilibre : le signal à 28 correspond ainsi à la vaporisation du silicium dans le système ternaire U – Si – C.

A partir de la composition de la phase condensée (Figure 92.b) déterminée expérimentalement, le calcul du nombre de moles des phases formées dans l'échantillon ainsi que la composition de la phase gazeuse en fonction du temps est effectué avec le logiciel Thermo-Calc (Figure 93). Ce calcul suppose que l'échantillon est homogène en composition, ce qui n'est pas forcément le cas. Le système est initialement constitué d'$UO_{2,15}$ et de SiC. Avec l'augmentation de la température, SiC s'oxyde en SiO_2 pour former UO_2, SiC, SiO_2 et C. Ce carbone libre réagit avec l'oxygène excédentaire de l'UO_{2+x} pour former principalement du CO (Figure 93.b). Au début du palier en température, l'ensemble du carbone a été consommé : le dioxyde d'uranium devient légèrement hypo-stœchiométrique en oxygène et de l'USi_3 se forme, composé n'étant pas apparu dans les analyses MEB réalisées. La silice disparait ensuite pour former un système à quatre composés : UO_2, SiC, USi_3 et USi_2. Le calcul ne fait ni apparaitre la présence d'un composé ternaire, ni d'U_3Si_5 et diffère ainsi des analyses expérimentales réalisées.

En somme, la réaction dans le système SiC/$UO_{2,15}$ produit d'importantes quantités de CO et CO_2 lors de la montée en température du fait de l'oxydation du SiC par l'$UO_{2,15}$ selon la réaction (3.1) :

$$UO_{2,15_{(s)}} + \frac{0,15}{2}\, SiC_{(s)} = UO_{2_{(s)}} + \frac{0,15}{2}\, C_{(s)} + \frac{0,15}{2}\, SiO_{2_{(s)}} \qquad (3.1)$$

Le carbone libre réagit avec l'oxygène pour former ensuite du CO et du CO_2. A partir de 1350°C, du SiO est produit à la place du CO_2. Au moment où le palier en température est atteint, il est supposé qu'un équilibre s'établit dans le système jusqu'à ce que l'ensemble de l'oxygène excédentaire soit consommé. Cependant, l'unicité de l'expérience ne permet pas de déterminer les équilibres se produisant au cours du temps dans ce système. Il semblerait néanmoins que l'UO_2 réagisse avec le

SiC pour former principalement de l'U_3Si_5 et de l'$USi_{1,88}$ en phase condensée avec l'émission de CO en phase gazeuse.

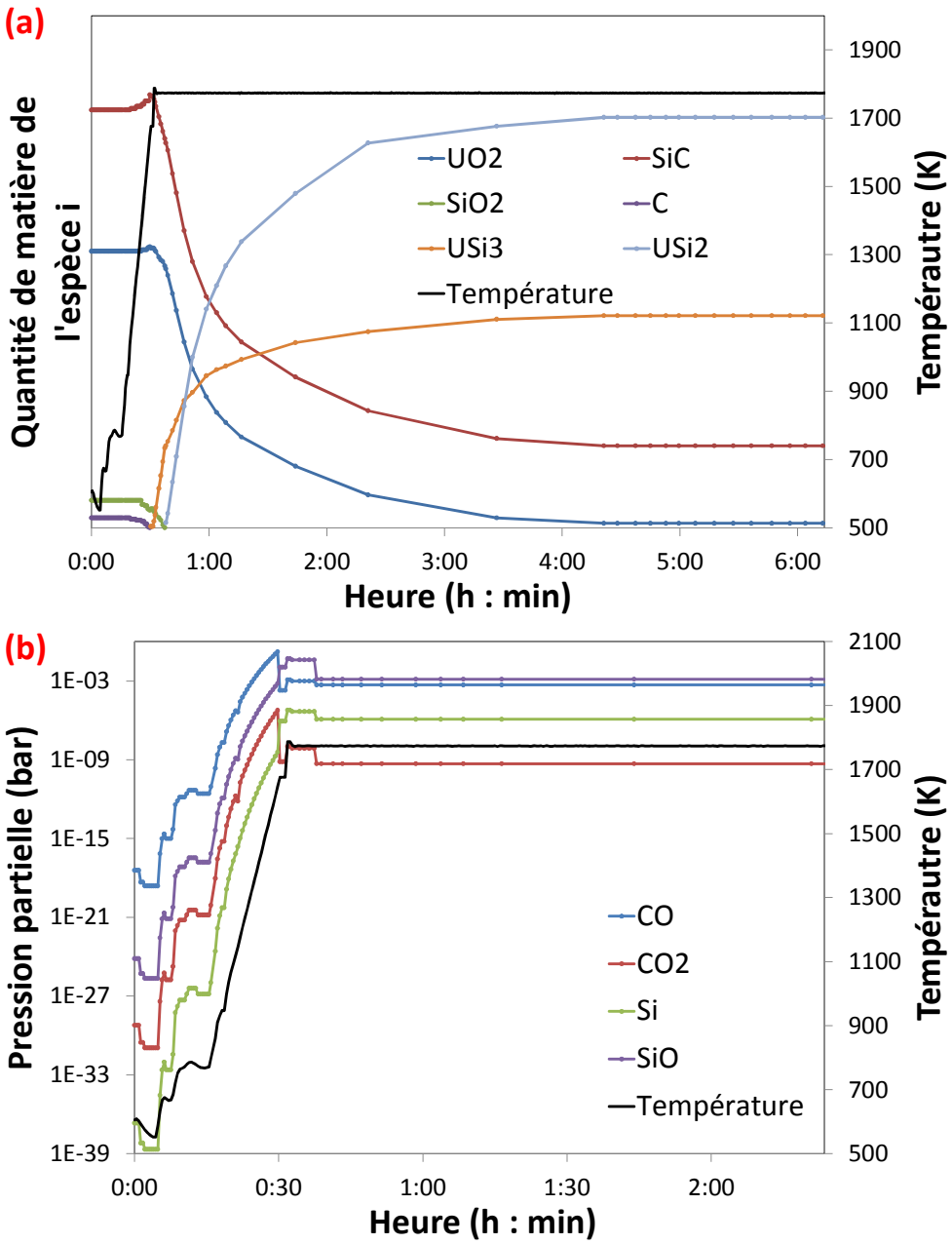


Figure 93 : Phases formées dans l'échantillon (a) et espèces gazeuses dans le gaz (b) en fonction du temps calculées avec Thermo-Calc.

IV.2.3. $UO_{2,02}$ – SiC

Tout d'abord, la réaction de l'$UO_{2,02}$ avec le revêtement SiC a été étudiée à une température de 1500°C afin de statuer sur la compatibilité du système avec les creusets utilisés. L'influence de la température de traitement thermique sur la composition de la phase gazeuse et de la phase condensée du système a ensuite été évaluée pour les mélanges de poudres $UO_{2,02}$/SiC. Enfin, le rapport molaire SiC/$UO_{2,02}$ a été modifié en faveur d'un enrichissement en SiC (rapport molaire 2 : 1) pour observer une éventuelle différence de réactivité.

IV.2.3.1. Interactions avec le creuset

Afin d'étudier la réactivité de la poudre d'$UO_{2,02}$ vis-à-vis du creuset en graphite et revêtu de SiC, 1 g d'$UO_{2,02}$ a été chauffé dans un tel creuset à 1500°C pendant 6 h. Les mesures spectrométriques mettent en évidence un faible signal à 28 et un signal confondu au bruit de fond à 44 ce qui montre un dégagement de CO et donc une réactivité avec le revêtement SiC. Ce résultat est confirmé par les analyses MEB et par microsonde de Castaing. L'échantillon présente une réactivité en périphérie qui est plus marquée au contact direct du SiC (Figure 94.a). Au sein de cette zone réactionnelle, trois morphologies différentes apparaissent, aussi bien au niveau du bas (au contact du creuset) que du haut de l'échantillon (Figure 94.b) :

- à cœur (c) : l'échantillon reste intact et est composé d'$UO_{2,02}$,
- au niveau de la zone intermédiaire (d) : la structure laisse penser à la coalescence des grains de poudre avec une composition unique. L'analyse EDS montre une composition proche de l'U_3Si_5,
- en périphérie (e) : structure similaire à celle de la zone intermédiaire mais avec des contrastes marqués au sein de cette couche. La composition de cette zone montre une association d'U_3Si_5 avec UC.

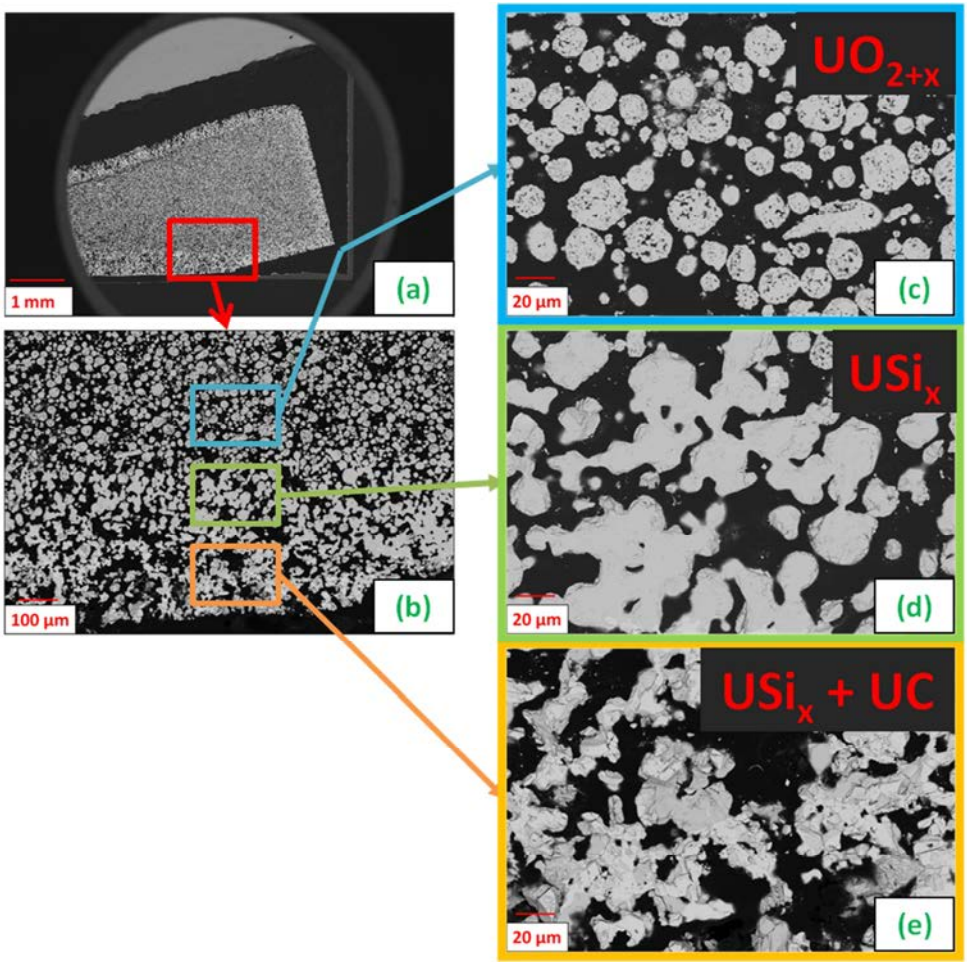


Figure 94 : Micrographies par MEB de la réactivité d'$UO_{2,02}$ avec le creuset à 1500°C. (a) Echantillon global. (b) Zone d'interaction entre $UO_{2,02}$ et SiC. (c) Cœur ; (d) zone intermédiaire ; (e) périphérie de l'échantillon.

La formation prédominante d'U_3Si_5 combinée aux faibles épaisseurs d'UC est cohérente avec les résultats obtenus par spectrométrie. Néanmoins, deux points sont mis en évidence par cette expérience. Tout d'abord, le revêtement SiC des creusets est fortement attaqué. Il est donc nécessaire d'évaluer la quantité de matière de SiC consommé et de la prendre en compte lors du bilan de matière. Ensuite, cette expérience met en évidence la réactivité de l'UO_2 sur toute la surface externe de l'échantillon, même sans contact (haut de l'échantillon). Ceci montre que la réactivité de l'échantillon avec le SiC du creuset s'effectue aussi bien par phase gazeuse que par contact direct entre les différents matériaux.

IV.2.3.2. Evolution de la réactivité avec la température

La compatibilité entre l'$UO_{2,02}$ et le SiC est étudiée entre 1200 et 1650°C (temps de maintien de 6 h) sur des mélanges équimolaires de poudres dans des creusets en graphite recouverts d'un revêtement en SiC. La température a été limitée à 1650°C afin de rester en régime moléculaire en phase vapeur. La vitesse de chauffage est de 1800°C/h, sauf entre 1500 et 1650°C où elle a volontairement été limitée à 900°C/h pour les mêmes raisons. Les rapports masse/charge de 28 et de 44 ont été suivis au cours du temps et sont comparés. Une analyse post-mortem a été réalisée sur les échantillons pour déterminer la composition de la phase condensée et l'état du creuset.

IV.2.3.2.1. Suivi spectrométrique

Les intensités corrigées à 28 (Figure 95.a) et 44 (Figure 95.b) sont mesurées en fonction de la température et du temps pour tous les essais :

- **à 1200°C**, les signaux sont fortement bruités car de faibles intensités. Un dégagement gazeux se produit uniquement pendant le chauffage et durant les 20 premières minutes du palier en température,
- **à 1350°C et 1500°C**, les courbes d'intensités des signaux sont assez proches jusqu'au début du palier mais présentent deux comportements différents au niveau de ce dernier. En effet, alors que la décroissance des signaux au cours du temps semble être exponentielle à 1350°C, la décroissance à 1500°C est bien plus marquée au départ pour ensuite s'infléchir,
- **à 1650°C**, au début du palier, la pression dans l'enceinte atteint le seuil de 10^{-4} mbar ce qui est donc la limite pour la température de traitement thermique. Les intensités des signaux sont très élevées pendant le chauffage [1500°C ; 1650°C] et décroissent rapidement à partir du début du palier pour atteindre une valeur constante au bout d'une heure de traitement thermique. Tout comme pour le système $UO_{2,15}$/SiC, le signal à 44 est fortement bruité car le spectromètre a atteint sa limite de détection et celui à 28 correspond à la vaporisation du silicium dans le système Si – U – C.

Les échantillons traités à 1200°C et à 1650°C semblent avoir atteint un régime stationnaire au bout d'une centaine de minutes alors qu'à 1350 et 1500°C, les échantillons semblent ne pas encore avoir atteint un régime stationnaire au bout de 6 h de traitement thermique.

Les signaux semblent assez semblables entre les différents essais lors du chauffage (Figure 96) sauf dans le cas de l'expérience à 1200°C où les signaux sont plus faibles. Ce phénomène est probablement dû à un mauvais alignement entre le jet moléculaire et les différents orifices collimateurs de l'installation. De fait, cette expérience ne sera pas considérée pour cette analyse.

Au départ, lors de l'étape de dégazage (palier de 10 min à 200°C), les signaux à 28 et 44 sont proches (Figure 96). L'observation du bruit de fond laisse penser à la formation conjointe de CO et de CO_2. Selon l'équilibre de Boudouard, CO_2 est le composé gazeux se formant préférentiellement à de telles températures.

$$C_{(s)} + CO_{2_{(g)}} = 2CO_{(g)} \qquad (3.17)$$

Dès la montée en température, les signaux à 28 et 44 (i.e. les pressions partielles de CO et de CO_2) augmentent pour atteindre un pic vers 450°C et ré-augmentent ensuite à partir de 700°C. Cette augmentation relativement modérée des signaux corrigés à 28 et 44 devient très marquée au-delà de 1200°C. Plusieurs raisons sont avancées quant aux variations importantes lors de la montée en température. D'un côté, les mesures avec un obturateur ouvert sont prises avant celles en obturateur fermé à environ 30 s d'intervalle, ce qui correspond à une différence de 15°C. Ceci se traduit par une augmentation de la pression partielle des différentes espèces entre les deux mesures et donc par un bruit de fond plus important. D'un autre côté, la rampe de température induit des gradients de température dans l'échantillon. Ce dernier ne peut ainsi plus être considéré à l'équilibre thermodynamique et les mesures des intensités ne sont plus représentatives de cet équilibre.

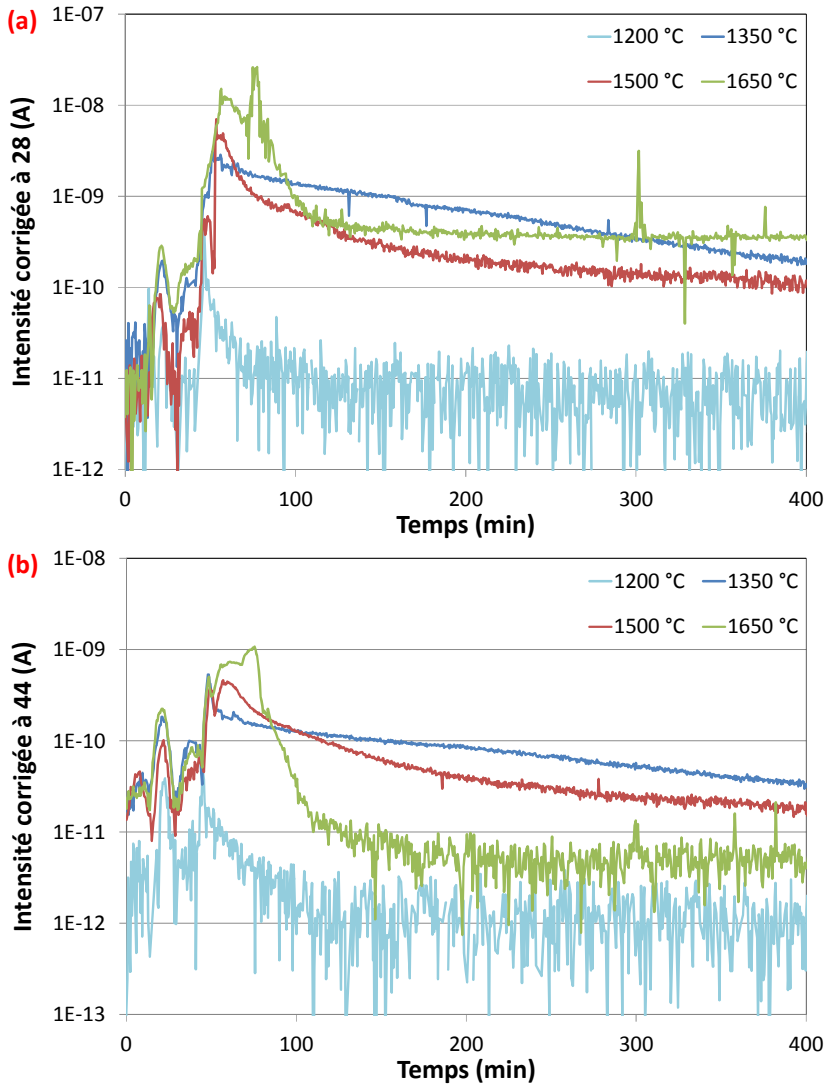


Figure 95 : Intensités corrigées à 28 (a) et 44 (b) en fonction de la température et du temps.

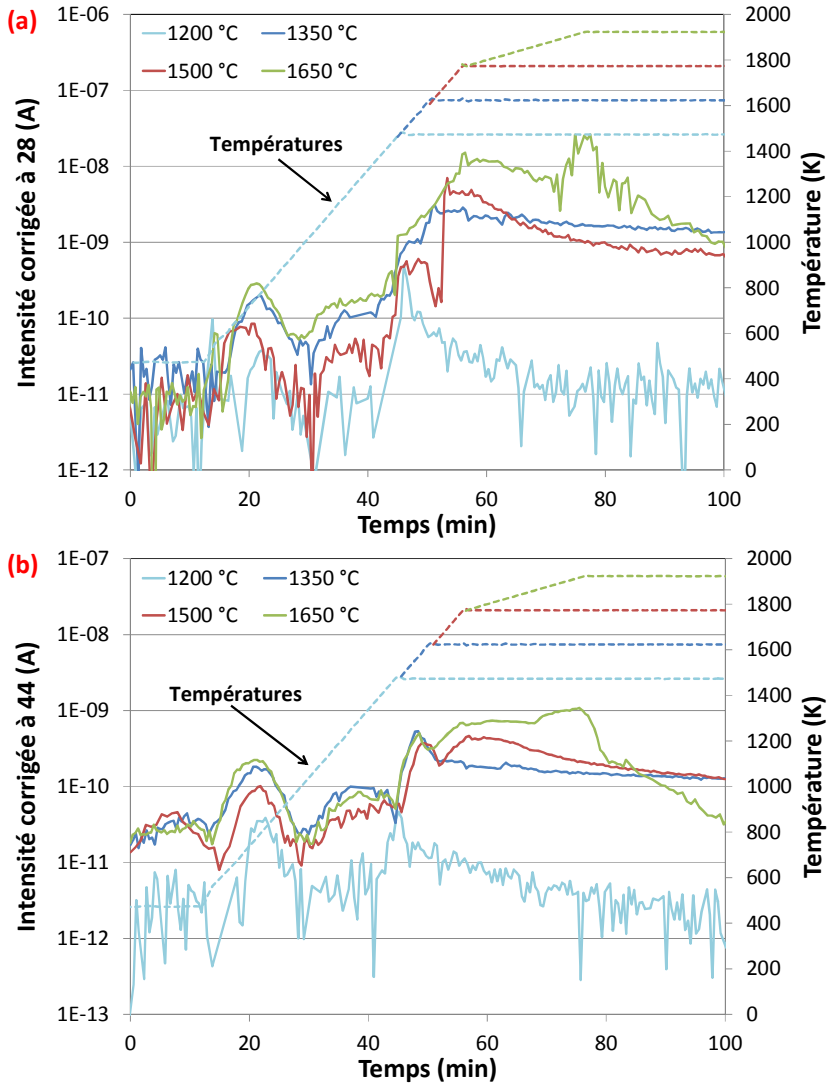


Figure 96 : Grossissement des intensités corrigées à 28 (a) et 44 (b) pendant la rampe de température.

IV.2.3.2.2. Analyse post-mortem

Le mélange des poudres est fait manuellement à l'aide d'une spatule. Néanmoins, l'ensemble des micrographies optiques post-mortem montrent une ségrégation des différents constituants du fait des différences de densité : 10,97 g/cm^3 pour UO_2 et 3,21 g/cm^3 pour SiC. Le SiC a ainsi tendance à rester en surface de l'échantillon même après mélange.

Les échantillons ont été analysés aux différentes températures :

- **1200°C** : l'analyse DRX montre comme prévu une faible réactivité suite au traitement thermique avec la détection de pics de faibles intensités correspondant à U_3Si_5. La majeure partie de la poudre d'$UO_{2,02}$ reste intacte, la seule réactivité détectée étant au niveau des particules de SiC de taille importante (~ 100 µm) où une couche d'environ 30 µm d'U_3Si_5 est détectée (Figure 97.a). Par contre, à une telle température, le revêtement en SiC dans le fond du creuset reste intact,
- **1350°C** : l'UO_2 subsiste, ce qui est cohérent avec les signaux détectés par spectrométrie de masse. La zone de réaction est principalement constituée d'U_3Si_5 (Figure 97.b). Ceci est

confirmé par les résultats de DRX qui montrent des pics correspondant à U_3Si_5 d'intensités importantes mais également, dans une moindre mesure, d'UC. Cette phase est détectée par EDS dans le fond du creuset, au niveau de l'interface entre le revêtement SiC et le creuset. Ce SiC dense a été fortement attaqué : son épaisseur, initialement de 100 µm a été réduite à ~ 10 µm. La microstructure de l'échantillon plaide en faveur d'une réactivité en volume de l'échantillon par contact direct entre les particules de SiC et d'UO_{2+x},

- **1500°C** : la réaction à cette température présente des résultats similaires à ceux observés sur l'échantillon traité à 1350°C avec la formation de d'U_3Si_5 et d'UC en périphérie de l'échantillon. Par contre, le revêtement SiC du creuset a intégralement disparu en certains points, révélant ainsi le carbone du creuset qui a lui-même réagi avec l'échantillon (quelques micromètres) (Figure 97.c). La microstructure de l'échantillon est différente de celle observée à 1350°C et montre une réactivité marquée en périphérie de l'échantillon, similairement aux résultats observés pour l'expérience d'évaluation de la compatibilité du creuset avec la poudre d'$UO_{2,02}$ (Figure 94),
- **1650°C** : la trace d'une phase fondue est détectée (Figure 97.d). Le revêtement SiC a complètement disparu dans le fond du creuset qui est lui-même fortement attaqué. L'échantillon présente la microstructure d'une phase liquide refroidie, de type eutectique, constituée d'U_3Si_5 et d'$U_3Si_2C_2$ et de précipités de SiC (Figure 97.e). L'oxygène est complètement absent du système au bout d'une telle durée de réaction.

En somme, du fait de l'inhomogénéité de l'échantillon et de l'attaque des creusets, l'analyse thermodynamique est compromise.

Le calcul de la composition du système effectué avec Thermo-Calc pour un temps donné n'a pas pu être effectué pour les raisons suivantes. Tout d'abord, la réactivité à 1200°C est trop faible et la majeure partie de l'UO_2 et du SiC n'ont pas réagi. A 1350°C et à 1500°C, les micrographies (Figure 97.b. et c.) montrent d'importantes inhomogénéités. Ainsi, les systèmes ne peuvent être considérés comme homogènes. A la plus haute température étudiée (1650°C), la formation d'une phase liquide induit une attaque très importante du creuset : le bilan de masse ne peut être appliqué. De plus, lors de l'étape de préparation métallographique, une grande partie de l'échantillon s'est « effritée ». La quantification des différentes phases formées (SiC, U_3Si_5 et $U_3Si_2C_2$) par MEB et EDX ne peut être effectuée.

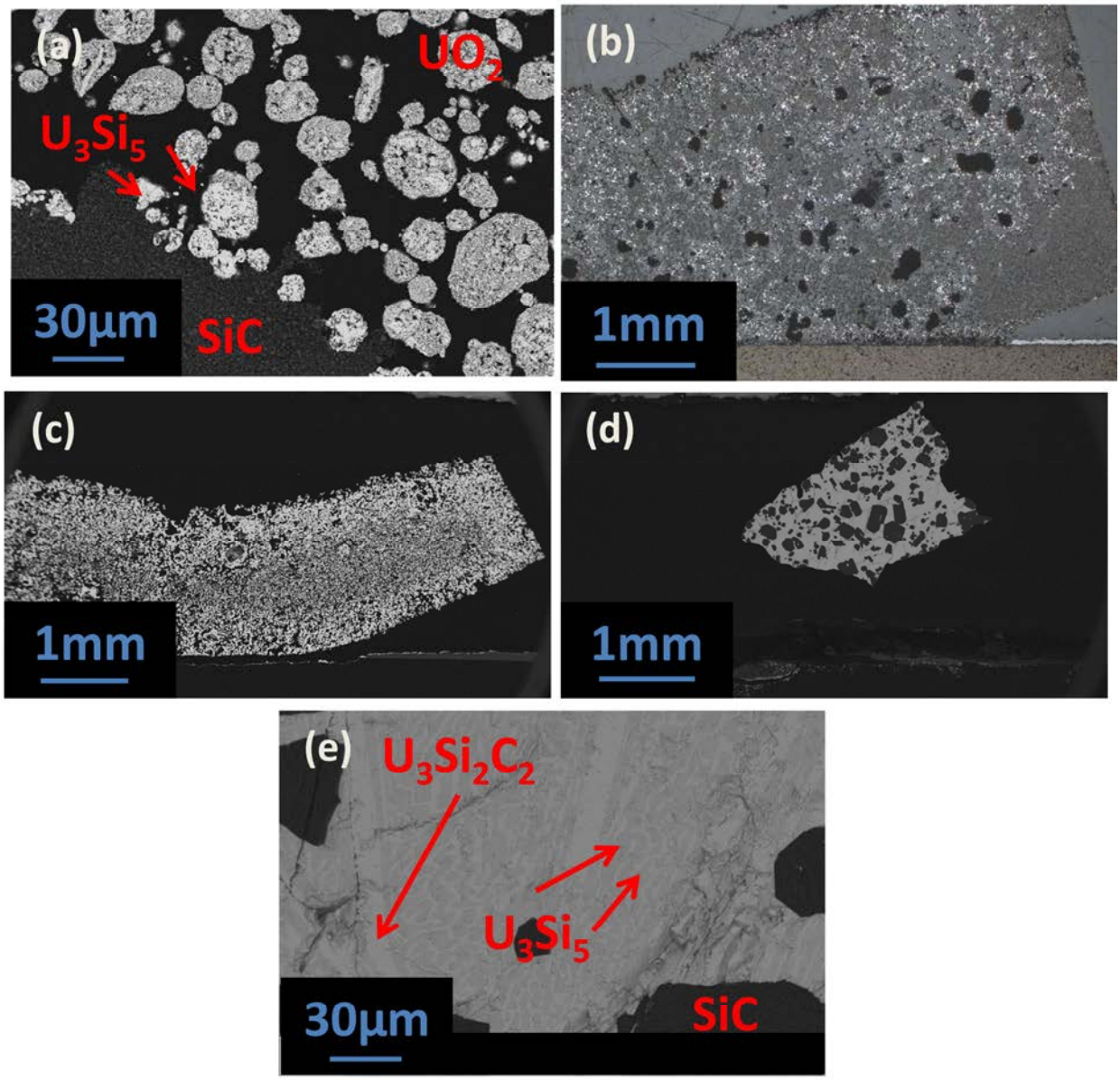


Figure 97 : (a) Interface particules de SiC/UO_2 avec formation de U_3Si_5 à 1200°C ;
(b) Réactivité de l'échantillon à 1350°C ;
(c) Réactivité en périphérie de l'échantillon à 1500°C ;
(d) Vue d'ensemble de l'échantillon à 1650°C ;
(e) Composition de la zone de réaction (SiC – noir, $U_3Si_2C_2$ – gris clair, U_3Si_5 – gris foncé) à 1650°C.

IV.2.3.3. Influence du rapport molaire

Deux expériences à 1500°C pendant environ 6 h sont comparées dans cette section afin d'étudier l'influence du rapport molaire de SiC :

- une expérience avec un mélange molaire 1 : 1 de poudres d'$UO_{2,02}$ et de SiC,
- un expérience avec un excès de poudre de SiC par rapport à l'$UO_{2,02}$ avec un rapport molaire de 2 : 1.

Pour mémoire, Allen [**66**] avait avancé que la réactivité était indépendante de la taille des particules et du rapport molaire, sur les intervalles [7 – 53 µm] et $[1 \leq \frac{n_{SiC}}{n_{UO_2}} \leq 4]$.

Les signaux corrigés à 28 (Figure 98.a) et 44 (Figure 98.b) ont la même allure que ceux des échantillons de l'étude de l'influence de la température. Ils présentent respectivement un et deux pics lors de la montée en température aux rapports masse/charge 28 et 44. Lorsque le rapport molaire augmente en faveur d'un enrichissement en SiC, le signal à 28 baisse en intensité en début de palier comparativement aux autres essais mais cette valeur décroît plus lentement par la suite et reste supérieure en fin d'essai. L'observation des signaux avec obturateur ouvert (Figure 98.c) montre que la quantité de gaz produite est inférieure à celle apparaissant dans le cas d'un rapport molaire 1 : 1. Par contre, à 44, les valeurs mesurées sont bien plus importantes ce qui va dans le sens d'une production de gaz de masse 44. La Figure 98.d présente les signaux ouvert et fermé à la masse 44. Il apparaît clairement la production majoritaire d'une espèce non-condensable jusqu'à 45 min (1150°C) soit CO_2, puis une zone intermédiaire où sont produits CO_2 et SiO (1150°C ; 1330°C), suivie d'une décroissance importante du signal fermé signalant la transition vers la production de SiO. Il est également intéressant de noter qu'à 28 (Figure 98.c), les signaux ouverts augmentent légèrement environ 40 minutes après avoir atteint le palier de température. Ce phénomène est d'autant plus marqué lorsque la fraction volumique de SiC augmente.

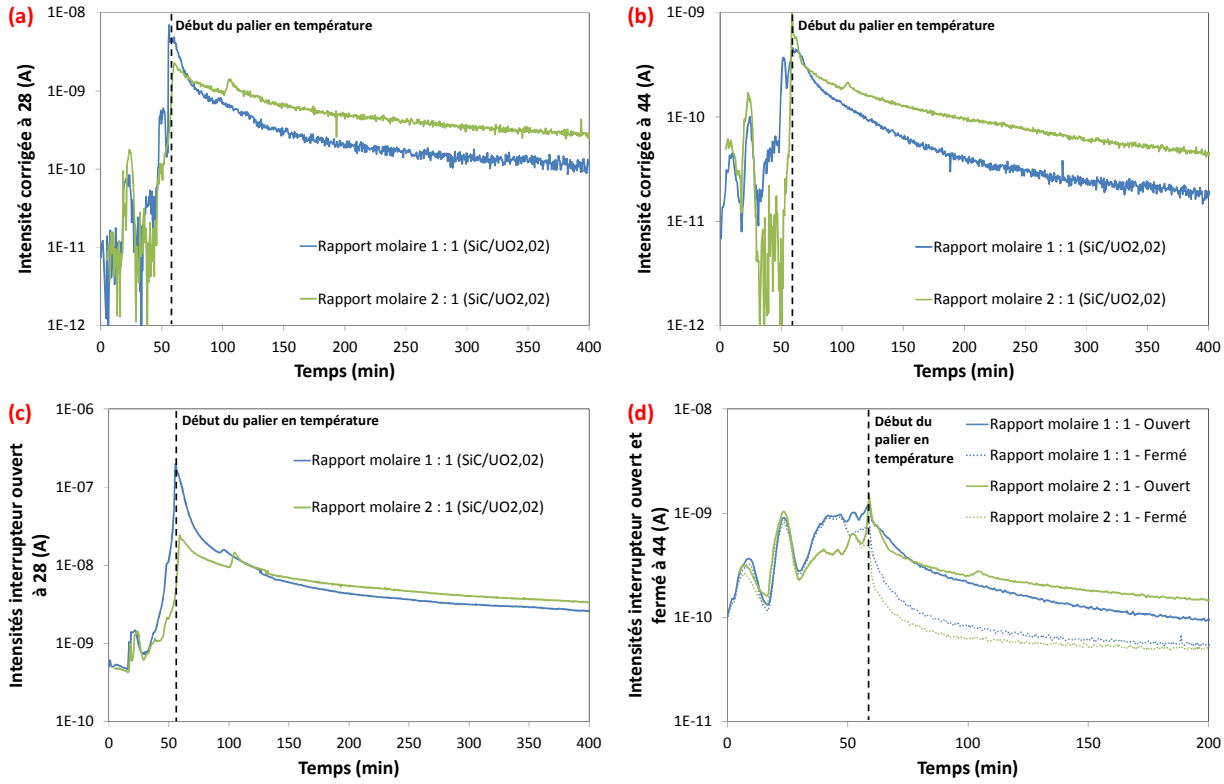


Figure 98 : Comparaison des mesures spectrométriques des intensités corrigées à 28 (a) et 44 (b), obturateur ouvert à 28 (c) et ouvert/fermé à 44 (d) pour des échantillons à $n(UO_{2,02}) = n(SiC)$ et $n(SiC) = 2 \cdot n(UO_{2,02})$.

L'analyse post-mortem des échantillons montre une microstructure semblable. Bien que les poudres aient été mélangées, la différence de densité induit une répartition non homogène en certains points de l'échantillon. A la fin de l'expérience, l'échantillon est majoritairement constitué de siliciures d'uranium, ce qui est en accord avec un dégagement important de CO.

Le calcul des quantités de matière en phase condensée ne fait apparaitre qu'une faible déplétion en silicium dans les différents systèmes (Figure 99). Les quantités de matières de carbone et de silicium

initiales ont été évaluées en sommant la quantité de matière initiale de SiC insérée, le volume de revêtement SiC consommé ainsi que celui de carbone du creuset consommé. Il apparait que lorsque le rapport molaire est stœchiométrique entre l'UO_2 et SiC, étant donné la production majoritaire de CO dans la phase gazeuse, une forte décroissance de la quantité de matière de carbone est observée. L'oxygène est donc en excès et induit donc la consommation du creuset en fonction du temps. L'équilibre n'est pas encore atteint après de telles durées à 1500°C et le système continue à évoluer. Néanmoins, lorsque la quantité de carbone est plus importante que celle d'oxygène (rapport $SiC/UO_{2,02}$=2), la quasi-totalité de l'oxygène est consommée (la quantité restante provenant d'inhomogénéités dans le mélange de l'échantillon).

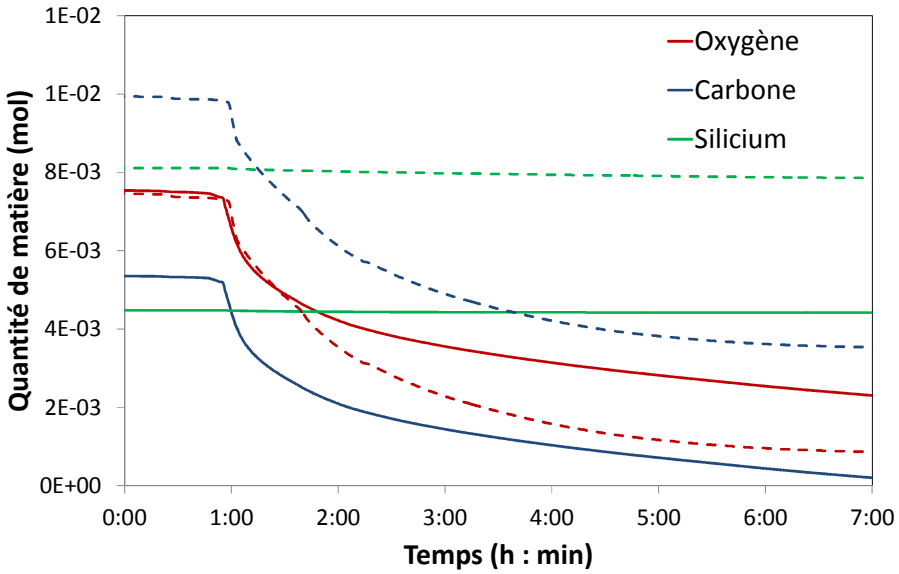


Figure 99 : Evolution des quantités de matière d'oxygène, de carbone et de silicium en fonction du temps à 1500°C ; trait plein : 1 SiC : 1 $UO_{2,02}$; tirets : 2 SiC : 1 $UO_{2,02}$.

IV.2.4. Bilan de la réactivité en système ouvert

Les principaux résultats observés dans cette étude en système ouvert sur la compatibilité de l'$UO_{2,02}$ et de l'$UO_{2,15}$ avec le SiC sont présentés dans le Tableau 20. L'ensemble de ces expériences a montré que la phase gazeuse était principalement constituée de CO et, dans une moindre mesure de SiO et de CO_2, ce qui était prévu par les calculs d'équilibres thermodynamiques. Ceci conduit ainsi à un enrichissement en silicium et en uranium comparativement à l'état initial du système.

A 1200°C, la réactivité entre l'$UO_{2,02}$ et le SiC est limitée : seuls quelques précipités d'U_3Si_5 se forment à l'interface entre les particules de SiC et l'$UO_{2,02}$. A 1350°C, la réaction, se faisant principalement par contact direct entre le SiC et l'$UO_{2,02}$, mène à la formation d'U_3Si_5.

L'étude à 1500°C a montré que les creusets utilisés, constitués de graphite dense avec un revêtement de SiC, réagissaient de manière importante avec l'$UO_{2,02}$. La réaction entre les poudres d'$UO_{2,02}$ et de SiC induit la formation principalement d'U_3Si_5. En augmentant la quantité de SiC, la vitesse de réaction augmente sans modification de la composition finale du système. Lors de la réaction du SiC avec de l'$UO_{2,15}$, le système a complètement réagi pour former principalement de l'U_3Si_5 et de l'$USi_{1,88}$. Cette expérience met également en évidence une faible réaction du revêtement et du creuset avec l'échantillon, comparativement aux systèmes $UO_{2,02}$/SiC à 1500°C. Par contre, la

composition du système calculée à partir de l'estimation des quantités de matière des différents éléments dans l'échantillon a montré que les phases formées préférentiellement par la thermodynamique (USi_3 et USi_2) et obtenues par l'expérience (U_3Si_5 et $USi_{1,88}$) n'étaient pas semblables.

A 1650°C, l'ensemble de l'échantillon a réagi : une phase liquide solidifiée constituée d'U_3Si_5, d'$U_3Si_2C_2$ et de précipités de SiC a été détectée. Cependant, le creuset est fortement attaqué ce qui empêche d'effectuer un bilan de masse précis sur l'échantillon.

Température (°C)	**Espèces gazeuses**	**Microstructure de la phase condensée**	**Composition phase condensée**	**Revêtement SiC (100µm initial)**
1200	CO	Quelques précipités	**UO_2, SiC,** U_3Si_5	Intact
1350	**CO**, CO_2, SiO	Réaction aux interfaces SiC/UO_2	**UO_2, U_3Si_5, SiC**, UC	10 µm restant
1500 (UO_2 seul)	**CO**, CO_2, SiO	Réaction aux interfaces SiC/UO_2 et par phase gazeuse	**UO_2, U_3Si_5,** UC	Consommation et légère attaque du creuset
1500 ($\frac{n(SiC)}{n(UO_2)} = 1$)	**CO**, CO_2, SiO		**UO_2**, **U_3Si_5**, SiC, UC	
1500 ($\frac{n(SiC)}{n(UO_2)} = 2$)	**CO**, CO_2, SiO		UO_2, **U_3Si_5**, **SiC**, UC	
1500 ($UO_{2,15}$/SiC)	**CO**, CO_2, SiO	Réaction de l'ensemble de l'échantillon	**U_3Si_5, $USi_{1,88}$,** SiC $U_3Si_2C_2$	Faible attaque du revêtement
1650	**CO**, CO_2, SiO, Si	Phase liquide	**U_3Si_5**, **$U_3Si_2C_2$**, **SiC**, UC	Creuset fortement attaqué

Tableau 20 : Caractéristiques de la zone de réaction entre des poudres d'UO_{2+x} et de SiC en fonction de la composition et de la température de traitement thermique (~ 6 h de palier en température).

IV.3. Système fermé

IV.3.1. Influence de la température sur la composition

Afin de comparer les résultats en système ouvert et fermé, les traitements thermiques en système fermé ont été effectués aux mêmes températures. Néanmoins, étant donné que la réactivité est limitée à 1200°C en système ouvert, cette température n'a pas été testée. En effet, la réactivité est moins importante dans le cas de matériaux denses comparativement à des mélanges de poudres dont les surfaces spécifiques plus importantes induisent une réactivité plus marquée. Les résultats des traitements thermiques entre 1350 et 1650°C, pour trois durées différentes (1 h 20, 6 h 30 et 12 h) sont présentés dans cette section. Lors de ces expériences, la pression interne du four a été contrôlée pour détecter la présence de fuites. Dans l'ensemble des expériences, aucune fuite n'a été mise en évidence. Un résumé des résultats est présenté dans le Tableau 21.

Température (°C)	Durée	Composition de la zone de réaction	Morphologie	Taille de la zone de réaction
1350	1 h 20	--	--	0
	6 h 30	--	--	0
	12 h	$U_xSi_yC_z$?	Précipités	10 – 20 µm
1500	1 h 20	UC + (U_3Si_5 et/ou $USi_{1,88}$)	Précipités et couche continue	20 – 40 µm
	6 h 30		Couche continue	40 – 130 µm
	12 h		Couche continue	40 – 100 µm
1650	1 h 20	USi_2 (ou $USi_{1,88}$) + $U_{20}Si_{16}C_3$ + UC + SiC	Phase liquide	80 – 130 µm
	6 h 30			--
	12 h			300 – 600 µm

Tableau 21 : Caractéristiques de la zone de réaction en fonction de la température et de la durée des traitements thermiques.

IV.3.1.1. 1350°C

Après les traitements thermiques d'1 h 20 et 6 h 30 à 1350°C, aucune réactivité n'apparait sur les sections polies en microscopie optique et à balayage. Par contre, après 12 h à cette température, quelques précipités d'une dizaine de micromètres de diamètre se forment à l'interface UO_2/SiC (Figure 100). Malheureusement, les analyses EDS et MASE ne permettent pas de déterminer la composition exacte de ces précipités car ils contiennent des quantités importantes de carbone. La quantification fait apparaître des bouclages vers 97% dans cette zone, ce qui peut induire des erreurs importantes sur la détermination de la composition.

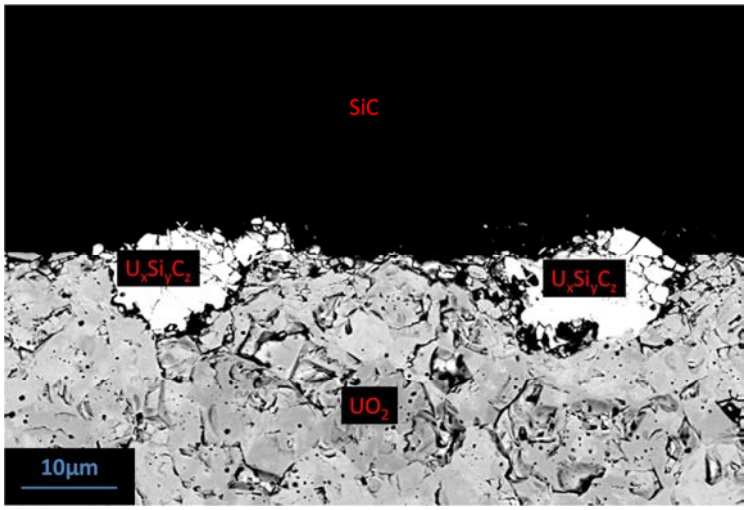


Figure 100 : Composition de la zone réactionnelle après 12 h à 1350°C.

IV.3.1.2. 1500°C

La morphologie globale de la zone de réaction à 1500°C est présentée sur la Figure 101.a. L'analyse par MEB et microsonde montre que la zone réactionnelle à cette température est hétérogène. En effet, après 6 h 20 de traitement thermique, une couche réactionnelle composée de deux phases

distinctes se forme (Figure 101.b). Du côté du SiC, la phase en présence est un siliciure d'uranium alors qu'elle est constituée d'UC du côté de l'UO_2. La microsonde électronique donne un rapport moyen Si/U de 1,77 ce qui ne permet pas de conclure quant aux siliciures d'uranium en présence ($USi_{1,88}$ et/ou U_3Si_5). Le chemin de diffusion est donc le suivant : SiC / USi_x / UC / UO_2. Un traitement thermique plus court (80 min) donne une composition semblable mais seuls des précipités de tailles irrégulières (inférieure à 15 µm) se forment à l'interface.

Des différences apparaissent aux temps plus longs (12 h) où des phases de siliciures et de carbures d'uranium se forment (Figure 101.c). Alors qu'après 6 h 20 à 1500°C deux couches relativement régulières se retrouvent à l'interface entre le SiC et l'UO_2, l'expérience de 12h montre que les composés carbures peuvent se retrouver de part et d'autres des siliciures d'uranium, voire même composer l'essentiel de la zone réactionnelle (Figure 101.d). Le chemin de diffusion avancé précédemment ne peut donc plus être le seul considéré à cette température.

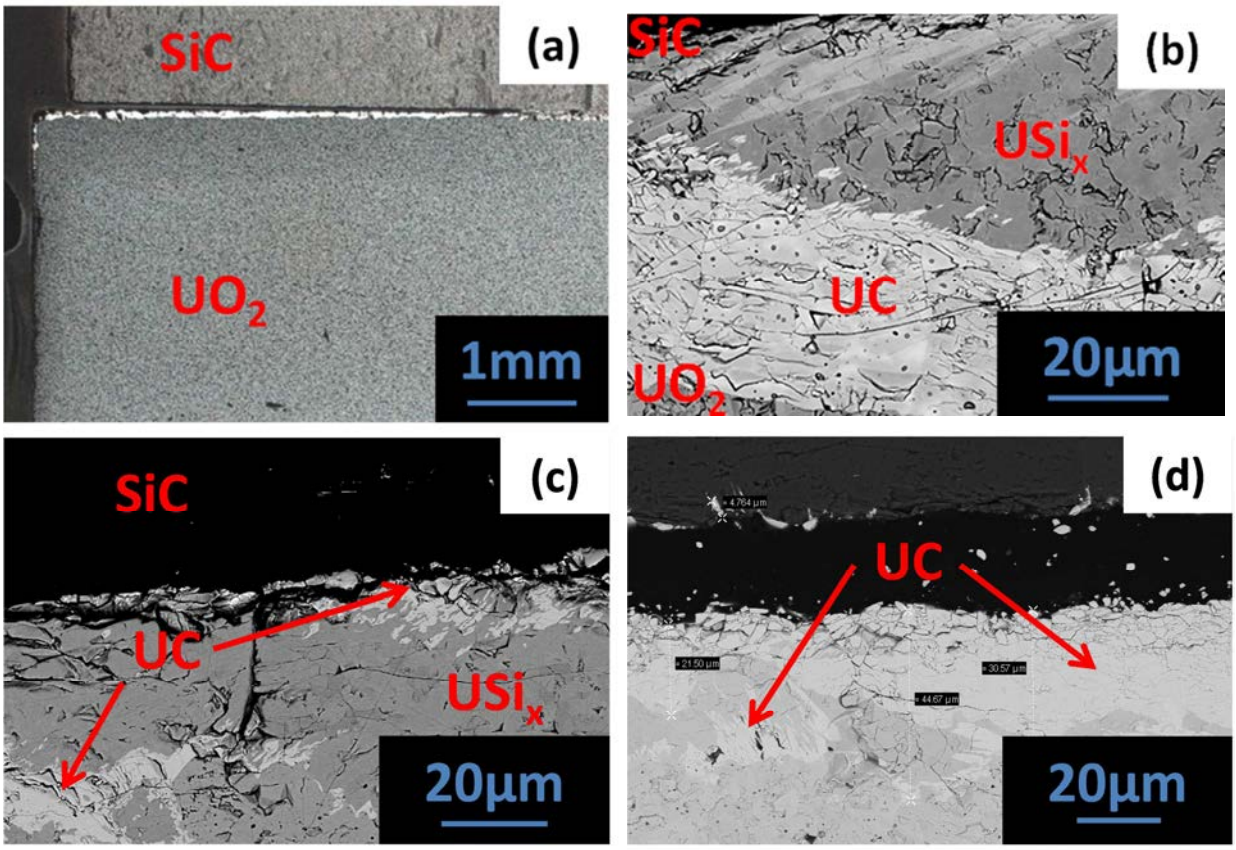


Figure 101 : Réactivité du SiC vis-à-vis de l'UO_2 après traitement thermique à 1500°C : (a) Réactivité d'ensemble après 12 h de TTHT ; (b) 6 h 20 ; (c) et (d) 12 h.

IV.3.1.3. 1650°C

Tout comme en système ouvert, la température de 1650°C est suffisamment élevée pour induire la formation d'une phase liquide comme le montre la Figure 102.a. La réaction se produit à l'interface UO_2/SiC. La phase liquide a pénétré dans toute l'épaisseur de la pastille d'UO_2.

Au bout de 80 min de traitement thermique, une zone de réaction d'une centaine de micromètres d'épaisseur apparaît au contact UO_2/SiC ayant la morphologie d'une phase liquide refroidie qui présente des inclusions dans la pastille de SiC (Figure 102.b). Trois phases différentes sont détectées

dans cette zone réactionnelle. Les résultats MASE montrent que la « matrice » de la phase liquide est constituée de siliciures d'uranium dont la composition est USi_2 (ou $USi_{1.88}$) (phase grise). L'autre composé (phase gris clair) correspond à une phase ternaire dont la composition ne peut être déterminée avec précision car l'épaisseur de ces zones est trop faible. Vraisemblablement, sa composition s'approcherait d'$U_{20}Si_{16}C_3$ (microsonde électronique). Enfin, une dernière phase est détectée en très faible quantité et qui s'apparente à une phase carbure de type UC (phase blanche). Une augmentation de la durée de traitement thermique (12 h) augmente très fortement la réactivité et la pénétration de la phase liquide dans le SiC (Figure 102.c). La réaction est tellement importante que la phase liquide traverse l'épaisseur de la pastille d'UO_2 pour atteindre le creuset. Néanmoins, la morphologie de la zone de réaction est similaire à celle observée au bout de 80 min avec, en outre, présence d'un composé léger (phase noire) s'apparentant à du SiC (Figure 102.d).

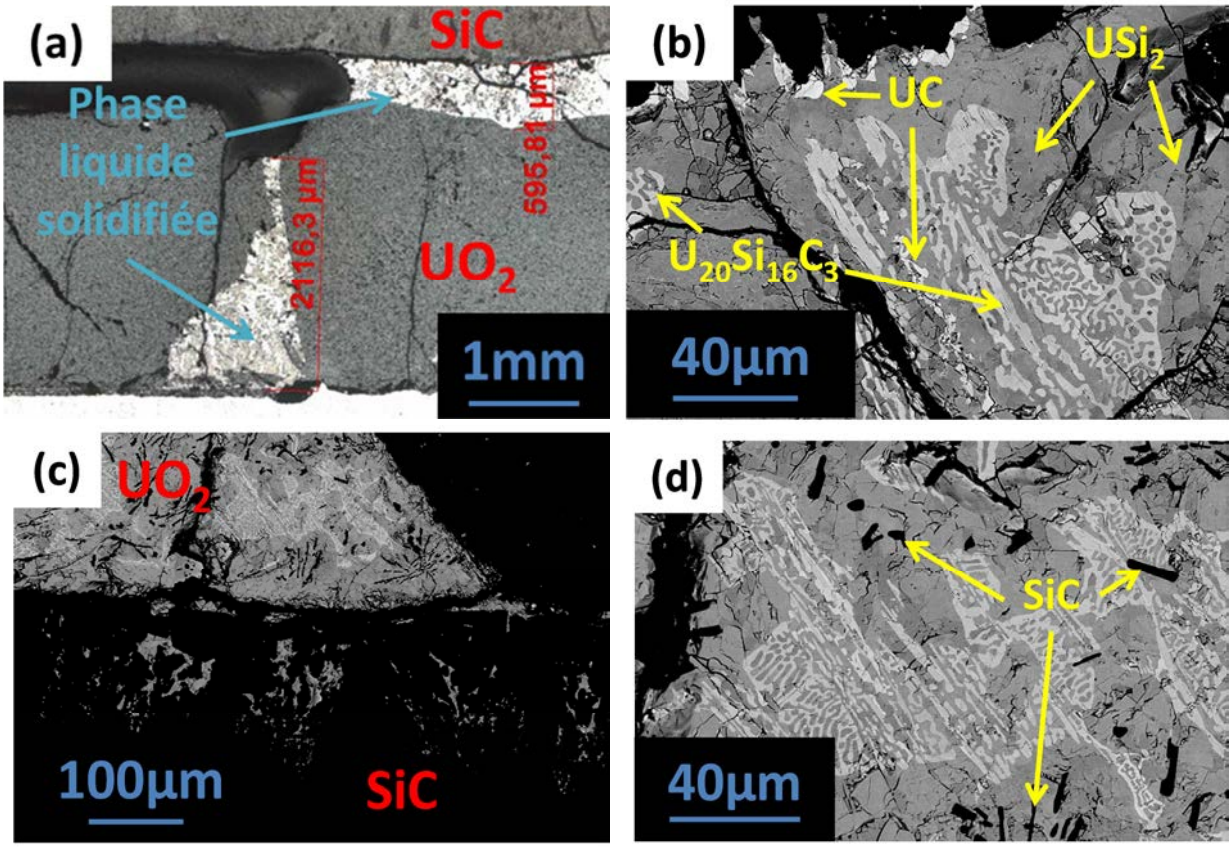


Figure 102 : Micrographies des traitements thermiques à 1650°C ; (a) Vue d'ensemble 12 h ; (b) 80 min ; (c) et (d) 12 h.

IV.3.2. Cinétique d'interaction

L'un des objectifs de cette étude était de déterminer la cinétique d'interaction entre le carbure de silicium et le dioxyde d'uranium stœchiométrique en ayant la meilleure estimation possible des épaisseurs d'interaction, et de leur évolution dans le temps. Cependant, les comportements observés entre 1350 et 1650°C ne permettent pas d'établir de loi bien définie. En effet, après 1 h 20 et 6 h 30 à 1350°C, la microscopie électronique ne montre pas de réactivité alors qu'après 12 h, seuls quelques précipités, formant une couche non régulière, apparaissent à l'interface UO_2/SiC. A 1650°C, une phase liquide se forme ce qui est également rédhibitoire pour établir une loi de croissance de la zone d'interaction. Les résultats des traitements thermiques à 1500°C sont également contrastés. Après

1 h 20 de palier de température, seuls des précipités isolés se forment à l'interface UO_2/SiC. Aux temps plus longs, la réactivité est telle que la formation de plusieurs couches réactionnelles à cette interface apparait (USi_x, UC). Néanmoins, d'importantes variations de l'épaisseur réactionnelle sont obtenues pour une même durée de traitement thermique (de 30 à 110 µm après 12 h). Enfin, les épaisseurs mesurées après 6 h 30 et 12 h de traitement thermique sont proches. La qualité du contact entre l'UO_2/SiC, l'état de surface des pastilles et la précision de mesure de la température sont autant de facteurs pouvant influer sur la réactivité du système.

IV.4. Conclusions

La compatibilité de l'UO_2 et du SiC a été étudiée en système ouvert (entre 1200 et 1650°C) et en système fermé (entre 1350 et 1650°C) pour évaluer le comportement des composites SiC/SiC vis-à-vis du combustible oxyde dans des conditions nominales et accidentelles. En système ouvert, la production d'espèces gazeuses, en particulier CO, CO_2, SiO et Si, est mesurée par spectrométrie de masse. L'observation du bruit de fond a permis de conclure sur la nature (condensable ou non-condensable) de l'espèce produite. A 1200°C, la réactivité est relativement limitée. Au-delà (à 1350°C et à 1500°C), la phase gazeuse est principalement composée de CO (99%) et induit la formation de siliciures d'uranium (U_3Si_5 et $USi_{1,88}$) dans la phase condensée et, dans une moindre mesure, d'UC et d'un composé ternaire. En système fermé, la réactivité est beaucoup plus limitée à 1350°C où la formation de précipités de composition inconnue nécessite un traitement thermique de plus de 6 h 30. En revanche, à 1500°C, la formation d'USi_x et d'UC apparait aussi bien en système ouvert que fermé. Les résultats à 1650°C (ouvert et fermé) montrent qu'une phase liquide se forme entre 1500 et 1650°C et ne résulte pas d'un déplacement d'équilibre en système ouvert puisqu'elle apparaît également en système fermé. Ce liquide se solidifie en un mélange d'USi_x et d'une phase ternaire ($U_3Si_2C_2$ ou $U_{20}Si_{16}C_3$) dans laquelle sont incluses des particules de SiC. Une augmentation de la quantité d'oxygène de l'UO_{2+x} de 2,02 à 2,15 ne change pas la nature des phases formées mais l'allure des courbes d'intensité se trouve être modifiée. Dans le cas de l'$UO_{2,15}$, le revêtement en carbure de silicium n'est que très peu attaqué. Une augmentation des quantités de matière de SiC montre, à partir du signal au rapport masse/charge 44, une production plus importante de SiO que de CO_2. Néanmoins, la structure finale de l'échantillon est semblable dans tous les cas.

V. Discussion

V.1. Introduction

Cette partie est dédiée à la discussion des résultats expérimentaux obtenus sur la compatibilité entre le SiC et l'UO_{2+x}. Tout d'abord, l'influence de la quantité d'oxygène de l'UO_{2+x}, de la température ainsi que du rapport molaire n(SiC)/n($UO_{2,02}$) en système ouvert sera discutée. Ensuite, la comparaison de la réactivité entre les systèmes ouvert et fermé sera présentée. Les données de la littérature seront comparées à l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude. Enfin, sur la base de ces résultats, l'utilisation de carbure de silicium dans les réacteurs nucléaires du futur sera évaluée par rapport aux applications visées.

V.2. Réaction en système ouvert

V.2.1. Composition de l'UO_{2+x}

Deux différences notables apparaissent entre la réaction du SiC vis-à-vis de l'$UO_{2,02}$ et de l'$UO_{2,15}$. Tout d'abord, les signaux (Figure 90) du spectromètre aux rapports masse/charge 28 et 44 pour l'$UO_{2,15}$ sont relativement stables pendant dix minutes après avoir atteint le palier en température alors qu'ils décroissent directement dans le cas de l'$UO_{2,02}$. Ce phénomène peut être directement relié à l'influence de la quantité d'oxygène comprise dans l'oxyde d'uranium. En effet, l'analyse thermodynamique a montré que le carbure de silicium n'était pas stable d'un point de vue thermodynamique par rapport à l'UO_{2+x} à une température de 1500°C au-delà d'un rapport O/U de 1,9975. Au début de la réaction, il y a réduction de l'UO_{2+x} en $UO_{1,9975}$ et oxydation passive du SiC en SiO_2 et en C. Le carbone libre réagit ensuite avec l'oxygène pour former du CO et du CO_2. Ce phénomène est plus marqué et dure plus longtemps pour le dioxyde d'uranium de composition 2,15 par rapport à celui de composition 2,02, du fait des quantités d'oxygène plus importantes.

Ensuite, le revêtement en SiC du creuset est moins attaqué pour une poudre d'oxyde d'uranium plus oxydée. L'oxydation plus poussée du SiC en SiO_2 pour l'$UO_{2,15}$ mène à la formation d'une couche protectrice de silice sur le revêtement qui se retrouve alors inerte vis-à-vis de l'échantillon. Cependant, ce résultat n'a pas pu être mis en évidence par microsonde électronique.

V.2.2. Influence de la température

La réactivité est relativement limitée à une température de 1200°C : les signaux aux rapports masse/charge 28 et 44 sont très faibles et la perte de masse totale n'est que de 1,37 % de la somme des masses de SiC et d'$UO_{2,02}$ ce qui peut correspondre à la fois à une légère réactivité et au dégazage de l'échantillon. Ceci confirme les résultats d'Allen qui montraient une réactivité négligeable en dessous de 1377°C. Néanmoins, l'expérience réalisée à 1350°C dans notre étude montre que la réactivité est importante à cette température avec une forte production de CO et, dans une moindre mesure, de CO_2, de SiO et de Si. L'observation du bruit de fond à 44 montre clairement une transition de la production d'une espèce non-condensable (CO_2) vers une espèce condensable (SiO). De plus, dans l'étude d'Allen, les flux de gaz produits sont constants pour une température donnée, ce qui est contradictoire avec notre étude où les pressions partielles décroissent dès que le palier en température a été atteint. En revanche, la composition de la phase condensée est semblable à celle obtenue à 1350 et 1500°C dans notre étude, à savoir la formation d'USi_x, d'$U_3Si_2C_2$ et d'UC. Allen n'a pas mis en évidence la présence d'une phase liquide mais la température maximale de ses essais était de 1577°C. Il est ainsi raisonnable de penser que cette phase liquide apparait entre 1577 et 1650°C.

En ce qui concerne le traitement thermique à 1650°C, la microstructure finale de l'échantillon montre clairement une morphologie eutectique dans le système U-Si-C car les analyses post-mortem ont montré qu'il n'y avait plus d'oxygène résiduel dans le système à cette température. La formation de cette phase liquide induit de meilleurs contacts entre les différents éléments et donc une réactivité exacerbée. La réaction se déroule alors très rapidement, en moins d'une heure, lors de laquelle un équilibre dans un domaine triphasé du système Si – C – U conduit à une pression partielle de silicium constante.

Différents régimes réactionnels s'établissent en fonction de la température. En effet, en ce qui concerne les signaux à 28 et 44 à 1350°C, une décroissance exponentielle est observée tout au long de la réduction de l'UO_{2+x}. Par contre, à 1500°C, deux régimes sont observés : une décroissance importante pendant les trente premières minutes de palier puis une inflexion de la tendance vers un autre régime. Ce résultat peut provenir des mécanismes mis en jeu lors de la réaction de l'oxyde d'uranium avec SiC. Les micrographies optiques montrent des morphologies de la zone de réaction différentes pour ces deux températures. A 1350°C (Figure 103.a), l'$UO_{2,02}$ semble réagir directement au contact du SiC alors qu'à 1500°C (Figure 103.b), la réactivité est similaire à celle observée dans un creuset seul avec l'$UO_{2,02}$ où une stratification UO_2 / USi_x / USi_x + UC est observée à l'extérieur de l'échantillon. A plus haute température, à 1500°C, la réactivité semble se dérouler en phase gazeuse alors qu'elle se fait directement par contact aux températures plus faibles (1350°C). Ce résultat peut être corrélé à l'observation des signaux spectrométriques. Au départ, la surface apparente d'UO_2 est très importante et la réaction avec le SiC provoque une réduction rapide de l'UO_{2+x} avec formation d'USi_x et d'UC. De par la structure de la zone de réaction et sa relative densification (Figure 94.d), les espèces gazeuses diffusent de plus en plus difficilement à l'intérieur de l'échantillon et la cinétique de réaction s'en voit ainsi ralentie.

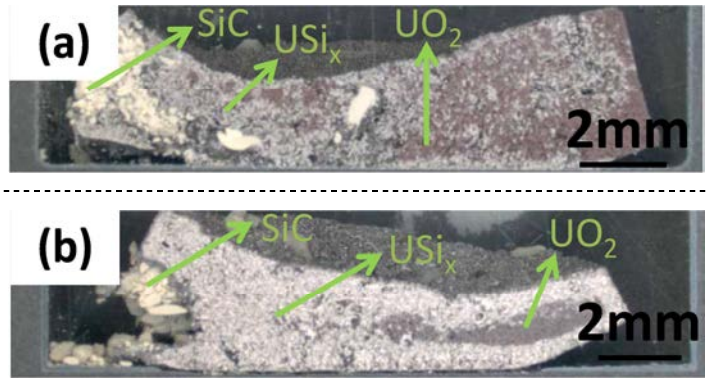


Figure 103 : Micrographies optiques de la réaction UO_2/SiC à 1350°C (a) et 1500°C (b).

V.2.3. Influence du rapport molaire

Deux expériences ont permis de modifier le rapport molaire de SiC par rapport à l'UO_2 à une température de 1500°C. Les signaux mesurés au spectromètre sont très proches (Figure 98) au début du palier. L'ajout de carbure de silicium en excès provoque une diminution du signal à 28 (CO) mais une augmentation à 44, où cette fois ci, l'espèce produite sur le palier en température est uniquement du SiO (décroissance importante du bruit de fond (Figure 98.d)).

Dans les deux essais, les intensités à 28 montrent une augmentation du signal au rapport masse/charge de 28 au bout d'environ 40 min de palier (Figure 98.c). Ce phénomène pourrait être dû à la consommation du revêtement de SiC dans le fond du creuset au cours de la réaction. En effet, ce revêtement se retrouve être attaqué par l'$UO_{2,02}$ de la même manière que le SiC sous forme de poudre. Lorsque la totalité de son épaisseur est consommée, le creuset en carbone se retrouve être exposé au dioxyde d'uranium et réagit pour former principalement du CO et dans une moindre mesure du CO_2. En effet, lorsque $n(SiC)/n(UO_2) = 2$, une légère augmentation du signal à 44 est observée, ce qui n'apparait pas dans le cas des rapports molaires stœchiométriques.

La composition finale de l'échantillon est identique dans les différents cas avec de l'UO_2 non attaqué, ainsi que la formation d'USi_x et d'UC. Allen a observé que la réactivité était indépendante de la taille

des particules ([7 ; 53 µm]) et du rapport molaire de SiC/UO_2 ([1 ; 4]) en ce qui concerne la vitesse de production des gaz. Or nos résultats mettent en évidence une différence de comportement selon le rapport molaire.

V.2.4. Mesure des pressions partielles

La pression partielle de l'espèce i peut être déterminée par la relation (3.7) à partir de l'intensité pour l'espèce i mesurée au spectromètre. La sensibilité du spectromètre étant indépendante de la température, une relation de proportionnalité s'établit entre les pressions partielles et les intensités pour une espèce i. La relation de Hertz-Knudsen (3.9) est utilisée pour déterminer l'évolution des pressions partielles des différents éléments en fonction du temps :

$$p_i = \frac{dn_i}{dt}\frac{\sqrt{2\pi M_i RT}}{sC} \tag{3.18}$$

La Figure 104 présente l'évolution des pressions partielles de CO (a), SiO (b) et CO_2 (c) en fonction du temps pour différentes températures pour les essais avec la poudre d'$UO_{2,02}$. La section (§ IV.2.3.2.1) a montré une bonne corrélation des intensités lors de la montée en température. Ce résultat est également observable sur les pressions partielles étant donné la relation linéaire entre p_i et I_i. De cette figure sont issues les pressions maximales atteintes au début du palier.

Le Tableau 22 présente les pressions partielles de CO et de SiO mesurées expérimentalement en début de palier, comparées aux pressions partielles théoriques calculées (§ II.2.2) de deux façons. Tout d'abord, les pressions partielles sont évaluées à partir de la détermination des pressions d'équilibres à la température visée où les différents éléments sont en quantités égales à celles insérées (état initial dans le Tableau 22). Le second calcul (état estimé) est réalisé à partir de l'estimation des quantités de matières des éléments (U, Si, C, O) en début de palier par intégration des signaux à partir de l'équation (3.16). Malheureusement, cette méthode donne une mesure approximative car l'inhomogénéité de l'échantillon et la contribution du creuset (et du revêtement SiC) ne permettent pas de faire une estimation précise.

Tout d'abord, il apparait que les pressions mesurées expérimentalement sont bien inférieures aux pressions calculées à l'état initial. A partir de l'état estimé, les pressions calculées sont inférieures à celles de l'état initial ce qui est cohérent étant donné que l'échantillon a été consommé au cours du chauffage. Les pressions de l'état estimé se rapprochent des valeurs expérimentales mais surestiment toutefois les pressions, excepté pour l'échantillon à 1200°C qui a une pression plus élevée que la pression calculée.

Ces résultats montrent que la réaction entre l'$UO_{2,02}$ et le SiC n'est pas gouvernée par la thermodynamique mais que des facteurs cinétiques sont à prendre en compte. Ce phénomène peut être attribué à l'importante pression partielle d'oxygène des particules d'$UO_{2,02}$. En effet, le carbure de silicium forme aux forts potentiels d'oxygène une couche de SiO_2. Cette couche se formant en surface des particules de SiC, elle limite ainsi la réactivité du SiC avec l'oxygène pour former du CO et du SiO.

L'étude réalisée par Allen semble indiquer une production constante de CO et de SiO au cours du temps. A 1500°C, elles valent respectivement 9 et 0,06 Pa ce qui est fortement inférieur aux valeurs déterminées dans notre étude (102 et 0,82 Pa).

A haute température (1650°C), le système a complètement réagi au bout de quelques heures et la seule espèce détectable à 28 est donc le silicium. Une pression partielle d'équilibre dans le système U – Si – C peut être mesurée et vaut 0,25 Pa. Les calculs thermodynamiques mettent en évidence une pression d'équilibre égale à 0,471 Pa dans le système $U_3Si_2C_2$ – SiC – U_3Si_5 ce qui montre la cohérence des mesures effectuées avec les calculs thermodynamiques.

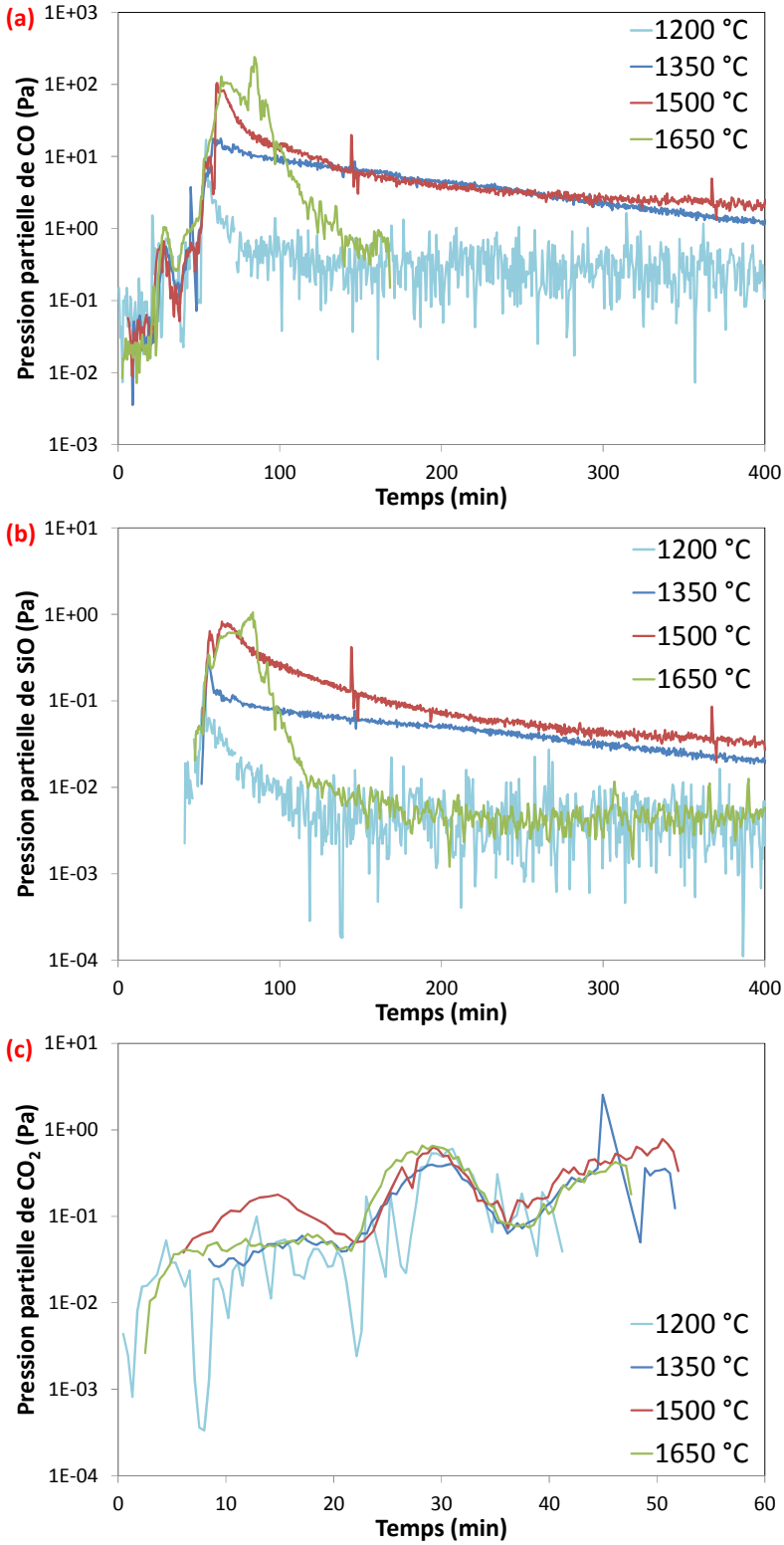


Figure 104 : Pressions partielles de CO (a), SiO (b) et CO_2 (c) en fonction du temps et de la température.

Température (°C)	p(CO) (Pa) mesurée	p(CO) calculée (Pa)		p(SiO) (Pa) mesurée	p(SiO) calculée (Pa)	
		Etat initial	Etat estimé		Etat initial	Etat estimé
1200	11	1290	1,7	0,12	2,5	27
1350	17	12200	350	0,23	42	1,18
1500	102	78500	1190	0,82	440	6,61
1650	240	373000	500	1,1	3130	172

Tableau 22 : Pressions partielles de CO et de SiO en début de palier en température comparées aux pressions calculées à partir de l'état initial et de l'état estimé des échantillons à partir des signaux spectrométriques.

L'interprétation des analyses sur le système $UO_{2,15}$/SiC a permis de remonter à la composition des phases gazeuse et condensée en fonction du temps et de la température car l'échantillon était homogène et avait intégralement réagi (absence d'UO_2 en fin d'expérience). Les pressions mesurées sont comparées aux pressions partielles calculées en fonction de l'avancement du système sur la Figure 105. Au niveau du palier en température, les pressions de CO calculées et mesurées montrent une bonne corrélation, notamment en début de palier. D'après les calculs thermodynamiques, SiO aurait dû être l'espèce prédominante en phase gazeuse mais l'étude expérimentale met en évidence une pression partielle de SiO bien inférieure. De même, la pression de silicium calculée surestime la pression par rapport à la valeur mesurée expérimentalement en régime stationnaire (palier).

L'observation de l'isoplèthe d'un système contenant du dioxyde d'uranium hyper-stœchiométrique (Figure 83.c) montre que lorsque la fraction molaire de SiC est très faible (par exemple, dans les zones riches en uranium), SiC réagit avec UO_{2+x} pour former de la silice et du gaz, principalement constitué de CO_2. Ce résultat peut en partie expliquer les pressions importantes de CO_2 mesurées en début d'expérience comparativement à celles calculées (Figure 105) pour des équilibres proches du rapport molaire.

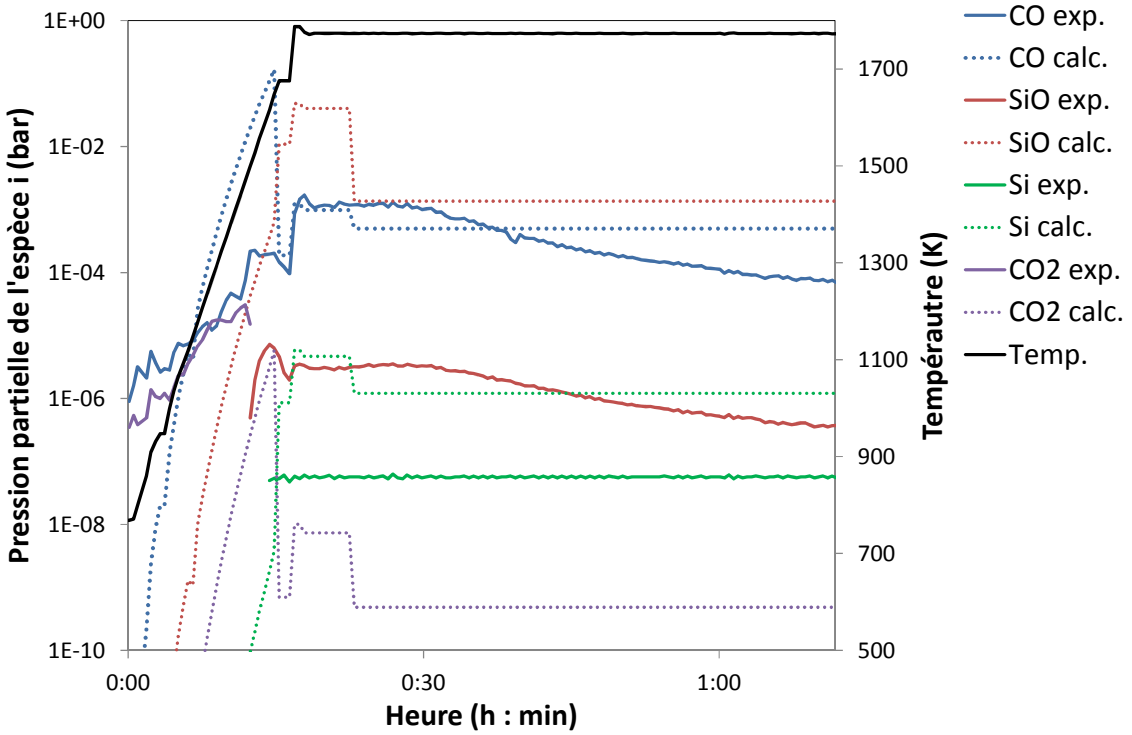


Figure 105 : Comparaison des pressions partielles des espèces gazeuses (CO, SiO, CO_2, Si) expérimentales et calculées en fonction du temps et de la température dans le système $UO_{2,15}$/SiC à 1500°C.

Excepté pour la pression partielle de CO dans le système $UO_{2,15}$/SiC à 1500°C dont le calcul prédit une valeur proche des mesures expérimentales, l'ensemble de ces résultats met en évidence une forte surestimation des pressions partielles de CO et de SiO calculées comparativement aux résultats expérimentaux obtenus dans notre étude. Plusieurs raisons peuvent être avancées quant aux écarts observés. Tout d'abord, il est possible que la composante cinétique soit importante et que les systèmes ne puissent pas être considérés à l'équilibre à tout instant. Par ailleurs, l'inhomogénéité de l'échantillon contribue fortement à cette dépendance cinétique. Il est également possible que les modèles thermodynamiques ne soient pas suffisamment précis pour prédire de façon fiable l'état de ce système particulièrement complexe.

V.3. Système ouvert/Système fermé

La comparaison des résultats des essais en systèmes ouvert et fermé permet de mettre en évidence la différence de réactivité entre des poudres et des matériaux denses (Tableau 23). A 1350°C en système ouvert, une grande partie de l'échantillon a réagi pour former USi_x et UC alors qu'en système fermé, seuls quelques précipités apparaissent uniquement au-delà de 6 h 30 de traitement thermique. En revanche, à 1500°C en système fermé, le carbure d'uranium UC se forme en quantité bien plus importante qu'en système ouvert comme observé chez Allen [**66**]. Néanmoins, la zone de réaction en système fermé montre de fortes disparités où des couches d'UC et d'USi_x se forment en même temps mais dont les épaisseurs respectives peuvent varier (Figure 101). Par ailleurs, en certains points de l'interface UO_2/SiC, seule l'une des deux phases se forme.

Les traitements thermiques à 1650°C montrent la présence d'une phase liquide qui précipite sous forme d'USi_x et d'$U_xSi_yC_z$ que ce soit en système ouvert ou fermé. Au sein de cette phase liquide, des

particules de SiC sont présentes. La composition du composé ternaire diffère selon le système. En système ouvert, sa composition est proche d'$U_3Si_2C_2$ alors qu'elle se rapprocherait d'$U_{20}Si_{16}C_3$ en système fermé. L'observation du diagramme de phase ternaire du système U – Si – C de Rogl [**185**] (Figure 106) montre, qu'à 950°C, les phases U_3Si_5, $U_3Si_2C_2$ et SiC sont en équilibre, ce qui est observé en système ouvert. Par contre, en système fermé, des inclusions d'UC sont retrouvées au contact d'un siliciure d'uranium et d'un composé ternaire, qui semblerait être de l'U_3Si_5 et de l'$U_{20}Si_{16}C_3$ qui forment également un équilibre triphasé. Les inclusions de SiC dans le système fermé sont en équilibre avec U_3Si_5, ce qui est observé expérimentalement. Le système fermé est donc caractérisé par un enrichissement en silicium et en carbone, comparativement au système ouvert, qui induit ainsi des équilibres thermodynamiques différents. Ce résultat est cohérent avec les dégagements importants de CO et de SiO constatés au cours du temps en système ouvert.

L'observation des micrographies MEB sur le système fermé à 1650°C semble indiquer une diffusion du SiC dans l'oxyde d'uranium. Une réactivité si importante, sans pour autant avoir retrouvé d'oxygène dans la zone de réaction, montre que soit le volume libre dans le creuset est suffisant pour que le gaz s'accumule, soit le creuset fermé présente des micro-fuites non détectées permettant à CO et SiO de s'échapper.

En première approximation, la loi des gaz parfaits peut être utilisée afin d'évaluer la quantité de matière contenue dans le volume libre :

$$p.V = n.R.T \tag{3.19}$$

En considérant un creuset de 1 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur, une pression de CO égale à 3,73 bar (Tableau 22) à 1650°C, la quantité de matière de CO serait de $3{,}6.10^{-5}$ mol, correspondant à une perte de masse d'environ 1 mg, ce qui constitue une faible diminution étant donné l'épaisseur d'interaction à 1650°C qui ne contient pas d'oxygène. L'hypothèse d'une accumulation de gaz parait donc peu probable. L'observation de la pression interne de l'enceinte n'a pourtant pas fait apparaitre de dégradation du vide. Lippmann [**67**] n'a pas observé ces phases liquides alors que ses traitements thermiques, bien que de courtes durées (< 15 min) en système ouvert et en système fermé, étaient effectués entre 1700 et 2000°C.

Température (°C)	**Système ouvert ($UO_{2,02}$/SiC)**	**Système fermé (UO_2/SiC)**
1200	**UO_2**, **SiC**, U_3Si_5	Non étudié
1350	**U_3Si_5**, UO_2, SiC	USi_xC_y (précipités)
1500	**U_3Si_5**, UO_2, UC, SiC	U_3Si_5 et/ou $USi_{1,88}$, UC
1650	U_3Si_5, $U_3Si_2C_2$, SiC (morphologie phase liquide)	**USi_2 (ou $USi_{1,88}$)**, **$U_{20}Si_{16}C_3$**, UC, SiC (morphologie phase liquide)

Tableau 23 : Comparaison de la composition de la zone réactionnelle en systèmes ouvert et fermé aux différentes températures étudiées.

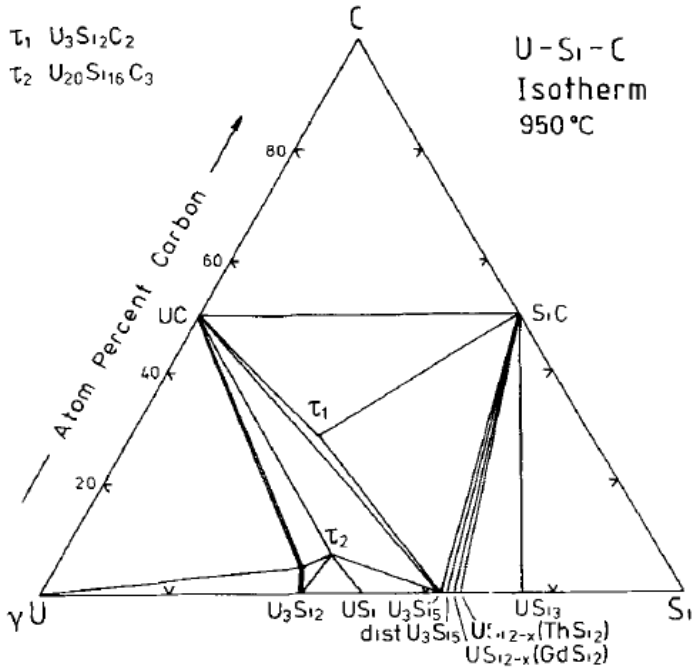


Figure 106 : Coupe isotherme à 950°C du système U – Si – C [185].

V.4. Utilisation du SiC dans le nucléaire

Le carbure de silicium est envisagé dans les réacteurs nucléaires du futur sous forme de composites SiC/SiC en tant que gaine (REP, GFR) ou bien matériau de structure (SFR). Le combustible actuellement envisagé pour les réacteurs de type GFR est un carbure ou nitrure d'uranium et/ou de plutonium ce qui ne constitue pas l'objet de cette étude. En revanche, dans les réacteurs à eau pressurisée et à caloporteur sodium, le MOX et l'UO_2 sont conjointement utilisés. L'application gaine se rapproche ainsi du système fermé et de l'étude de compatibilité réalisée dans cette section. Les composites SiC/SiC sont envisagés dans les REP afin d'améliorer la tenue de ces derniers en situations accidentelles et d'éviter l'oxydation du zirconium accompagnée de la production d'hydrogène qui peut mener à des situations accidentelles graves, telles qu'aux accidents nucléaires de Tchernobyl et de Fukushima. Pour rappel, la température de la gaine en SiC/SiC devrait être de l'ordre de 500/600°C en conditions nominales et pourrait monter à plus de 1500°C en conditions accidentelles dans les REP. Dans les SFR, les matériaux de cœur en SiC/SiC seraient exposés à des températures de l'ordre de 550°C et de 900°C respectivement en conditions nominales et accidentelles.

Les résultats de cette étude ont montré une réactivité limitée à 1200°C avec la formation de quelques précipités d'une dizaine de micromètres d'U_3Si_5 et la libération de faibles quantités de CO au bout de 12 h de traitement thermique. Des expériences de longues durées sont néanmoins nécessaires afin d'étudier le comportement dans le temps de gaines étant donné qu'elles seraient soumises pendant 3/4 ans à un tel environnement. Une phase liquide apparait entre 1500 et 1650°C dans la zone de réaction ce qui induit une température seuil au-delà de laquelle la tenue sera limitée dans le temps. Cependant, aucune loi de comportement dans le temps de tels systèmes n'a pu être déterminée à partir de ces essais.

En système ouvert, cette étude a montré que la réactivité est très limitée en dessous de 1200°C, ce résultat confirme les résultats de l'étude d'Allen. Dans les réacteurs SFR, les composites sont

immergés dans le caloporteur sodium dont la température est proche de 550°C. Dans l'éventualité d'une rupture d'étanchéité d'une gaine et donc d'une dissémination de l'oxyde d'uranium, et en négligeant les interactions du combustible avec le sodium, la réactivité sera très limitée, voire nulle. De plus, en conditions accidentelles, la température du caloporteur irait jusqu'à atteindre la température d'ébullition du sodium, soit 883°C. Ces résultats sont toutefois à nuancer car des interactions dans le système U – Si – C – Na – O peuvent avoir lieu ce qui pourrait modifier la température de formation d'un liquide.

VI. Conclusion et perspectives

La compatibilité de l'UO_2 avec le SiC a été étudiée expérimentalement aussi bien en système ouvert qu'en système fermé. Au préalable, une étude thermodynamique a été réalisée sur le système quaternaire U – Si – C – O. Cette dernière a montré que le carbure de silicium n'était pas en équilibre d'un point de vue thermodynamique avec l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique, ce qui induit la formation d'une couche de silice et de carbone libre. Le calcul des pressions partielles des différentes espèces gazeuses a montré que les espèces prédominantes sont CO, SiO et CO_2. A l'équilibre thermodynamique, la pression de CO atteint des valeurs très importantes à haute température (1 bar à 1500°C), ce qui limite la gamme de température des essais expérimentaux.

La spectrométrie de masse à haute température a été utilisée pour permettre la quantification des espèces gazeuses formées dans le système SiC/UO_2. L'observation du bruit de fond a permis de discriminer les espèces condensables (SiO, Si) et non-condensables (CO, CO_2) produites au cours de la réaction. La réactivité de l'$UO_{2,02}$ avec le creuset a été mise en évidence. Il a donc été nécessaire de prendre en compte la contribution du creuset, constitué de graphite dense recouvert d'un revêtement en SiC. L'$UO_{2,02}$ réagit à haute température (au-delà de 1200°C) avec le SiC pour former principalement du CO. Il s'ensuit un enrichissement en silicium de la phase condensée constituée d'U_3Si_5 et d'$USi_{1,88}$ et, dans une moindre mesure, d'$U_3Si_2C_2$ et d'UC, l'oxygène étant quasiment consommé après 6 h de traitement thermique. Alors qu'à 1350°C la réaction semble se produire à l'interface entre les particules d'$UO_{2,02}$ et de SiC, la réaction se déroule par diffusion des espèces gazeuses à 1500°C. L'expérience à 1200°C a montré une réactivité très limitée après 6 h de traitement thermique.

A 1650°C, une phase liquide apparait ce qui augmente fortement la vitesse de réaction : l'ensemble de l'oxygène est consommé au bout d'une heure de traitement thermique. De fait, les creusets sont fortement attaqués. L'analyse post-mortem a révélé que la phase liquide se solidifie en un mélange d'U_3Si_5 et d'$U_3Si_2C_2$, au sein duquel apparaissent des particules de SiC.

Une augmentation du rapport molaire du SiC entraîne une augmentation de la production de SiO relativement à celle du CO. Néanmoins, les phases formées sont identiques. La réaction entre une poudre d'$UO_{2,15}$ vis-à-vis du SiC a mis en évidence l'apparition d'une pression constante de CO pendant les premiers instants du palier en température comparativement à celle d'$UO_{2,02}$. Ce phénomène peut être attribué à une formation plus importante de SiO_2 en surface des particules de SiC jouant le rôle de barrière de diffusion. Néanmoins, les mêmes composés se forment à la température de 1500°C.

Le calcul thermodynamique de la composition de la phase condensée à chaque instant n'a pas pu être appliqué à l'ensemble des systèmes du fait de la réactivité importante de l'$UO_{2,02}$ avec le creuset et le revêtement SiC ce qui rend difficile la détermination du bilan de masse global de l'échantillon. Lorsque ce calcul a été possible, il a été observé des différences notables avec le système réel. En effet, avec la base de données utilisée, la phase condensée dans le système $UO_{2,15}$/SiC aurait dû être principalement constituée d'USi_3 et d'USi_2 à l'état final alors qu'expérimentalement, la phase condensée est riche en $USi_{1,67}$ et $USi_{1,88}$. La mesure des pressions partielles a montré que ces dernières étaient bien inférieures à celles calculées à l'équilibre thermodynamique. Ceci permet d'affirmer que la composante cinétique est également à prendre en compte. Les pressions mesurées dans cette étude sont également plus importantes que les valeurs issues de la littérature.

En système fermé, la réactivité reste relativement limitée en dessous de 1350°C avec uniquement la formation de quelques précipités au bout de 12 h de traitement thermique dont la composition n'a pu être déterminée avec précision. A 1500°C, de l'UC se forme conjointement aux siliciures d'uranium (U_3Si_5 et/ou $USi_{1,88}$) au niveau de l'interface de réaction. Malheureusement, aucun chemin de diffusion n'a pu être déterminé. A plus haute température (1650°C), une phase liquide a également été détectée et est vraisemblablement composée d'$USi_{1,88}$ et d'$U_{20}Si_{16}C_3$. La faible réactivité à 1350°C, les fortes variations de l'épaisseur des zones d'interaction à 1500°C et la présence d'une phase liquide à 1650°C n'ont pas permis d'établir une cinétique de réaction de l'interaction UO_2/SiC.

La formation de CO en système ouvert provoque des déplacements d'équilibre entraînant un enrichissement de la phase condensée en silicium et en uranium comparativement à l'état initial. Des équilibres différents s'établissent ainsi en systèmes ouvert et fermé. A 1650°C, une phase liquide solidifiée se forme dans les deux cas mais sa composition varie : U_3Si_5, $U_3Si_2C_2$ et SiC en système ouvert ; USi_2, $U_{20}Si_{16}C_3$, UC et des précipités de SiC en système fermé. A 1500°C, la différence principale réside dans la formation d'UC en système fermé, qui n'apparaissait pas (ou en très faibles quantités) en système ouvert. L'ensemble de ces expériences, en particulier celles à 1350 et 1500°C, montrent une réactivité plus limitée en système fermé qu'en système ouvert.

A partir de l'ensemble de ces observations, des conclusions peuvent être tirées quant à l'utilisation des composites SiC/SiC dans les réacteurs nucléaires du futur. En ce qui concerne les SFR, le contact entre les différents éléments s'établirait uniquement en conditions accidentelles dont la température maximale serait de 883°C. Auquel cas, la réactivité serait trop faible pour être détectée, sous réserve de l'absence d'un eutectique dans le système U – Si – C – Na – O à de telles températures. Pour une gaine en composite SiC/SiC qui serait utilisée dans un réacteur à eau pressurisée, la présence d'une phase liquide au-delà de 1650°C pourrait être critique en situations accidentelles où la température du combustible peut monter au-delà de 2000°C. En vue de conserver l'intégrité de la gaine à ces températures extrêmes, il serait probablement nécessaire de placer un matériau dit « tampon » entre le composite SiC/SiC et l'UO_2 du combustible. Ce matériau devrait présenter une très faible réactivité, voire une réactivité nulle, avec l'UO_2 et le SiC à la température de fonctionnement nominale de la gaine des REP (~500°C) et limiter la formation de phases liquides à très haute température.

Au cours de cette étude, plusieurs problèmes sont apparus. Tout d'abord, la superposition des signaux de différentes espèces au même rapport masse/charge perturbe la quantification. C'est

pourquoi le spectromètre a été récemment changé afin de pouvoir travailler à des énergies différentes pour les rapports m/e de 28 et 44 afin de discriminer les espèces gazeuses condensables et non condensables. De premiers essais de faisabilité ont montré que cette méthode fonctionnait. Dans la suite de cette étude, les essais seront donc poursuivis, en approfondissant les mécanismes pendant la phase de chauffage mais également en arrêtant la réaction après différentes durées afin d'étudier l'état du système à différents instants. Une poudre de composition intermédiaire ($UO_{2,10}$) a été approvisionnée pour étudier l'influence de la quantité d'oxygène disponible sur la réaction. La réactivité des creusets est également apparue très importante. Le choix d'utiliser des creusets en graphite dense recouvert de SiC a été fait initialement. Cependant, les délais induits par les transports de matières radioactives (l'analyse post-mortem ne s'effectuant pas au CEA Saclay) n'ont permis la mise en évidence de cette réactivité que tardivement. Il serait ainsi judicieux de modifier la nature des creusets utilisés dans de futures études : par exemple, la réactivité pourrait être plus limitée avec du tantale ou du tungstène.

Chapitre IV : Comportement physico-chimique des composites SiC/SiC après immersion dans le sodium liquide à 550°C

I. Introduction

L'étude bibliographique réalisée a permis de mettre en évidence le manque de données disponibles concernant la compatibilité entre le carbure de silicium et le caloporteur sodium à haute température. Cependant, dans tous les cas identifiés dans la littérature, aucune réactivité importante n'a été observée entre la phase SiC et le sodium liquide pour des températures allant jusqu'à 815°C pendant une centaine d'heures [**71**] [**77**]. Certaines expériences [**72**] [**75**] montrent une oxydation de surface du SiC sans toutefois indiquer si celle-ci pourrait être à l'origine d'une dégradation du matériau. Il semblerait qu'elle soit due à la formation d'oxydes ternaires de type Na_2O, $xSiO_2$.

En ce qui concerne les composites SiC/SiC et leur interaction avec le sodium liquide à haute température, aucune étude s'y rapportant n'a été trouvée lors de l'étude bibliographique réalisée. De plus, la présence de l'interphase en pyrocarbone pourrait avoir un rôle significatif en formant des composés avec le sodium ou en étant spécifiquement attaquée par les impuretés du sodium telles que l'oxygène [**78**] [**79**]. Etant donné le rôle primordial joué par cette interphase sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC (Chap. I – § II.4), son intégrité doit absolument être préservée. Bien que protégée par la matrice lorsque le matériau est intact, elle peut néanmoins se retrouver exposée à l'environnement extérieur en cas de chocs et/ou d'une sollicitation mécanique entrainant la fissuration matricielle. C'est pourquoi une étude spécifique a été menée afin d'étudier l'influence d'un environnement sodium à haute température (550°C) sur le carbure de silicium et plus particulièrement sur les composites SiC/SiC.

Dans un premier temps, les matériaux utilisés seront présentés avec les caractérisations associées qui serviront de référence. Afin de dissocier l'influence des impuretés du caloporteur sodium, et plus particulièrement de l'oxygène, deux types d'essais d'immersion à une température de 550°C et pour des durées allant jusqu'à 2000 h ont été réalisés. La première expérience a été réalisée avec purification du sodium par un feuillard en zirconium afin d'absorber l'oxygène pour en réduire sa concentration au maximum. Pour la deuxième expérience, la qualité du sodium a été volontairement dégradée par ajout d'oxydes de sodium, pour étudier l'influence d'une présence significative d'oxygène représentative de conditions incidentelles, voire accidentelles, comme une entrée d'air dans le caloporteur. En plus des mesures classiques de variation de masse et des analyses de surface, qui ont permis d'évaluer les effets de l'immersion sur la chimie du matériau, une caractérisation mécanique systématique des composites a été menée après immersion. La comparaison de ces essais avec ceux menés avant immersion permettront d'évaluer et de discuter des conséquences des immersions sur les propriétés mécaniques résiduelles des composites SiC/SiC.

II. Présentation et caractérisation des matériaux de l'étude

II.1. Introduction

Deux types de matériaux ont été étudiés conjointement dans cette étude : du SiC monolithique et du composite SiC/SiC. Le SiC monolithique, de type β-CVD, permettra d'étudier les conséquences d'une immersion en milieu sodium sur la phase SiC seule. Ce type de SiC a été retenu car il s'approche au

mieux de la nature de la phase SiC matricielle des composites (procédé de fabrication et structure cristallographique similaires). Il permettra ainsi d'observer si une éventuelle corrosion du carbure de silicium par le sodium et/ou l'oxygène se produit. Les composites SiC/SiC utilisés pour cette étude ont été fabriqués au CEA et leur procédé de fabrication sera décrit en détail. Des caractérisations mécaniques de référence ont été réalisées avant immersion sur des éprouvettes dédiées, à l'aide d'essais de traction cyclée dont les résultats seront présentés. Les essais de pré-endommagements en traction, à différents niveaux de déformation maximale, réalisés sur certaines éprouvettes avant immersion, seront également présentés. Après immersion, l'étude de ces dernières permettra d'étudier l'influence du sodium liquide sur le comportement de matériaux ayant subi un endommagement qui aurait rendu accessible l'interphase pyrocarbone à l'environnement.

II.2. SiC monolithique

Des tubes de SiC CVD de haute pureté ont été approvisionnés auprès de Technical Glass Company. Leur diamètre externe est de 8,70 mm (± 0,01 mm) et leur diamètre interne de 7,90 mm (± 0,01 mm). Leur composition chimique a été analysée [**22**] et est présentée dans le Tableau 24.

Eléments chimiques	C (at.%)	Si (at.%)	O (ppm)	N (ppm)	S (ppm)	B (ppm)	H (ppm)
SiC CVD	50,7	49,3	43	<7	4,4	2,54	260

Tableau 24 : Composition chimique du SiC CVD de Technical Glass Company.

Les impuretés principales sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et, dans une moindre mesure, le soufre (4,4 ppm) et le bore (2,54 ppm). Toutes les autres impuretés ont une concentration inférieure à 1 ppm.

Une analyse quantitative de la composition chimique de surface d'un tube de SiC CVD a été réalisée à l'aide de l'analyse XPS. Toutefois, la quantification exacte s'est révélée difficile pour plusieurs raisons :

- étant donné la taille du faisceau d'analyse (650 µm de diamètre), la géométrique cylindrique n'est pas adéquate pour de telles analyses ;
- la pollution par le carbone ne permet pas de doser avec précision le rapport C/Si du SiC avec le montage considéré.

C'est pourquoi seul un spectre de haute résolution a été réalisé sur le pic Si_{2p} (Figure 107) afin d'évaluer la nature des liaisons chimiques du silicium en extrême surface du tube de SiC CVD (quelques nanomètres). Le spectromètre XPS utilisé est un Thermo Scientific Escalab 250 xi. Un système de compensation de charge a été utilisé afin de limiter le chargement sous faisceau de l'échantillon et d'éviter un décalage en énergie des pics. Une recomposition à trois composantes a été effectuée pour réaliser la déconvolution des contributions du pic de silicium :

- SiC (jaune) ;
- SiC_xO_y (vert) ;
- SiO_2 (rouge).

Chacune de ces composantes est constituée de deux pics (2p1/2 et 2p3/2) (Figure 108). Le pic 2p3/2 du SiC a été fixé à 100,6 eV comme référence en énergie et les écarts entre les pics 2p3/2 et 2p1/2

ainsi que le rapport d'aire ont été fixés. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont proches et le rapport Lorentzien/Gaussien, traduisant la forme des pics, est fixé à 30%. Les liaisons à base de silicium présentes en surface des tubes SiC CVD de référence sont majoritairement de nature SiC (82,1%at. du Si), et dans une moindre mesure sous forme de SiC_xO_y et de SiO_2 (respectivement 12,8 et 5,1 %at. du Si).

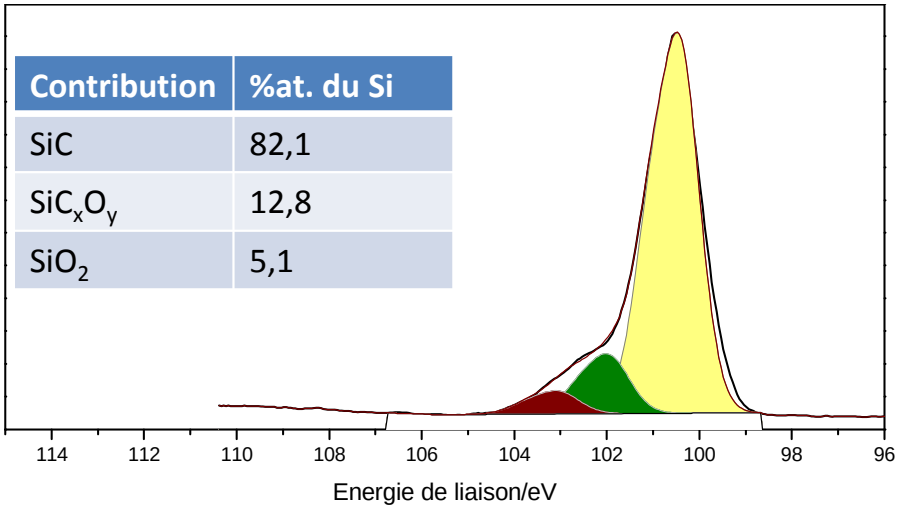


Figure 107 : Spectre XPS haute résolution du pic Si_{2p} pour le SiC CVD de référence.

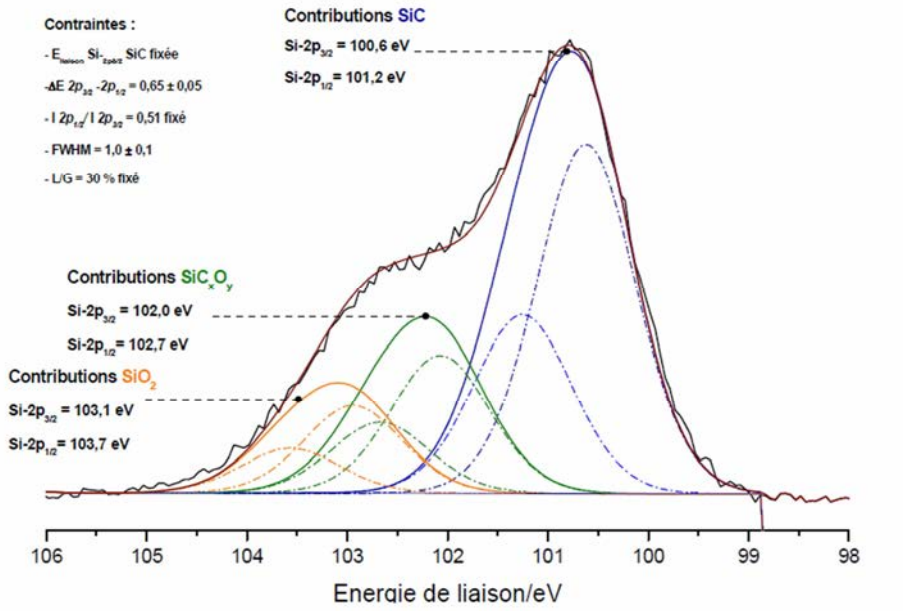


Figure 108: Composantes considérées pour la déconvolution du pic Si_{2p}.

Des propriétés mécaniques ont été mesurées sur le SiC CVD à l'aide de la technique de nano-indentation. Celle-ci a permis de mesurer la dureté et le module réduit du matériau pour un échantillon enrobé dans une résine époxyde. Le nano-indenteur utilisé est le NTX de Micro Materials (charge maximale 500 mN). La charge, appliquée via une pointe de type Berkovich (3 faces) en diamant, est fixée à 200 mN. La dureté (H) est directement liée à la force appliquée (F_{max}) et à l'aire de contact A_c entre la pointe et l'échantillon. Elle est donnée par la relation :

$$H = \frac{F_{max}}{A_C} \tag{4.1}$$

Le module réduit (E_r) est directement lié aux modules d'Young et aux coefficients de Poisson, de la pointe (resp. E_i, ν_i) et du matériau (resp. E, ν), selon l'équation :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \tag{4.2}$$

Trente-cinq indentations ont été effectuées pour moyenner la mesure. Les courbes d'indentation obtenues (Figure 109.a) donnent la profondeur d'indentation en fonction de la charge appliquée. A partir de ces résultats, la dureté (Figure 109.b) et le module réduit associé au matériau (Figure 109.c) sont déterminés. Ils sont respectivement de 37 GPa et de 314 GPa. Néanmoins, la distribution statistique de ces mesures est relativement large et donne donc une incertitude importante avec $E_r \in$ [280 ; 340 GPa] et $H \in$ [32 ; 42 GPa].

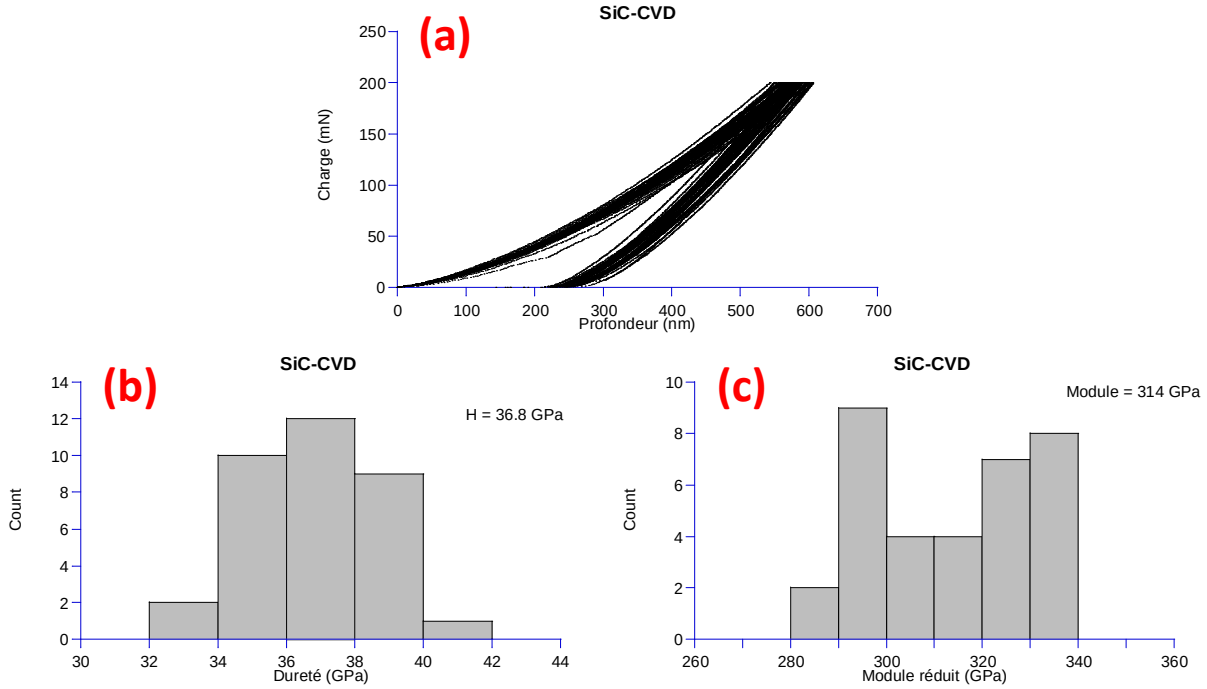


Figure 109 : Courbes de nano-indentation (a) dont sont issus la dureté (b) et le module réduit (c) du SiC CVD.

II.3. Elaboration des composites SiC/SiC

II.3.1. Choix du renfort fibreux

La revue bibliographique a mis en évidence plusieurs avantages liés à l'utilisation des fibres Hi-Nicalon S (HNS) par rapport à celle des fibres Tyranno SA-3 (TSA3). La présence d'impuretés dans ces dernières, telles que le bore, pourrait dégrader leur structure et donc avoir un impact négatif sur leur résistance mécanique sous flux neutronique. Malgré tout, le point critique ayant justifié le choix du renfort fibreux est le comportement mécanique des composites SiC/SiC. En effet, une récente étude [**186**] a montré une différence notable de comportement suivant le type de renfort utilisé, et

ce, quelle que soit la nature (hautement anisotrope ou faiblement anisotrope) ou l'épaisseur de l'interphase pyrocarbone. Les composites à renfort HNS présentent un comportement mécanique élastique endommageable avec des déformations à rupture significatives (semblables à la déformation à rupture des fibres) (Figure 110.a). Au contraire, les composites à base de fibres TSA3 présentent un comportement mécanique de type fragile, avec de faibles déformations à rupture (Figure 110.b). Cette fragilité a été attribuée par cet auteur [**186**] à la rugosité élevée des fibres TSA3. Aucune solution n'a, pour le moment, été mise au point afin d'obtenir des comportements mécaniques satisfaisants (avec une tolérance à la déformation importante).

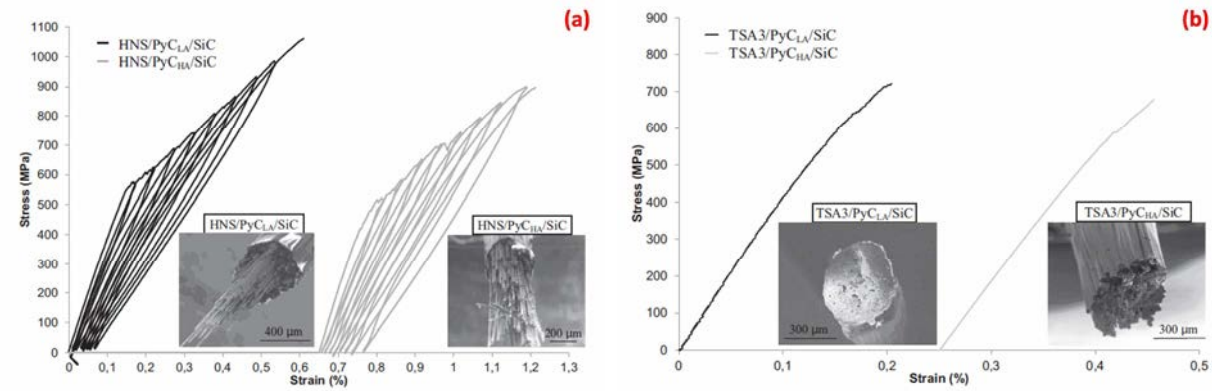


Figure 110 : Comportement mécanique sous sollicitation en traction de minicomposites SiC/SiC à base de renforts HNS (a) et TSA3 (b) pour 2 types d'interphases pyrocarbone [186].

C'est pour cette raison que la fibre HNS a été sélectionnée en tant que renfort des composites SiC/SiC pour les applications nucléaires considérées au CEA. Le Tableau 25 récapitule les propriétés moyennes des lots de fils HNS fournis par le fabricant (NGS) et utilisés dans cette étude.

Lots	Titre (g.km^{-1})	Masse volumique (g.cm^{-3})	Contrainte à rupture (GPa)	Module d'Young (GPa)	Quantité d' ensimage (%massique)	Oxygène (%massique)
496201 496202	194	3,02	2,83	365	1,15	0,74

Tableau 25 : Propriétés des fibres HNS des deux lots utilisés pour la fabrication des composites SiC/SiC de cette étude (données fabricant).

II.3.2. Texture

Les études menées au CEA avant le lancement de ce travail étaient principalement dédiées à l'application de gainage du combustible pour les réacteurs GFR. Afin de bénéficier de l'expérience acquise sur ces matériaux, une géométrie tubulaire a donc été retenue pour la mise en forme des composites SiC/SiC dans cette étude. Le matériau fabriqué est ainsi composé d'une couche d'enroulement filamentaire à ± 45° pour la partie interne et de deux couches de tresses 2D à ± 45° pour la partie externe. Trois couches constituent donc le matériau afin d'avoir une épaisseur totale de la gaine composite d'environ 1 mm. La mise en œuvre de ces techniques textiles simples est parfaitement adaptée à l'obtention d'une texture tubulaire. L'utilisation de l'enroulement filamentaire permet d'obtenir une forme géométrique interne parfaitement circulaire au contraire du tressage 2D (Figure 11 et Figure 13). Le tressage 2D a quant à lui été retenu en raison des meilleures caractéristiques mécaniques des composites obtenus à partir de ce procédé de mise en

forme [**22**]. Enfin, l'angle de 45° a été retenu car il devrait permettre d'obtenir un matériau dont les caractéristiques mécaniques en gonflement interne et en traction seraient relativement proches [**187**].

Ces couches textiles sont fabriquées autour d'un mandrin cylindrique support qui doit répondre à plusieurs critères. L'étape de densification s'effectuant à environ 1000°C sous atmosphère de dihydrogène (H_2) et en présence d'acide chlorhydrique (HCl) et d'autres produits chlorés (méthyltrichlorosilane, …), le mandrin doit être chimiquement inerte à ces températures. Il doit également pouvoir être retiré sans endommager le composite fabriqué. La solution retenue, et brevetée par le CEA [**188**], consiste à utiliser des mandrins en verre de silice. Ce composé possède des caractéristiques mécaniques stables jusqu'à 1000°C et une très bonne résistance aux acides et produits chlorés à haute température. Enfin, la dissolution chimique sélective de la silice par l'acide fluorhydrique permet un retrait aisé du mandrin sans altération chimique du composite SiC/SiC.

Le diamètre interne du mandrin support retenu est de 8 mm et le diamètre externe après mise en forme par enroulement filamentaire et tressage 2D est d'environ 9,4 mm. La fraction volumique de fibres dans la texture sèche obtenue après cette étape est de l'ordre de 50 %.

II.3.3. Densification/usinage

La densification du matériau est effectuée en plusieurs étapes par CVI. Tour d'abord, une étape dite de « consolidation » est réalisée. C'est au cours de cette étape que l'interphase en pyrocarbone est déposée. Son épaisseur a été fixée à environ 30 nm [**187**]. Au cours de cette même étape, la matrice SiC est aussi infiltrée jusqu'à obtenir une rigidification suffisante de la texture pour pouvoir retirer le mandrin en verre de silice. Expérimentalement, la fraction volumique de matrice SiC obtenue à la fin de cette étape est de l'ordre de 10 à 15 %. Le mandrin est ensuite retiré après attaque chimique HF. Les tubes composites obtenus sont alors à nouveau placés dans le four CVI et une autre étape d'infiltration est réalisée pour atteindre une fraction volumique de matrice de l'ordre de 25 à 30 %. La surface externe est alors rectifiée par rectification sans centre afin d'obtenir la cote externe souhaitée (avec une tolérance de ± 0,01 mm). Une ultime densification par CVI est alors effectuée pour atteindre une fraction volumique de fibres d'environ 45 %. Enfin, la surface interne des tubes est rodée pour obtenir une cote interne avec une tolérance de ± 0,01 mm.

Ce procédé a permis la fabrication d'une trentaine de tubes composites (L = 190 mm) de faible épaisseur avec un taux de porosité relativement faible (largement inférieur à 10 %). Cette porosité est observée sur la coupe transverse obtenue par tomographie aux rayons X, présentée sur la Figure 111.

La section des tubes, donnée indispensable pour la détermination des contraintes mécaniques, a pu être déterminée avec précision. Les diamètres internes sont mesurés à l'aide de cales étalons en alumine et les diamètres externes avec un profilomètre optique (TESA – SCAN 52) de TESA Technology. La valeur moyenne le long du tube est prise en compte pour la détermination de la cote externe. La précision sur chacune des mesures est de ± 0,01mm ce qui permet d'obtenir une incertitude de ± 0,02 mm sur l'épaisseur des tubes. En moyenne, les cotes internes et externes sont respectivement de 7,88 et de 9,58 mm. Une incertitude d'environ 2,4 % sur la section de l'échantillon est déterminée en majorant (e_{int} = 7,87 mm et e_{ext} = 9,59 mm) et en minorant (e_{int} = 7,89 mm et e_{ext} = 9,57 mm) les sections.

Le Tableau 26 présente les caractéristiques des matériaux composites fabriqués (l'interphase a été négligée étant donnée sa faible épaisseur).

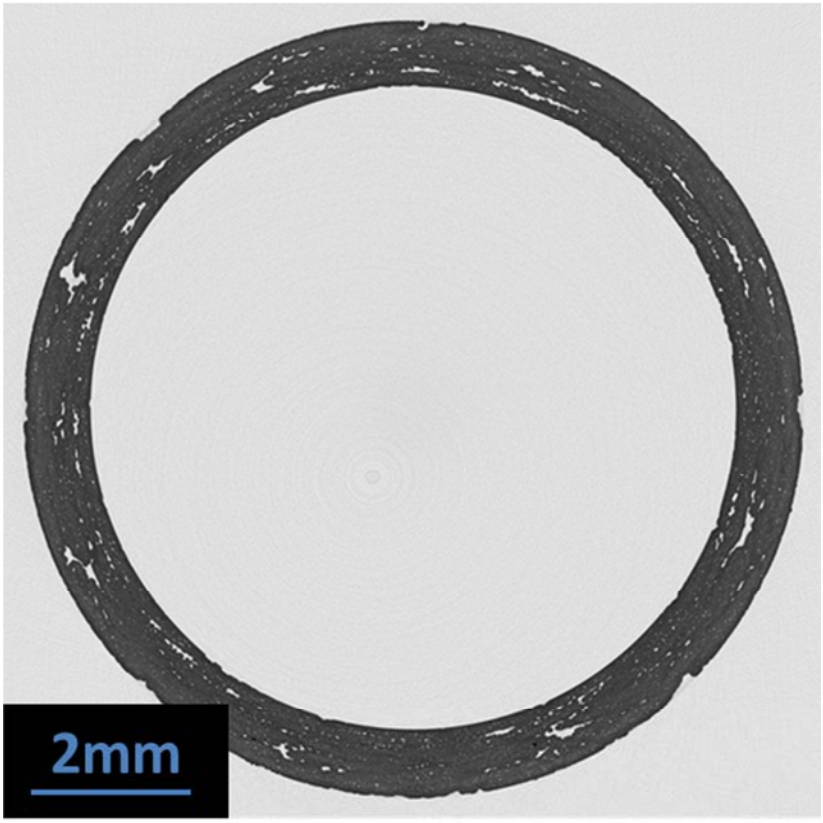


Figure 111 : Section d'un tube observée par tomographie X après fabrication.

	V_{fibres}	$V_{matrice}$	$V_{porosités}$	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
Moyenne	50 %	43,4 %	6,6 %	2,90
Ecart-type	--	--	0,9 %	0,03

Tableau 26 : Caractéristiques des composites SiC/SiC élaborés.

II.3.4. Evaluation des contraintes mécaniques résiduelles d'origine thermique

En fin d'élaboration par CVI, la phase de refroidissement à température ambiante engendre des contraintes thermiques résiduelles au sein même du matériau constitué de trois phases (fibre, interphase et matrice). Ces contraintes résiduelles peuvent être évaluées à partir de modèles simples qui prennent en compte les différentes caractéristiques thermomécaniques des constituants telles que α (coefficient de dilatation thermique), E (module d'Young) et ν (coefficient de Poisson). Pour un modèle simple de type microcomposite (une fibre + interphase + matrice), ces contraintes se décomposent en trois composantes : les contraintes longitudinales (σ_{zz}), radiales (σ_{rr}) et circonférentielles ($\sigma_{\theta\theta}$). Le même modèle (microcomposite) que celui utilisé par Michaux [**189**] a été

utilisé. La différence principale dans cette étude concerne l'intégration de l'évolution des caractéristiques thermomécaniques de chaque constituant (module longitudinal E_l ou transverse E_t, coefficient de dilatation longitudinal α_l ou transverse α_t, coefficient de Poisson ν) avec la température. Ainsi, pour calculer ces caractéristiques en fonction de la température, l'équation (4.3) (polynôme de degré 3) a été utilisée.

$$Y = AT^3 + BT^2 + CT + D \quad (4.3)$$

où A, B, C et D sont des constantes, T la température (en °C) et Y la caractéristique.

Le Tableau 27 reprend l'ensemble des coefficients utilisés pour les calculs.

	Matrice SiC CVI	**HNS**	**PyC HA**
E_l (MPa)	A = $-9{,}85.10^{-5}$ B = 0,136 C = -71,1 D = 418.10^3	A = $-8{,}88.10^{-5}$ B = 0,123 C = -64,1 D = 376.10^3	D = 115.10^3
E_t (MPa)	= E_l	= E_l	D = 30.10^3
$\nu_{12} = \nu_{13}$	0,2	0,2	0,3
α_l (K^{-1})	B = $-4{,}51.10^{-12}$ C = $9{,}36.10^{-9}$ D = $1{,}30.10^{-6}$	B = $-2{,}24.10^{-12}$ C = $4{,}75.10^{-9}$ D = $2{,}91.10^{-6}$	B = $-3{,}25.10^{-12}$ C = $5.71.10^{-9}$ D = $0.765.10^{-6}$
α_t (K^{-1})	= α_l	= α_l	C = $2{,}00.10^{-9}$ D = 10.10^{-6}

Tableau 27 : Coefficients du modèle analytique [186].

Bien que ce modèle ne puisse pas être rigoureusement appliqué aux composites complexes tels que ceux fabriqués pour cette étude, il est représentatif des niveaux de contrainte qui peuvent exister dans le matériau après élaboration. Pour information, dans un composite macroscopique tel que celui de l'étude, ces contraintes peuvent être localement fortement affectées par la microstructure du matériau (ex : présence de pores) [**190**].

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 112. La fibre est en légère traction radiale, circonférentielle et longitudinale alors que la matrice est en traction radiale et en compression circonférentielle et longitudinale. Des niveaux de contrainte plus importants sont observés dans l'interphase en pyrocarbone avec une tension circonférentielle et une compression longitudinale élevées. Les propriétés thermomécaniques des fibres HNS étant proches de celles de la matrice SiC, les contraintes résiduelles observées sont relativement faibles et auront donc peu d'influence sur le comportement mécanique du composite.

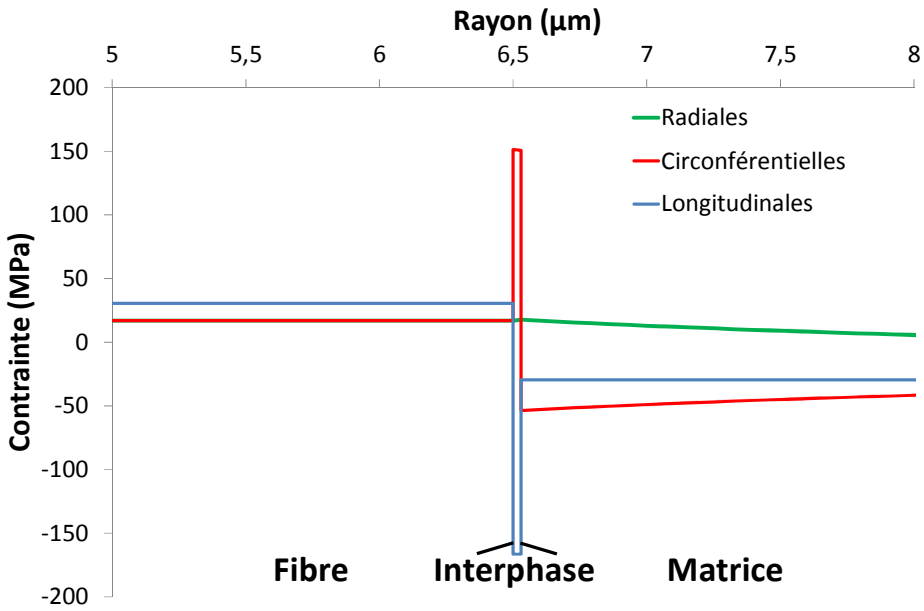


Figure 112 : Evolution des contraintes résiduelles d'origine thermique estimées pour les matériaux de cette étude à l'aide d'un modèle de type microcomposite.

II.4. Caractérisation microstructurales des composites SiC/SiC

II.4.1. MET

Une observation par microscopie électronique à transmission permet de caractériser l'état initial du matériau (Figure 113). La fibre est constituée de grains de taille nanométrique, variant entre 20 et 40 nm, alors que la matrice possède des grains allongés (Figure 113.a). Ceci est dû à la croissance de la matrice par CVI qui se fait de manière colonnaire et donc perpendiculairement à la surface de la fibre. L'interphase en pyrocarbone présente une structure dite laminaire hautement anisotrope (Figure 113.b). La taille de l'interphase sur ces clichés parait légèrement plus importante que celle visée au départ (30 nm). Cela peut s'expliquer car il est statistiquement très difficile d'observer en MET des coupes dans un plan passant par l'axe de symétrie d'une fibre.

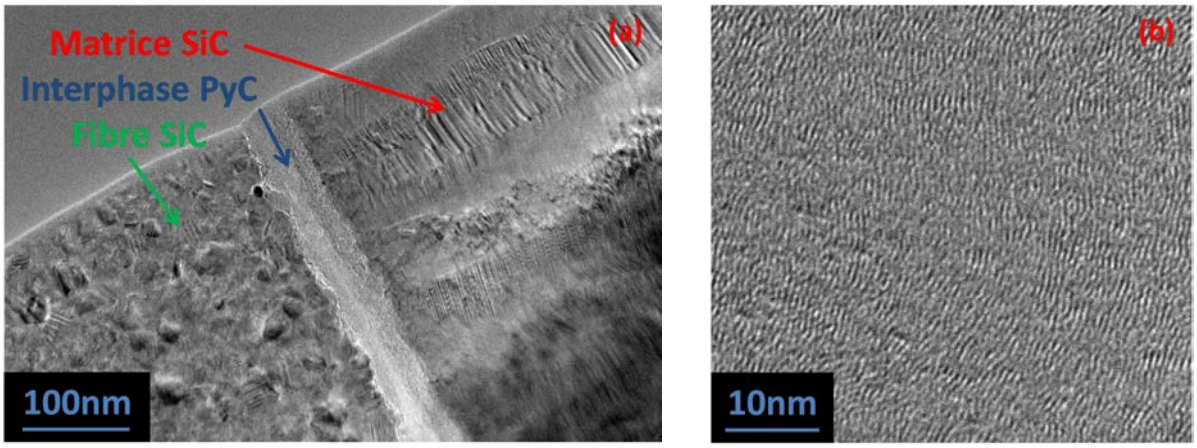


Figure 113 : Micrographies MET de l'interface fibre/matrice (a) et de l'interphase en pyrocarbone (b) des composites SiC/SiC élaborés.

II.4.2. Analyse de surface par XPS

L'analyse par XPS a également été utilisée pour déterminer la composition de surface des composites SiC/SiC. Les mêmes problèmes que ceux rencontrés pour les tubes de SiC CVD (§ II.4.2) ont été rencontrés avec en plus la présence de porosités dans le cas des composites. Les liaisons du silicium (Figure 114), présentes en surface (quelques nanomètres) des tubes composites de référence, sont majoritairement de nature SiC (83%at. du Si), et dans une moindre mesure sous forme de SiC_xO_y (13,2%at. du Si) et de SiO_2 (3,8%at. du Si), ce qui est proche de la composition déterminée sur le SiC CVD. Il est donc possible de conclure que les surfaces des tubes SiC CVD et des composites SiC/SiC sont similaires.

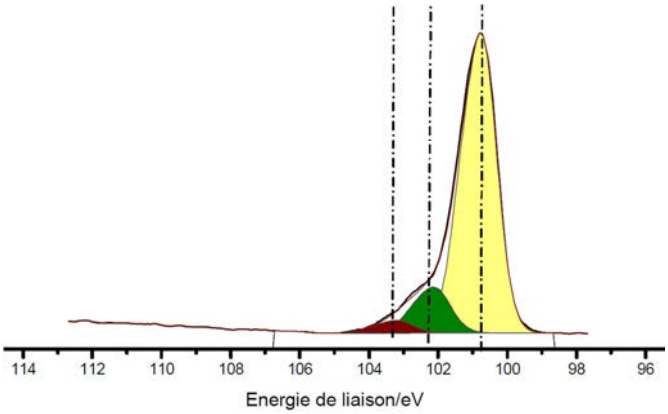


Figure 114 : Spectre XPS de la surface d'un tube de composite SiC/SiC après fabrication.

II.5. Caractérisation mécanique des composites SiC/SiC

II.5.1. Procédure expérimentale

Le comportement mécanique des composites SiC/SiC a été évalué, avant et après exposition au sodium, à l'aide d'essais de traction uniaxiale cyclée sur des tronçons de tubes de 65 – 70 mm de longueur. Un système de rallonges, analogue à celui utilisé par Rohmer [**191**], a été utilisé. Une colle structurale époxyde (3M Scotch-Weld^{TM} 9323 B/A) permet le collage des éprouvettes entre les rallonges ajustées à la taille des tubes composites. L'ensemble éprouvette et rallonges est ensuite installé sur la machine d'essais mécaniques (INSTRON 2404). La partie haute de l'échantillon est vissée sur le capteur de force (HBM U10M), lui-même fixé sur la traverse mobile. La partie basse est collée sur la base fixe de la machine.

Le capteur de force HBM U10M a une capacité maximale de 25 kN. Les déformations longitudinales sont mesurées à l'aide d'un extensomètre INSTRON 2620-603 (course ± 1 mm) avec une longueur de jauge de 25 mm. Les déformations diamétrales sont mesurées à l'aide d'un extensomètre MTS 632.19F-20 (course ± 1 mm). Ces extensomètres ont été calibrés à l'aide d'un calibreur numérique à haute résolution (0,1 µm).

Un capteur d'émission acoustique (90 – 295 kHz) est systématiquement utilisé afin, notamment, de préciser les seuils d'endommagement et de mettre en évidence les possibles couplages microstructuraux (un matériau peut avoir un comportement linéaire et néanmoins s'endommager [**192**]). Le signal recueilli se présente sous la forme d'un signal cumulé. Le comptage n'est pris en

compte qu'au-delà d'un certain seuil prédéfini (50 dB) correspondant au bruit de fond plus 10 dB. Ce capteur est positionné sur le capteur de force attaché à la traverse mobile.

Les essais sont contrôlés en déplacement traverse à une vitesse variable comprise entre 0,05 mm/min et 0,2 mm/min. Les essais cyclés ont été réalisés avec 7 cycles de déchargement/ rechargement à : 0,05% ; 0,10% ; 0,15% ; 0,2% ; 0,3% ; 0,4% et 0,5% de déformation longitudinale mesurée.

Certains essais ont été suivis à l'aide d'une caméra numérique haute résolution KEYENCE (VHX 1000-2000). Cela permet notamment de relier l'état de fissuration en surface du tube au niveau de contrainte mécanique qu'il subit.

II.5.2. Méthodologie d'analyse des cycles de chargement/déchargement

Les essais de traction cyclée, et particulièrement l'analyse des cycles de déchargement/rechargement (Figure 115), permettent de mettre en lumière les conséquences de l'endommagement. Celui-ci se traduit par une diminution progressive du module d'Young longitudinal (E) accompagnée d'une augmentation des déformations résiduelles (ε_R), de la largeur à mi-hauteur ($\Delta\varepsilon$) et de l'aire des cycles (ΔW) correspondant à l'énergie dissipée pendant le cycle. L'évolution de ces paramètres durant l'essai sont caractéristiques de l'endommagement et permettent de mieux appréhender les phénomènes microstructuraux qui en sont à l'origine.

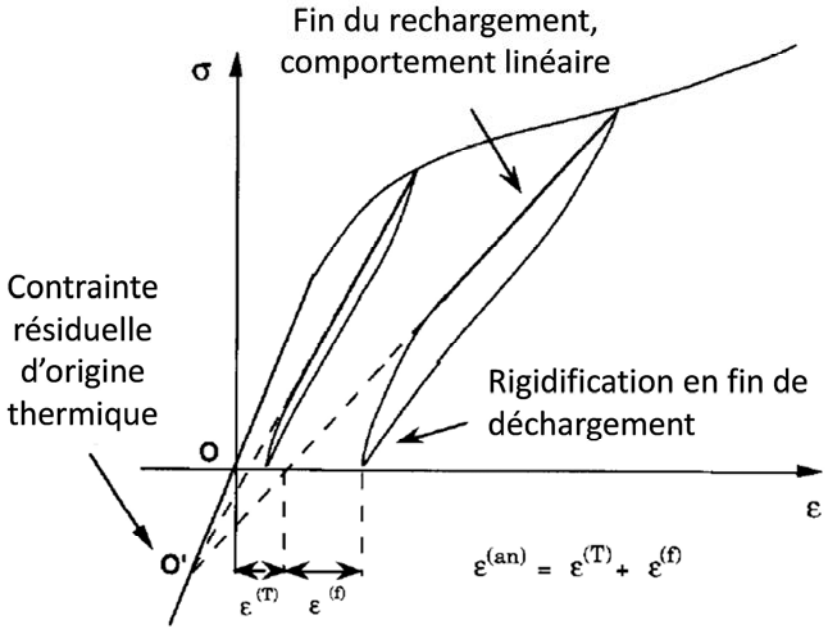


Figure 115 : Représentation schématique des cycles chargement/déchargement dans un composite à matrice céramique [193].

Au départ, le composite présente un comportement élastique linéaire. Le module d'Young du matériau E_0 est ainsi déterminé. Au-delà, les cycles réalisés peuvent présenter l'allure d'une ellipse avec ou sans arc-boutement en fin de déchargement. L'arc-boutement observé en fin de décharge sur la Figure 115 est la conséquence de la refermeture précoce des fissures dans le matériau. Dans tous les cas, la largeur à mi-hauteur des cycles ($\Delta\varepsilon$), ou l'aire des cycles (ΔW), est toujours croissante

avec l'augmentation du chargement et constitue donc un paramètre pertinent de suivi de l'endommagement du matériau [**194**] [**195**] [**196**]. L'aire des cycles (caractéristique de l'énergie dissipée) est la conséquence des mécanismes de frottement qui prennent part aux interfaces. La forme des cycles peut également évoluer au cours de l'essai mécanique en fonction de la déformation atteinte.

La Figure 116 illustre la méthode appliquée pour déterminer à la fois le module d'Young initial E_0 et le module d'élasticité E issu des cycles de chargement/déchargement. Ce dernier est déterminé en mesurant la pente de la droite passant par le sommet commun du cycle (σ_{max}, ε_{max}) et le point médian du cycle pour une contrainte de $\sigma_{max}/2$ [**197**].

L'évolution du module d'élasticité longitudinal (E) est généralement exprimée via l'évolution du module réduit, i.e. E/E_0 en fonction de la déformation ou de la contrainte. L'évolution de ce paramètre est un bon critère de suivi de l'endommagement, notamment de l'évolution de la fissuration matricielle. Dans le cas du composite idéal (pour une sollicitation dans un des axes du renfort), lorsque la déformation longitudinale augmente au voisinage de la rupture (fissuration matricielle totale), seules les fibres orientées suivant l'axe de chargement supportent la charge mécanique. Le module réduit tend alors vers une valeur asymptotique correspondant au module d'élasticité de la fraction de fils alignés suivant l'axe de sollicitation mécanique (Figure 117) :

$$\lim_{\varepsilon \to \varepsilon_{max}} \left(\frac{E}{E_0} \right) = \frac{E_f V_f}{E_0} \qquad (4.4)$$

où E_f est le module des fils, V_f la fraction volumique apparente de fibres, E_0 le module d'Young du composite et ε_{max} la déformation à rupture du composite.

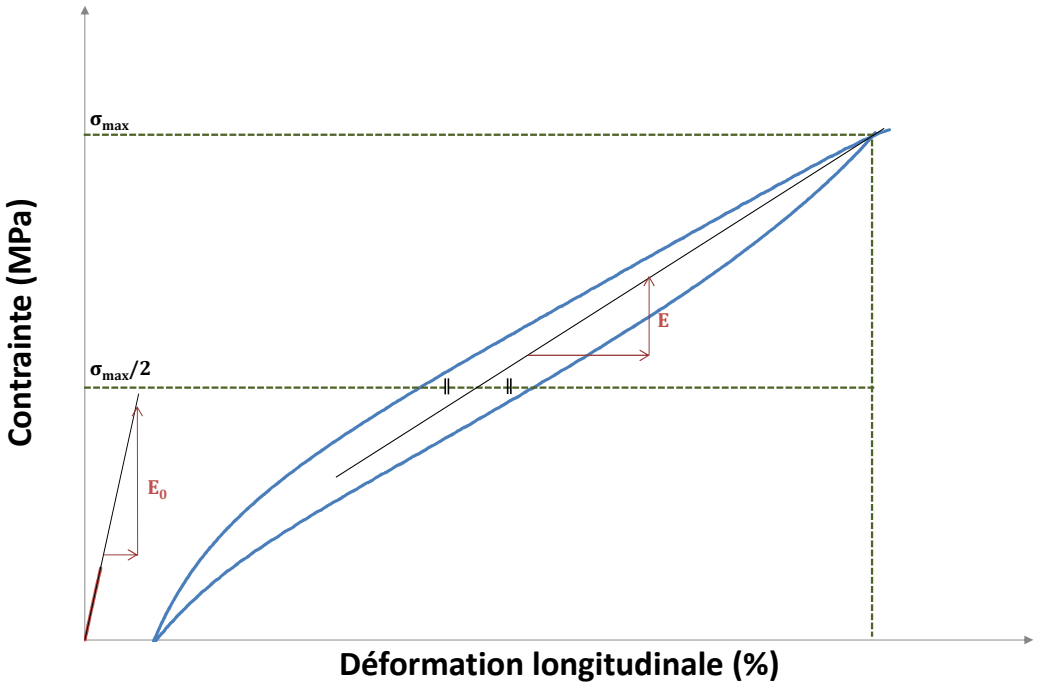


Figure 116 : Détermination du module d'Young initial (E_0) et du module moyen (E) d'un cycle donné.

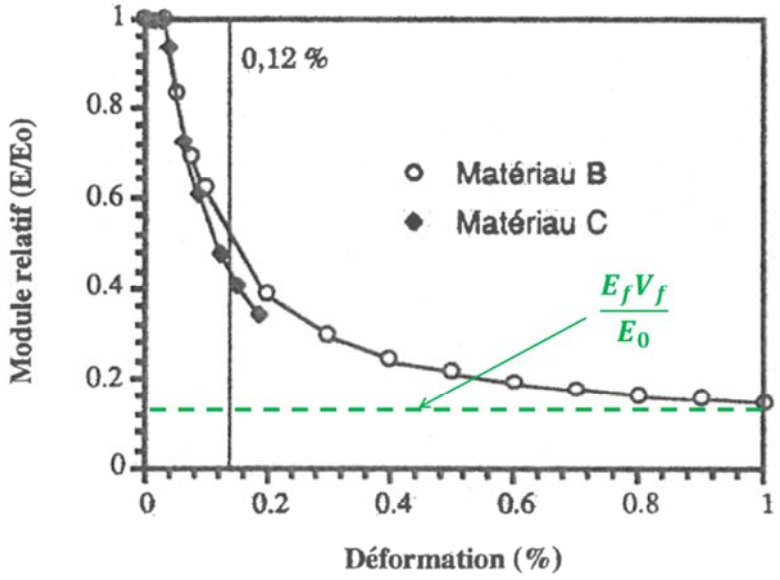


Figure 117 : Evolution du module réduit (ou module relatif) en fonction de la déformation lors d'essais de traction uniaxiale de composites 2D Nicalon/SiC à température ambiante [198].

L'évolution du coefficient de Poisson réduit ν_i/ν_0 en fonction de la déformation appliquée suit généralement la même tendance que la variation du module d'Young longitudinal. Une diminution vers une valeur nulle indique que les interactions latérales décroissent, ce qui est attribué à la décohésion des fils et des fibres de la matrice [**194**].

Les déformations résiduelles sont les déformations longitudinales observées à contrainte nulle après déchargement au-delà du domaine d'élasticité du matériau (Figure 115). Elles ont pour origine plusieurs phénomènes :

- le relâchement des contraintes résiduelles axiales (parallèles à la direction de chargement) d'origine thermique qui apparaissent lors de la fabrication (densification par CVI à ~ 1000°C). La part des déformations résiduelles d'origine thermique (ε_T) dans la déformation résiduelle totale peut ainsi être déterminée [**199**] [**200**] ;
- le glissement partiel irréversible provenant des mécanismes de friction à différentes énergies de dissipation [**201**] ;
- une entrave mécanique à la refermeture complète des fissures par rapport à la rugosité de la fibre et/ou aux contacts entre les lèvres des microfissures éloignées de leurs positions initiales qui conduit à une augmentation de la rigidité à la fin du déchargement [**201**].

II.5.3. Comportement mécanique en traction des tubes composites

II.5.3.1. Analyse du comportement global (enveloppe)

Une enveloppe typique d'une courbe contrainte – déformation, extraite des essais de traction cyclée réalisés, est présentée sur la Figure 118 avec le signal d'émission acoustique normalisé (EA/EA_{max}) et le facies de rupture du composite. Les différents régimes d'endommagement du composite sont observables.

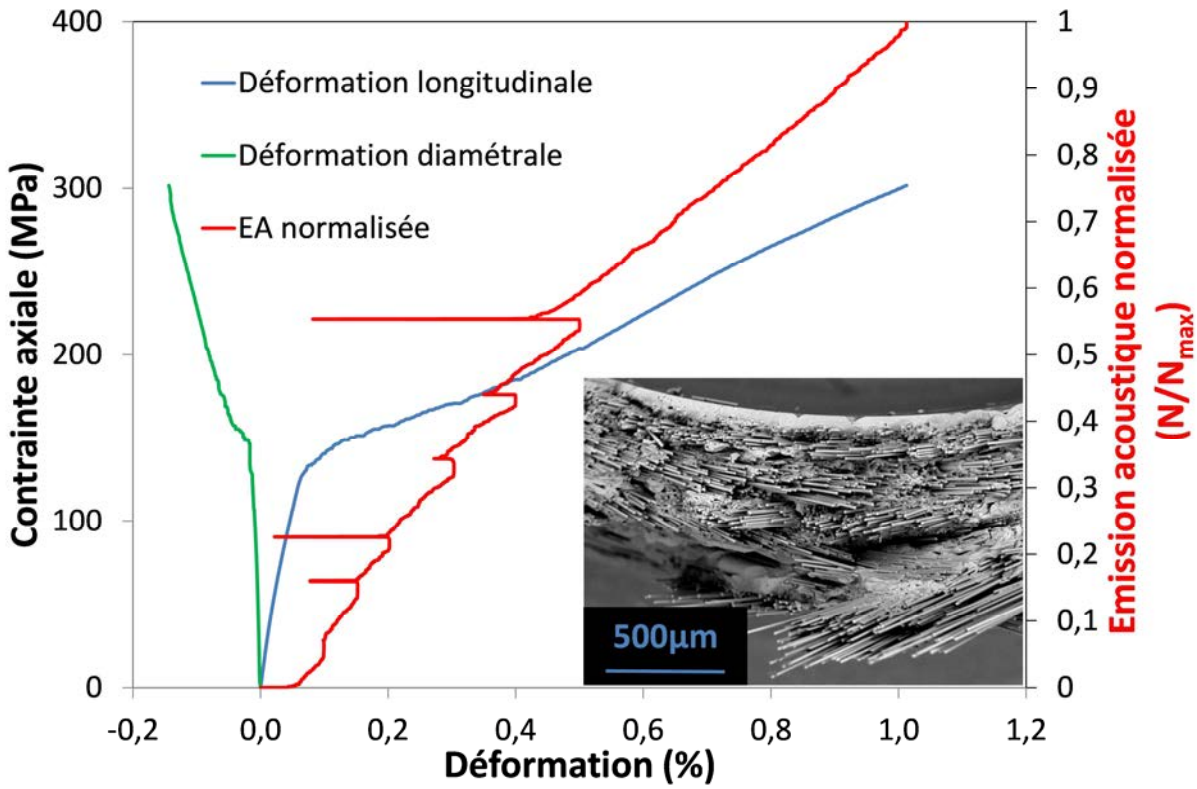


Figure 118 : Enveloppe de la contrainte axiale et émission acoustique normalisée en fonction des déformations longitudinales et diamétrales lors d'un essai en traction cyclé (REF3).

Au départ, la réponse du matériau est élastique linéaire et la pente correspond au module d'Young initial (E_0) du matériau. Une déviation par rapport à la linéarité apparait rapidement (aux environs de ε_l = 0,01 % ou σ = 30 MPa) (Figure 119) qui n'est pas accompagnée de la présence d'un signal d'émission acoustique. De plus, cette perte de linéarité n'est pas nette et progresse très lentement. Elle n'est donc pas la conséquence d'une fissuration matricielle.

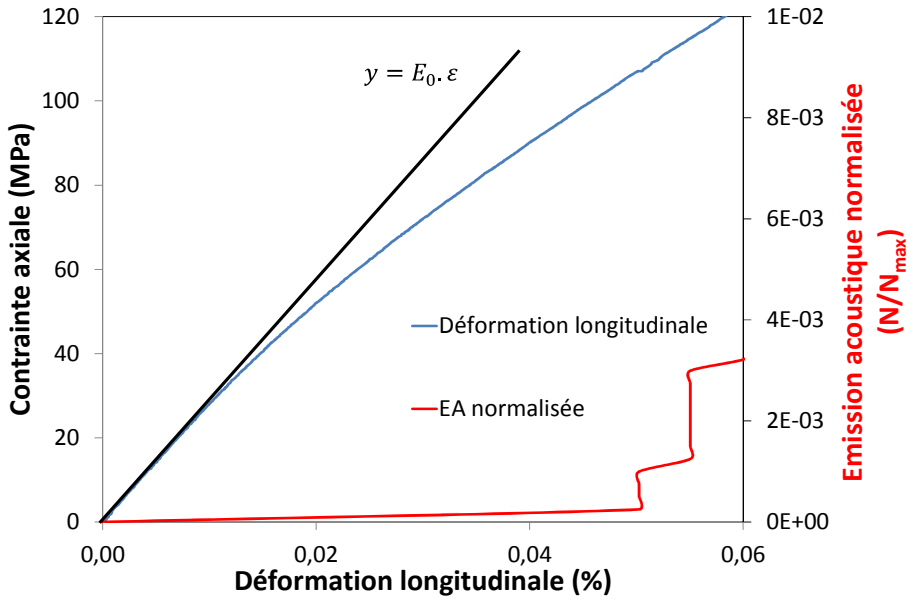


Figure 119 : Grossissement aux faibles déformations de la courbe contrainte/déformation et de l'émission acoustique normalisée.

Le premier signal d'émission acoustique observé (ε ~ 0,05% ou σ ~ 100MPa) correspond à l'apparition de la première fissure matricielle et provoque un net et important changement de la pente observée sur la courbe contrainte – déformation (Figure 118). Par la suite, l'émission acoustique présente une évolution linéaire avec la déformation. Il est généralement admis que le nombre de coups observés par EA est proportionnel au nombre de fissures générées au sein du matériau [**47**]. Ainsi, la linéarité du signal d'émission acoustique avec le chargement tend à démontrer l'absence de saturation de la fissuration matricielle pour ces matériaux, contrairement à la situation observée pour des composites SiC/SiC similaires [**191**]. Il convient malgré tout d'indiquer que le système d'acquisition utilisé ne permet qu'un comptage simple au-delà d'un seuil prédéfini. Une analyse de l'énergie des signaux d'émission acoustique au cours d'essais identiques (matériau et montage expérimental semblables) tend à montrer une saturation au-delà de 200 MPa de contrainte ou 0,5% de déformation longitudinale [**187**] comme indiqué sur la Figure 120.

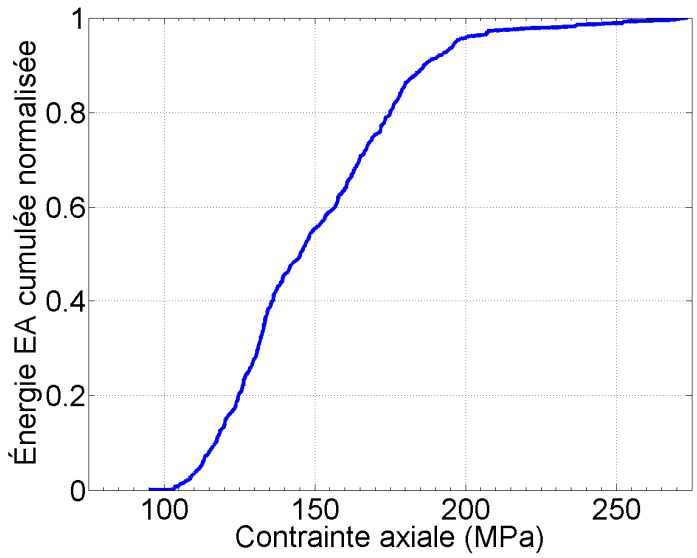


Figure 120 : Evolution du signal d'émission acoustique (en énergie) au cours d'un essai de traction indiquant une saturation au-delà de 200 MPa (~ 0,5 % de déformation longitudinale) [187].

Le faciès de rupture (Figure 118) permet d'évaluer de manière qualitative la force de la liaison interfaciale. Au niveau de la zone interne du tube (côté enroulement filamentaire), la longueur de décohésion (L_d), i.e. la longueur de fibre extraite de sa gaine matricielle, est plus faible que celle observée en face externe (côté tresse 2D). Ces longueurs de décohésion (de quelques dizaines de microns à cœur) sont caractéristiques d'une liaison relativement forte.

Afin de vérifier l'homogénéité des matériaux fabriqués, 8 tubes (REF1 à REF8) ont été testés suivant la même procédure. La Figure 121 présente un bilan des comportements mécaniques « enveloppe » obtenus. Le Tableau 28 regroupe les caractéristiques moyennes à rupture obtenues ainsi que le module d'Young des tubes composites. Une très bonne reproductibilité du comportement mécanique est observée. Les matériaux fabriqués sont donc homogènes. Les différences notables apparaissent principalement aux fortes déformations et contraintes.

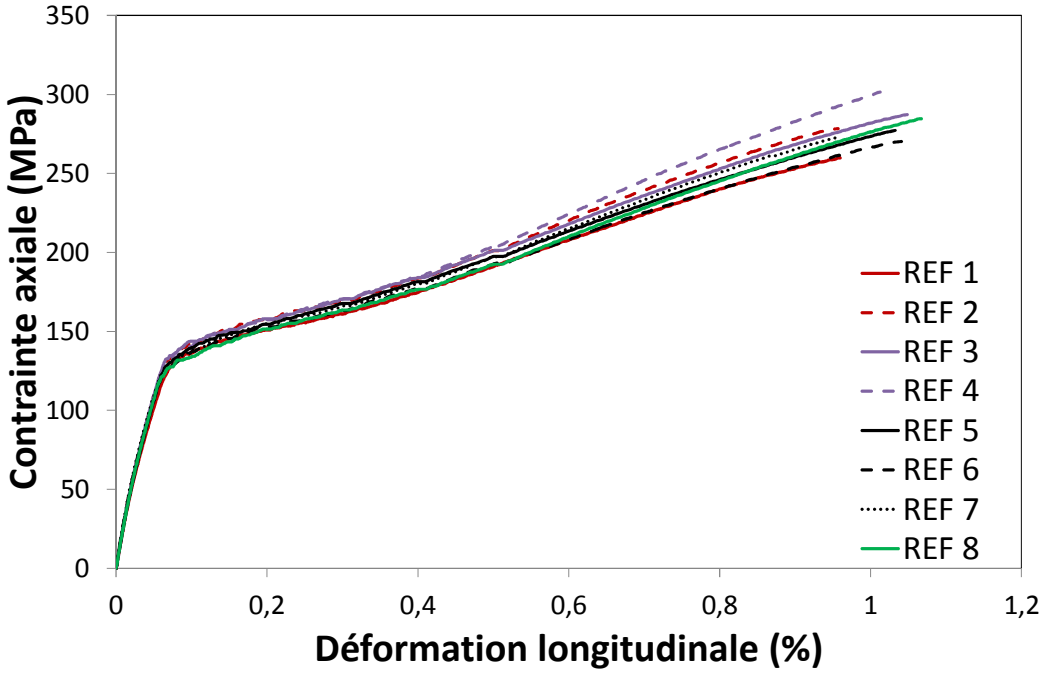


Figure 121 : Enveloppe des courbes contrainte/déformation des échantillons de référence.

Echantillon	Module d'Young E_0 (GPa)	Déformation longitudinale à rupture (%)	Déformation diamétrale à rupture (%)	Contrainte axiale à rupture σ_R (MPa)	Coefficient de poisson à rupture (ν_R)
REF1	267	0,960	-0,134	260	0,14
REF2	287	0,957	-0,135	278	0,14
REF3	283	1,049	--	287	--
REF4	279	1,013	-0,144	302	0,14
REF5	272	1,033	-0,138	277	0,13
REF6	290	1,041	-0,179	270	0,17
REF7	293	0,959	-0,189	273	0,19
REF8	275	1,067	--	285	--
Moyenne	**281**	**1,010**	**-0,153**	**279**	**0,15**
Ecart-type	**9**	**0,045**	**0,024**	**13**	**0,02**

Tableau 28 : Modules d'Young et caractéristiques mécaniques moyennes à rupture obtenues pour les échantillons de référence.

Comme il a été vu précédemment, la déviation à la linéarité durant l'essai de traction apparait bien avant la première émission acoustique et n'est donc pas liée à l'apparition d'une fissuration matricielle. Le Tableau 29 présente un bilan des déformations (ε_l) et contraintes (σ_l) atteintes en fin de domaine élastique linéaire et les déformations (ε_{EA}) et contraintes (σ_{EA}) atteintes au moment de l'apparition de la première émission acoustique (donc de la première fissure matricielle générée au sein du matériau). La déviation par rapport à la linéarité de la courbe contrainte – déformation intervient toujours largement avant le début de l'émission acoustique pour des déformations

longitudinales ($\varepsilon_l = 0{,}012\ \%$) et contraintes ($\sigma_l = 34\ MPa$) faibles. En revanche, le début de l'émission acoustique intervient bien après la déviation par rapport à la linéarité ($\varepsilon_{EA} = 0{,}053\ \%$; $\sigma_{EA} = 112\ MPa$). Cette différence notable n'a pas été observée sur des plaques de composites SiC/SiC 2,5D similaires [**202**], ni sur des tubes de composites tressés 2,5D semblables ayant les mêmes fibres et interphases [**191**].

	Déviation par rapport à la linéarité		Début de l'émission acoustique	
	Déformation ε_l (%)	Contrainte σ_l (MPa)	Déformation ε_{EA} (%)	Contrainte σ_{EA} (MPa)
Minimum	0,009	24	0,047	102
Maximum	0,016	44	0,059	122
Moyenne	**0,012**	**34**	**0,053**	**112**
Ecart-type	**0,002**	**4**	**0,005**	**5**

Tableau 29 : Déformations longitudinales et contraintes axiales en fin du domaine linéaire et au début de l'émission acoustique.

Ce comportement spécifique est donc propre aux matériaux fabriqués. Il semble indiquer qu'un phénomène non détectable par émission acoustique soit à l'origine d'une légère perte de rigidité continue du matériau jusqu'à l'apparition de la première fissure. Ce type de comportement pourrait avoir pour origine une fissuration préexistante du matériau. Les contraintes résiduelles d'origine thermique estimées pour ces matériaux (§ II.3.4) sont très faibles et ne peuvent pas être à l'origine d'une fissuration préexistante. Malgré tout, et afin de vérifier si des fissures préexistantes sont présentes dans les matériaux, un tronçon de tube brut de fabrication (non sollicité mécaniquement) a été coupé en deux avant d'être enrobé puis poli pour analyse de sa section longitudinale par microscopie optique (Figure 122).

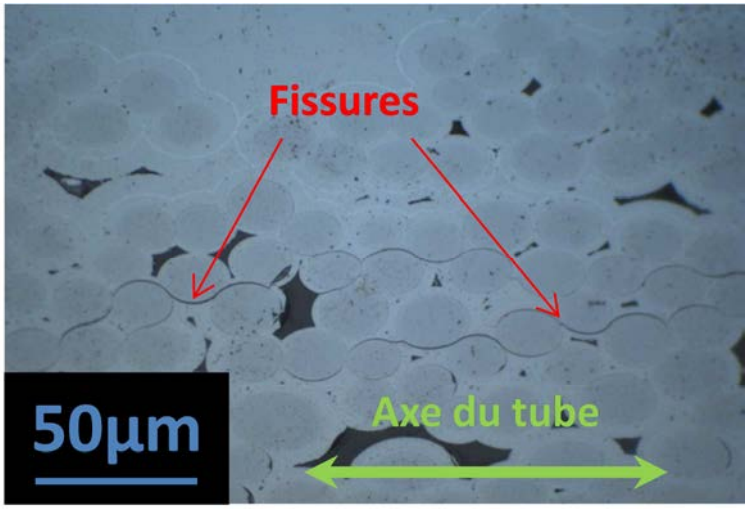


Figure 122 : Observation au microscope optique d'une section longitudinale polie d'un échantillon brut de fabrication.

L'observation de la section à fort grossissement montre clairement la présence de fissures longitudinales (suivant l'axe du tube) de faibles ouvertures. Afin de vérifier si ces fissures sont

présentes dès la fin de l'étape de consolidation, la même observation a été réalisée sur un tube n'ayant subi que cette étape de fabrication (Figure 123). Le même type de fissure est observé sur cet échantillon. Il semble donc que ces fissures soient générées durant l'étape de consolidation. Même si les étapes suivantes d'infiltration par CVI permettent d'atténuer leur ouverture, elles restent bien présentes en fin de fabrication.

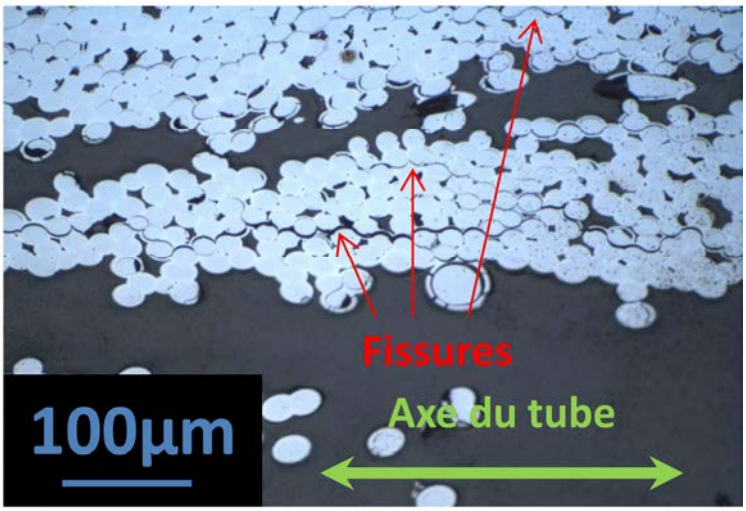


Figure 123 : Section polie d'un échantillon après l'étape de consolidation.

Ce résultat surprenant pourrait s'expliquer par le procédé de fabrication spécifique utilisé pour la fabrication des matériaux tubulaires. En effet, comme décrit précédemment (§ II.3.3), la mise en forme de la texture est réalisée sur un mandrin en verre de silice. Après l'étape de consolidation (à environ 1000°C), la phase de refroidissement à température ambiante engendre des contraintes résiduelles d'origine thermique au sein du mandrin en verre et du composite, dont les caractéristiques thermomécaniques diffèrent fortement. Afin d'estimer les valeurs des contraintes générées dans le mandrin et dans le composite à ce moment du procédé de fabrication, le même modèle que celui utilisé précédemment (§ II.3.4) a été mis en œuvre en considérant un microcomposite à une couche. Dans ce modèle, la fibre est remplacée par le mandrin en verre de diamètre externe 8 mm et le composite représente la couche (épaisseur 0,75 mm) au contact de la « fibre ». Les caractéristiques thermomécaniques du composite à l'état consolidé n'étant pas connues, il a été décidé d'utiliser les coefficients de dilatation thermique et de Poisson de la fibre HNS. Pour les modules élastiques, une valeur de 120 GPa a été retenue étant donné le faible niveau de densification à la fin de cette étape (fraction volumique importante de porosités).

Pour calculer les caractéristiques introduites dans le modèle en fonction de la température, l'équation (4.5) (polynôme de degré 6) a été utilisée :

$$Y = A.T^6 + B.T^5 + C.T^4 + D.T^3 + E.T^2 + F.T + G \qquad (4.5)$$

avec Y la caractéristique (module longitudinal (E_l) ou transverse (E_t), coefficient de dilatation longitudinal (α_l) ou transverse (α_t), coefficient de Poisson (v)), T la température et A, B, C, D, E, F et G des constantes.

Le Tableau 25 reprend l'ensemble des coefficients utilisés pour le verre de silice et le composite consolidé pour les calculs. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 124.

	Mandrin en verre de silice	Composite consolidé
E_l (MPa)	$E = -4{,}74.10^{-3}$ $F = 13{,}03$ $G = 72{,}7.10^{3}$	$G = 120 .10^{3}$
E_t (MPa)	$= E_l$	$= E_l$
$\nu_{12} = \nu_{13}$	0,18	0,2
α_l (K^{-1})	$A = 1{,}01.10^{-23}$ $B = -3{,}21.10^{-20}$ $C = 3{,}19.10^{-17}$ $D = -3{,}80.10^{-15}$ $E = 1{,}00.10^{-11}$ $F = 4{,}14.10^{-9}$ $G = 3{,}73.10^{-7}$	$E = -2{,}24.10^{-12}$ $F = 4{,}75.10^{-9}$ $G = 2{,}91.10^{-6}$
α_t (K^{-1})	$= \alpha_l$	$= \alpha_l$

Tableau 30 : Coefficients introduits dans le modèle analytique.

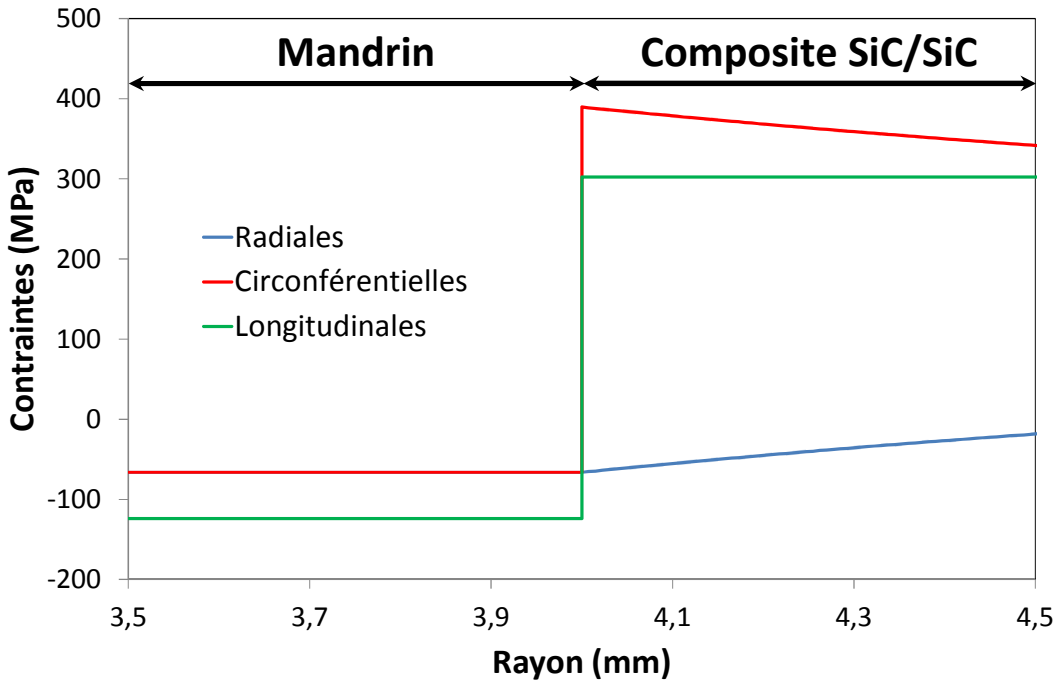


Figure 124 : Evolution des contraintes thermiques résiduelles au sein du mandrin en verre de silice et du composite après la phase de consolidation.

Le composite obtenu après l'étape de consolidation est soumis à de fortes contraintes résiduelles d'origine thermique. Il est notamment soumis à de fortes contraintes de traction circonférentielle et longitudinale. Le niveau de contraintes résiduelles présent au sein du composite après la phase de

consolidation serait donc à l'origine de la pré-fissuration observée sur la Figure 123. Bernachy [**187**] a démontré que pour ce type de sollicitation bi-axiale (traction – gonflement), les fissures générées au sein du matériau sont orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation principal. Cela confirme l'orientation des fissures observées sur la Figure 122 et la Figure 123 suivant l'axe du tube.

II.5.3.2. Analyse des cycles

Un exemple typique de l'évolution des déformations longitudinales et diamétrales lors d'un essai de traction cyclé est présenté en Figure 125. Les boucles d'hystérésis étendues sont caractéristiques de phénomènes de glissement avec friction significatifs. L'entrave à la refermeture des fissures en fin de déchargement est présente ce qui entraine une augmentation de la rigidité en fin de déchargement des cycles [**201**]. Il apparait qu'au-delà d'un certain seuil (0,2% de déformation longitudinale), lors du rechargement, la contrainte ne retourne pas à la contrainte maximale atteinte précédemment. Ceci tend à démontrer qu'à partir d'un certain niveau d'endommagement, des dommages supplémentaires apparaissent lors du cyclage, même pour des contraintes inférieures à la contrainte maximale déjà appliquée précédemment au matériau. Ce phénomène peut être relié à l'ouverture de fissures préexistantes et/ou à l'abrasion se produisant au niveau des interfaces en frottement. Ce résultat est confirmé par l'observation de la courbe d'émission acoustique (Figure 125), où le nombre de coups augmente en deçà des déformations et des contraintes maximales atteintes lors des chargements précédents.

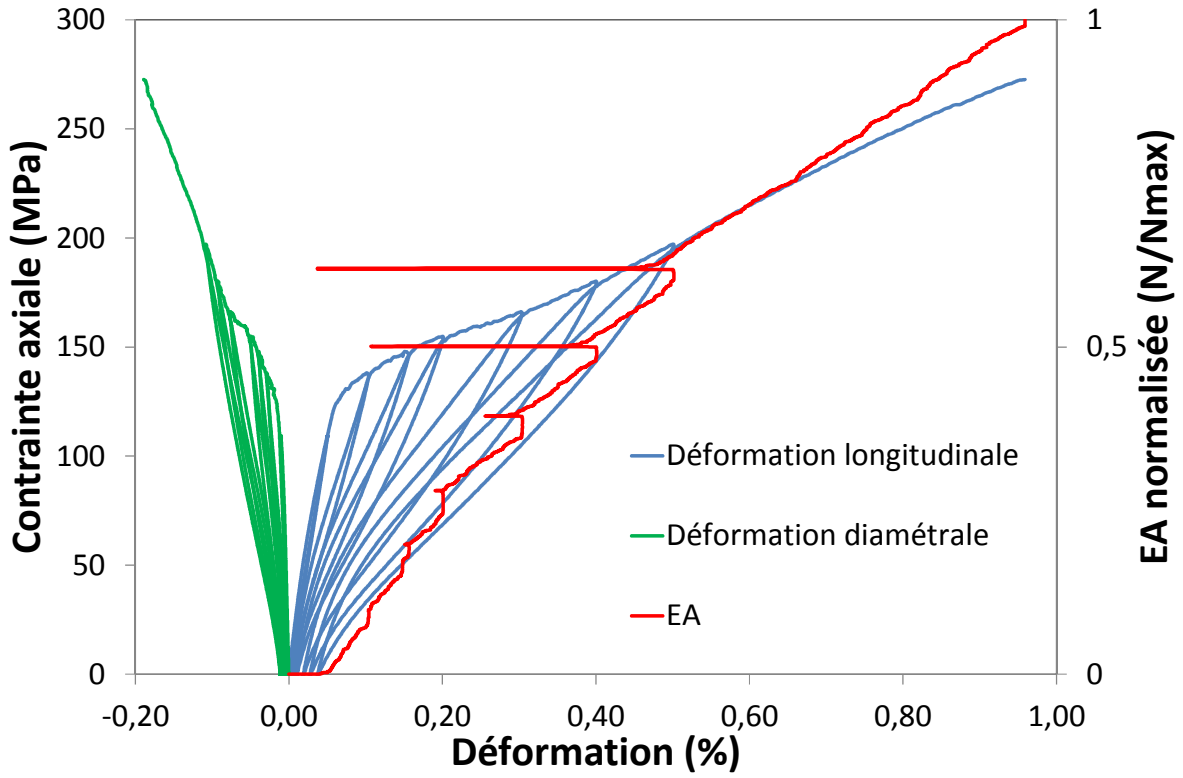


Figure 125 : Contrainte axiale en fonction des déformations longitudinales et diamétrales.

La Figure 126 représente l'évolution du module réduit E/E_0 en fonction de la contrainte. Sa valeur est fixée à 1 jusqu'à l'apparition de la perte de linéarité observée sur les courbes de contrainte-déformation. C'est pourquoi les courbes présentent l'allure d'une sigmoïde alors qu'elles se rapprochent usuellement d'une exponentielle (matériau B – Figure 117). Le module réduit à environ

100 MPa de contrainte axiale correspond au module réduit mesuré lors du déchargement du cycle à 0,05% de déformation, i.e. le moment où l'émission acoustique traduit le début de la fissuration du matériau. Il apparait une diminution significative du module réduit (20 %) avant l'apparition de la fissuration matricielle. Comme vu précédemment (§ II.5.3.1), cette perte de rigidité en l'absence de fissuration est très certainement liée à la pré-fissuration existante mise à jour au sein de ces matériaux. Aussi, la plus forte réduction du module réduit est observée dans une étroite fenêtre de contrainte appliquée (100 – 150 MPa).

L'ensemble des essais montrent encore une bonne homogénéité des matériaux. Le module réduit tend vers une valeur asymptotique pour une contrainte de 200 MPa ou une déformation de 0,5%. Ceci semblerait indiquer la présence d'une saturation de la fissuration matricielle au-delà de ces valeurs.

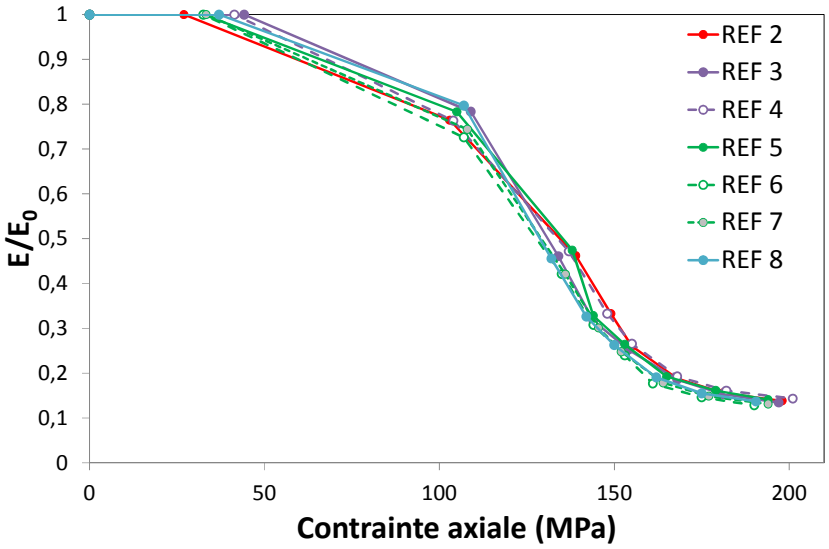


Figure 126 : Evolution du module réduit des échantillons de référence en fonction de la contrainte axiale appliquée.

Les déformations résiduelles correspondent aux déformations anélastiques (ε_{an}) apparaissant lors de l'endommagement du composite SiC/SiC (Figure 115). Plusieurs contributions peuvent être distinguées. Tout d'abord, comme vu précédemment (§ II.3.4), des contraintes résiduelles d'origine thermique apparaissent dans le composite. Lors d'un essai de traction, ces contraintes axiales sont relâchées consécutivement à l'apparition de multifissuration matricielle et induisent ainsi une contribution (ε_T) dans les déformations résiduelles totales (ε_{an}) observées lors d'un essai de traction cyclé. L'autre composante de la déformation résiduelle correspond aux déformations induites par le glissement partiel irréversible et/ou à une entrave mécanique à la refermeture des fissures (ε_f) avec :

$$\varepsilon_{an} = \varepsilon_T + \varepsilon_f \qquad (4.6)$$

ε_T est déterminée par extrapolation en traçant le point concurrent des asymptotes aux courbes de rechargement en fin de cycle pour l'ensemble des cycles effectués (Figure 127). Pour les essais réalisés, l'ensemble de ces droites se coupent en un point à environ 35 MPa ± 5 MPa. Ce point correspond aux contraintes résiduelles axiales d'origine thermique présentes au sein du renfort fibreux (fibres) après élaboration. Les calculs, simulés sur un microcomposite (§ II.3.4)), donnent une contrainte thermique résiduelle longitudinale de 30 MPa au sein des fibres. Malgré la simplicité du

modèle utilisé, il apparait que les contraintes résiduelles d'origine thermique déterminées expérimentalement sur les matériaux étudiés (~ 35 MPa) sont très proches des contraintes calculées.

La Figure 128 présente l'évolution de ε_{an}, ε_T et ε_f en fonction de la contrainte maximale atteinte avant déchargement. Une saturation de la déformation résiduelle axiale d'origine thermique semble apparaitre aux déformations les plus importantes. Cela semble encore appuyer l'existence d'une saturation de la fissuration matricielle au-delà de 200 MPa. De la même manière, les déformations résiduelles de glissement irréversible (ε_f) semblent elles aussi tendre vers une valeur asymptotique contrairement aux déformations résiduelles anélastiques qui augmentent quasi-linéairement avec le niveau de chargement.

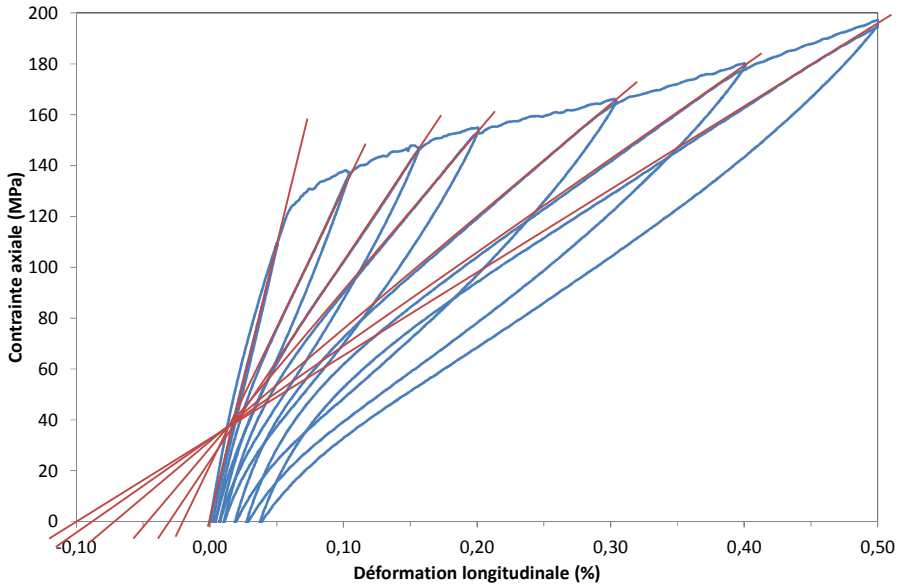


Figure 127 : Tangentes en fin de rechargement permettant la détermination des contraintes et des déformations résiduelles d'origine thermique.

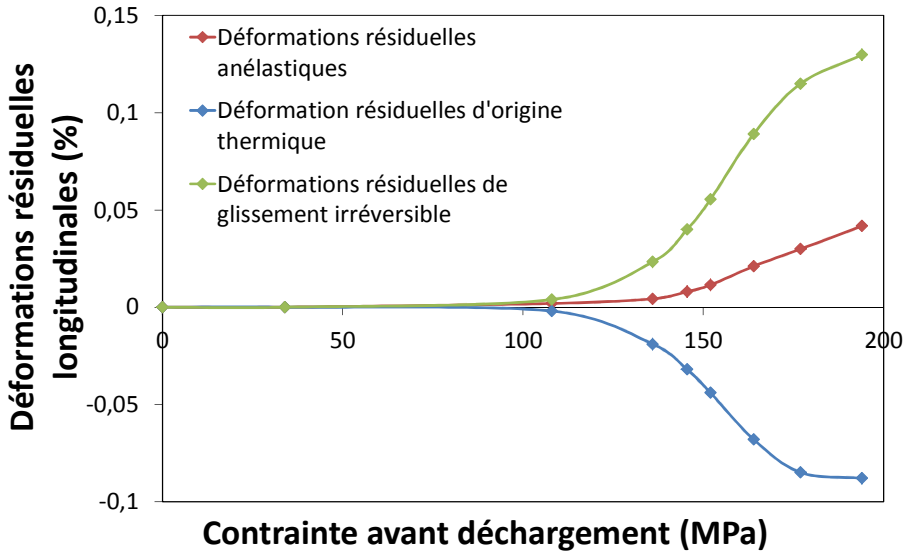


Figure 128 : Déformations résiduelles anélastiques, de glissement et d'origine thermique en fonction de la contrainte atteinte avant déchargement.

L'aire et la largeur à mi-hauteur des cycles sont des données importantes car elles permettent de donner respectivement une estimation de l'énergie dissipée dans le matériau et de la contrainte de cisaillement interfaciale τ. Les résultats expérimentaux obtenus confirment là encore l'homogénéité des matériaux fabriqués (Figure 129). La largeur à mi-hauteur et l'aire des cycles suivent une évolution semblable bien qu'il semble que la largeur à mi-hauteur tende à saturer à un niveau de chargement important au contraire de l'aire des cycles qui suit une évolution linéaire au-delà de 0,1 %.

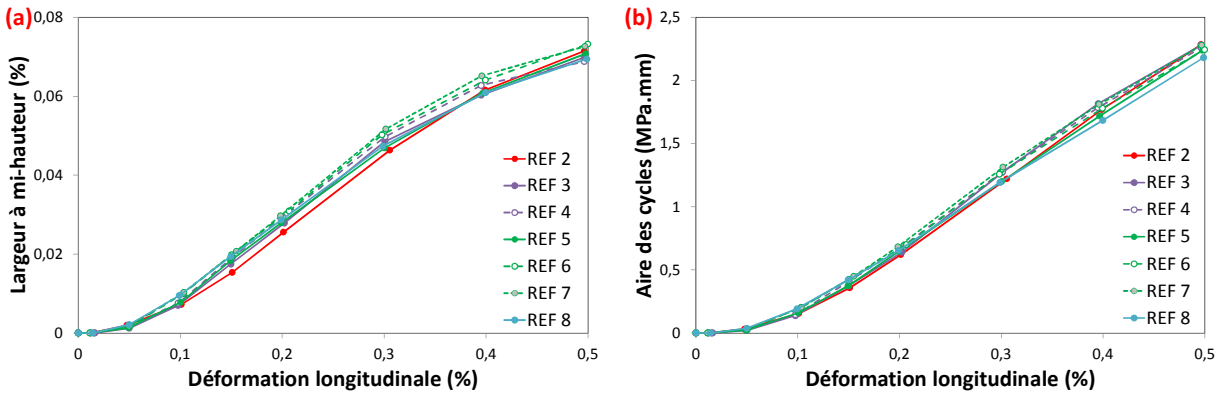


Figure 129 : Largeur à mi-hauteur (a) et aire des cycles (b) en fonction de la contrainte axiale pour les échantillons de référence.

Le pas de fissuration des échantillons de référence a été mesuré, à la fois en surface du tube, aussi bien en face interne qu'externe, et à cœur du matériau. La multifissuration est directement liée à la présence de défauts au sein de la matrice et suit une loi statistique dépendante du volume. Des différences peuvent donc être observées entre le cœur (faible volume de matrice) et la surface (fort volume de matrice). La Figure 130 présente la fissuration de surface (a) et à cœur (b) d'un échantillon après sollicitation mécanique jusqu'à rupture finale. La fissuration a également été observée sur des échantillons ayant été endommagés à différents niveaux de déformation longitudinale (0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% et 0,5%). Cependant, la fissuration est difficilement observable dans ce cas à cœur car la refermeture des fissures est plus importante, même après attaque chimique (réactif de Murakami). L'analyse de la fissuration de surface a donc été retenue dans ce cas.

La densité de fissures (inverse du pas de fissuration) [**203**] peut ainsi être observée en fonction de la contrainte appliquée, à la fois en face interne (au niveau de l'enroulement filamentaire) et en face externe (au niveau de la tresse 2D) du tube composite (Figure 131). La densité de fissure suit une loi linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Ces observations confirment les résultats obtenus par analyse du signal d'émission acoustique (Tableau 29), à savoir que les fissures apparaissent au-delà d'une contrainte limite égale à 110 MPa. La Figure 132 permet de comparer l'évolution de (i) la densité relative de fissures et, (ii) l'émission acoustique relative, en fonction de la contrainte appliquée. La même évolution linéaire est observée ce qui confirme que la technique d'émission acoustique est assez sensible pour mesurer une cinétique d'endommagement [**191**]. Ce résultat met en évidence définitivement qu'il n'y a pas de saturation de la fissuration matricielle jusqu'à la rupture des matériaux.



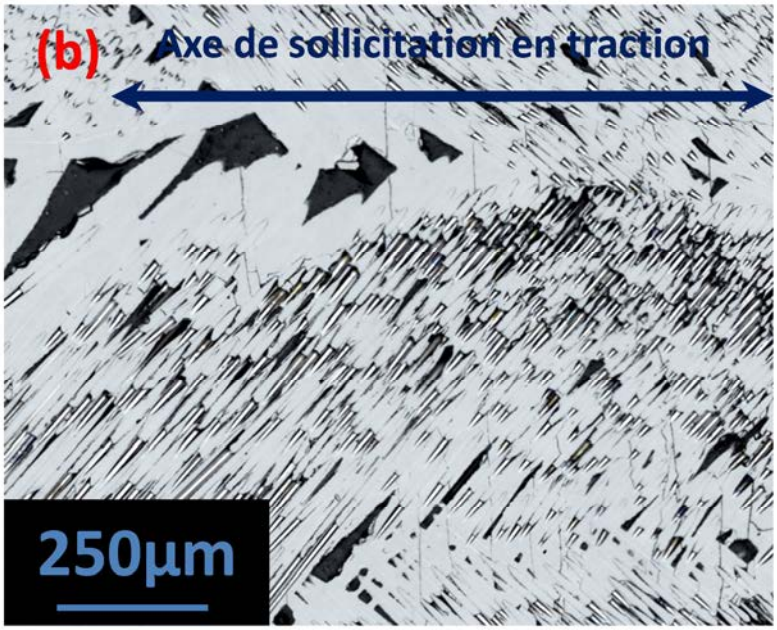


Figure 130 : Fissuration matricielle en surface (a) et à cœur (b).

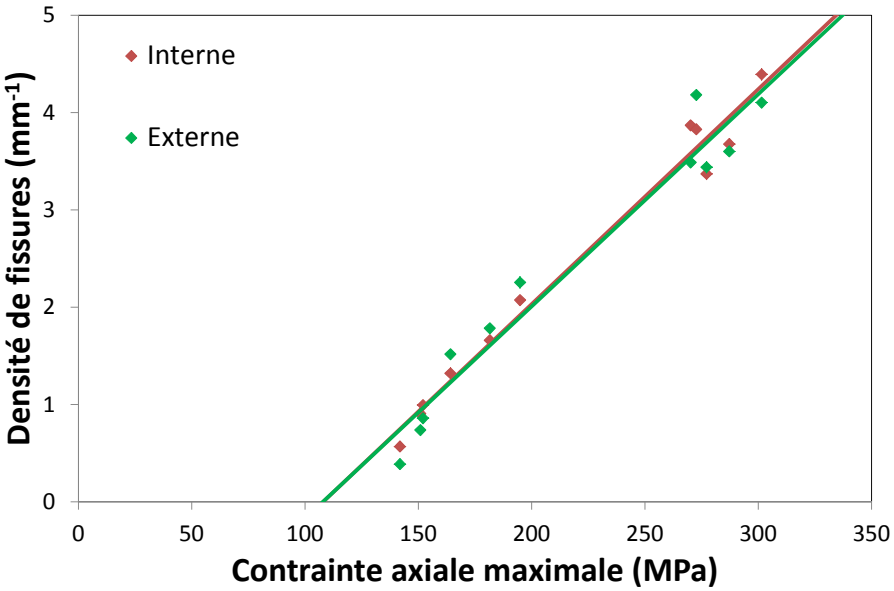


Figure 131 : Densité de fissures en fonction de la contrainte axiale maximale en surface interne (côté enroulement filamentaire) et externe (côté tresse 2D).

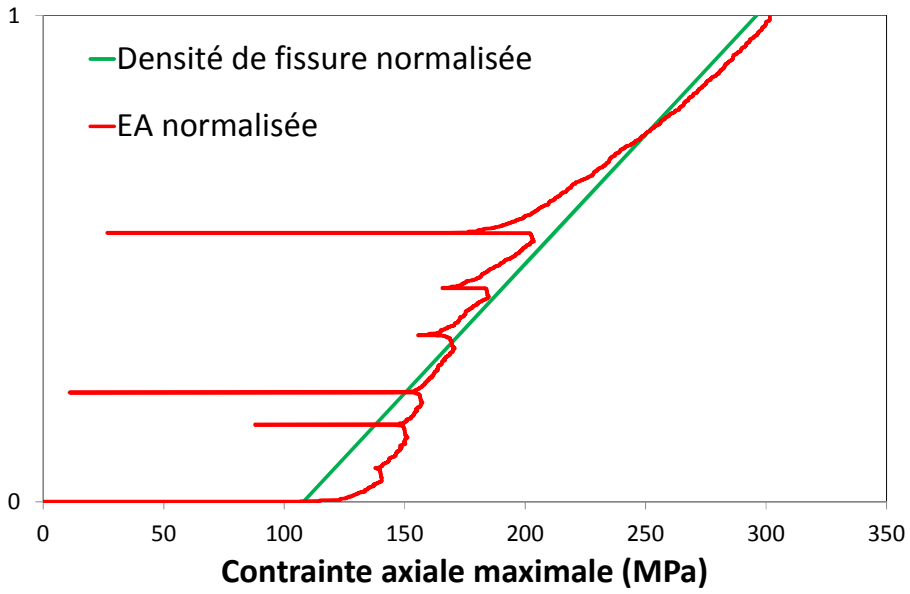


Figure 132 : Evolution de la densité de fissures normalisée et de l'émission acoustique normalisée en fonction de la contrainte axiale appliquée.

II.5.4. Matériaux pré-endommagés

Les composites SiC/SiC peuvent subir des contraintes mécaniques lors de leur transport ou lors de leur utilisation dans les réacteurs nucléaires. Ces sollicitations mécaniques génèrent, au-delà d'une certaine contrainte, des fissures qui sont déviées au niveau de l'interphase en pyrocarbone. Dans les SFR, cette dernière se retrouve alors être exposée à l'environnement extérieur constitué de sodium liquide dans lequel de l'oxygène peut se solubiliser. Cela peut alors entrainer une dégradation des propriétés mécaniques des composites. Comme il a été vu dans la revue bibliographique, il est possible que des composés de type $C_{64}Na$ se forment [**78**], modifiant ainsi les paramètres de maille de la structure, ou bien que le pyrocarbone se retrouve oxydé par l'oxygène du sodium. Afin d'étudier l'influence de l'exposition de l'interphase au sodium liquide sur les propriétés mécaniques des composites SiC/SiC, des tubes ont été pré-endommagés à différents niveaux de chargement avant leur exposition au sodium liquide.

Ainsi, des essais de traction cyclée, dits de pré-endommagement, ont été réalisés préalablement à l'immersion dans le sodium liquide. Pour cela, des tubes de 190 mm de longueur sont fixés sur la machine de traction et sont sollicités mécaniquement à différents niveaux. La zone utile de ces tubes est ensuite découpée en deux échantillons de 70 mm de longueur qui seront par la suite immergés dans le sodium liquide. Les niveaux de pré-endommagement suivants ont été réalisés : 0,05 %, 0,1 %, 0,15 %, 0,3 % et 0,5 %. Par exemple, les échantillons pré-endommagés à 0,3 % (Figure 133) ont été soumis à tous les cycles de traction (0,05 %, 0,1 %, 0,15 %, 0,2 %) jusqu'à atteindre 0,3 % de déformation longitudinale. Une fois cette déformation atteinte, la contrainte est relâchée et le tube est retiré de la machine de traction pour être découpé et immergé dans le sodium liquide.

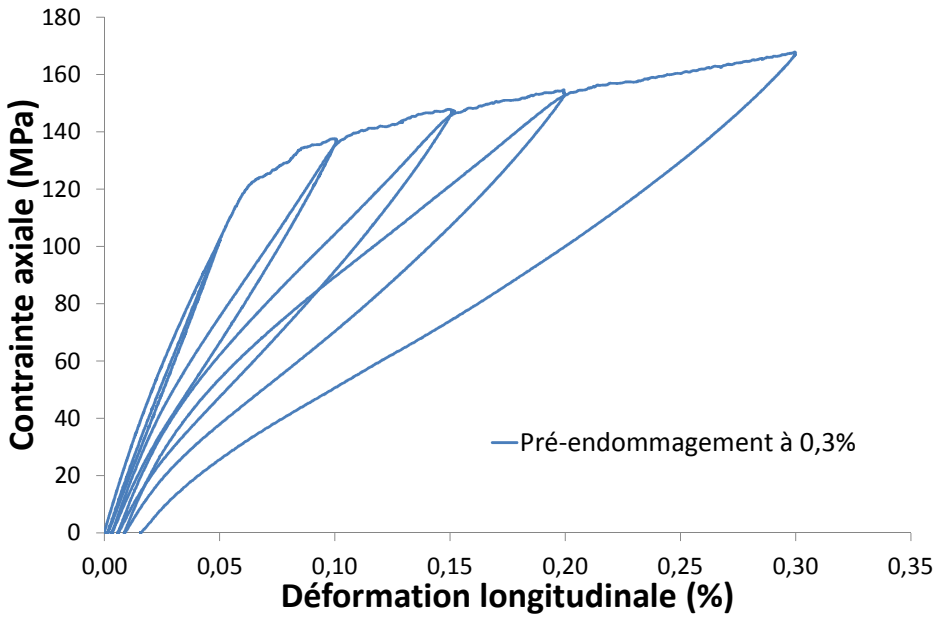


Figure 133 : Courbe contrainte/déformation d'un échantillon pré-endommagé à 0,3 %.

II.6. Conclusions

Des échantillons de SiC CVD monolithique approvisionnés pour cette étude et des composites de géométrie tubulaire fabriqués au CEA ont été présentés et caractérisés avant d'être soumis à l'environnement sodium liquide.

L'analyse XPS de la surface des deux types d'échantillons a fourni des résultats similaires avec une très faible présence d'oxydes en surface. Cela signifie que le SiC-CVD est représentatif de la matrice SiC présente en surface des composites.

Les composites SiC/SiC fabriqués pour cette étude ont été largement caractérisés mécaniquement. Ces caractérisations ont démontré une très bonne homogénéité des matériaux. Ils constituent ainsi des références fiables pour l'étude de l'influence de l'immersion des échantillons dans le sodium liquide (purifié ou contenant des quantités importantes d'oxygène (1000 ppm)) pendant 1000 et 2000 h à 550°C. La mise en évidence de la présence d'une fissuration préexistante au sein des composites, conséquente au procédé de fabrication retenu, constitue l'un des principaux résultats. Cette pré-fissuration serait à l'origine d'une déviation par rapport à la linéarité de la courbe contrainte – déformation en début d'essai (qui suit la zone d'élasticité linéaire extrêmement réduite). Il a aussi été démontré que la saturation de la fissuration matricielle n'est pas observée jusqu'à la rupture ultime des matériaux.

Afin d'étudier l'influence de l'exposition de l'interphase en pyrocarbone à l'environnement sodium liquide pendant les immersions, certains échantillons de composite ont été pré-endommagés à différents niveaux de chargement avant immersion.

Ainsi, des tronçons de tubes SiC-CVD et des échantillons de tubes composites intacts, et pré-endommagés (de longueur 65 – 70 mm), ont été exposés à un environnement sodium liquide pauvre et enrichi en oxygène dissous. Les échantillons immergés dans le sodium liquide se nommeront suivant le formalisme suivant :

$Na(p)_{1000h}$ SiC-CVD X : pour l'échantillon n° X de SiC-CVD immergé dans le sodium liquide purifié pendant 1000 h.

$Na(p)_{2000h}$-X : pour l'échantillon n°X de composite SiC/SiC intact (non pré-endommagé) immergé dans le sodium liquide purifié à 550°C pendant 2000 h.

$Na(p)_{2000h}$-$X_{0,1\%}$: pour l'échantillon n°X de composite SiC/SiC pré-endommagé à un niveau de 0,1 % de déformation et soumis au sodium liquide purifié pendant 2000 h.

$Na(O)_{2000h}$-X : pour l'échantillon n°X de composite SiC/SiC intact (non pré-endommagé) immergé dans le sodium liquide contenant 1000 ppm d'oxygène à 550°C pendant 2000 h.

III. Essais de compatibilité en milieu sodium liquide purifié et avec ajout de Na_2O

III.1. Introduction

Les conséquences des interactions entre les matériaux SiC CVD et les composites SiC/SiC, et le sodium liquide pur ou contenant d'importantes quantités d'oxygène (1000 ppm) à 550°C ont été étudiées. Dans le cas des composites SiC/SiC, des matériaux intacts et pré-endommagés ont été introduits afin d'évaluer l'effet des différents milieux sur l'interphase en pyrocarbone, et donc, sur le comportement mécanique des matériaux. La majeure partie des échantillons a été retirée après 2000 h d'immersion. Cependant, certains échantillons ont été retirés au bout de 1000 h afin d'étudier la cinétique d'interaction entre le sodium liquide et les matériaux céramiques et composites. Dans la première expérience, le sodium a été purifié de l'impureté oxygène. Dans la deuxième expérience, la pureté du sodium a été volontairement dégradée par ajout de Na_2O (impureté oxygène) permettant de représenter des conditions incidentelles, voire accidentelles, d'entrées d'air dans le caloporteur sodium. Cela permettra d'identifier au mieux les effets propres au sodium et de l'impureté oxygène sur les différents matériaux.

Dans un premier temps, les conditions expérimentales retenues pour chacune des expériences seront précisées avant de présenter le bilan de masse et les analyses chimiques de surface des matériaux après immersion. Par la suite, les résultats des caractérisations mécaniques réalisées sur les échantillons composites a posteriori de l'immersion (suivant la même procédure que celle retenue pour la caractérisation de référence) seront présentés. Enfin, les comportements mécaniques obtenus seront comparés et discutés aux comportements des échantillons de référence déterminés précédemment (§ II.5.3).

III.2. Conditions expérimentales

III.2.1. Echantillons

Quatre tronçons de tubes SiC-CVD d'environ 10 mm de longueur ont été découpés pour être introduits dans chacun des 2 autoclaves (§ III.2.2 et § III.2.3). De la même manière, 8 tubes de composites SiC/SiC intacts (non pré-endommagés) de longueur 65 – 70 mm ont été découpés à la scie diamantée avant immersion. Enfin, des tubes SiC/SiC pré-endommagés (à 0,05 %, 0,1 %, 0,15 %, 0,3 % et 0,5 % de déformation longitudinale) comme décrit précédemment (§ II.5.4) et découpés en tronçons de longueur 65 – 70 mm à la scie diamantée ont aussi été préparés. Deux tronçons pour chaque niveau de pré-endommagement ont été introduits dans chacun des autoclaves. Le Tableau 31 donne le nombre et le pré-endommagement des échantillons testés dans chacun des autoclaves.

	Pré-endommagement	Milieu Na(p)	Milieu Na(O)
1000h	SiC CVD	2	2
	0%	4	2
	0,1%	0	1
	0,5%	0	1
2000h	SiC CVD	2	2
	0%	6	6
	0,05%	2	2
	0,1%	2	3
	0,15%	2	2
	0,3%	2	2
	0,5%	2	3

Tableau 31 : Nombre et pré-endommagement des échantillons immergés dans le sodium liquide.

III.2.2. Description de l'expérience en autoclave sodium purifié (Na(p))

Cette expérience a été réalisée dans l'installation CORRONa^2 du CEA Saclay (Figure 134). Les échantillons sont suspendus dans un creuset en molybdène contenant environ 2 kg de sodium. Le molybdène a été choisi comme matériau de creuset du fait de sa très faible interaction avec le sodium. En premier lieu, le sodium a été chauffé à une température de 120°C afin de le liquéfier (T_{fusion} = 97,7°C) et d'écrémer les impuretés remontant à la surface. Après cette étape, un feuillard en zirconium (200 x 200 x 0,1 mm) a été placé dans le creuset pendant 8 jours à une température de 600°C pour éliminer l'oxygène résiduel contenu dans le sodium liquide. Ce métal a été choisi pour sa forte affinité avec l'oxygène et parce qu'il forme des oxydes adhérents qui sont facilement évacués du milieu.

Après cette étape de purification, le feuillard en zirconium est remplacé et les échantillons sont insérés. Ces derniers sont suspendus à un porte-échantillon via des fils de molybdène. Ce porte-échantillon est fixé en dessous d'un condenseur. L'ensemble est immergé dans le creuset et l'installation est fermée hermétiquement pour être chauffée. La rampe de montée et de descente en température a été fixée à 4°C/min. Le sodium est refroidi à 215°C pour effectuer le retrait des échantillons au bout de 1000 h de traitement car la volatilisation du sodium est trop importante à plus haute température. L'ensemble est alors à nouveau chauffé jusqu'à 550°C pour un deuxième

traitement thermique de 1000 h (durée totale de traitement de 2000 h). L'ensemble de ces étapes est résumé sur la Figure 135 et la disposition des échantillons est observée sur la Figure 136.

Les échantillons sont ensuite retirés de la boite à gant pour être nettoyés. Pour cela, les échantillons sont d'abord plongés dans une solution d'éthanol, qui réagit avec le sodium selon la réaction :

$$Na + CH_3CH_2OH = Na^+ + CH_3CH_2O^- + \frac{1}{2}H_2 \qquad (4.7)$$

Le second rinçage est effectué à l'eau et a pour but d'éliminer le sodium résiduel, de dissoudre les oxydes formés et de laver les échantillons des éthanolates formés. A posteriori, les tubes composites sont nettoyés sous ultrasons dans des solutions d'eau distillée et d'acétone jusqu'à ce que la masse de l'échantillon n'évolue plus. Dans notre étude, ultérieurement au lavage à l'éthanol, trois lavages à l'eau et trois lavages à l'acétone ont été réalisés.

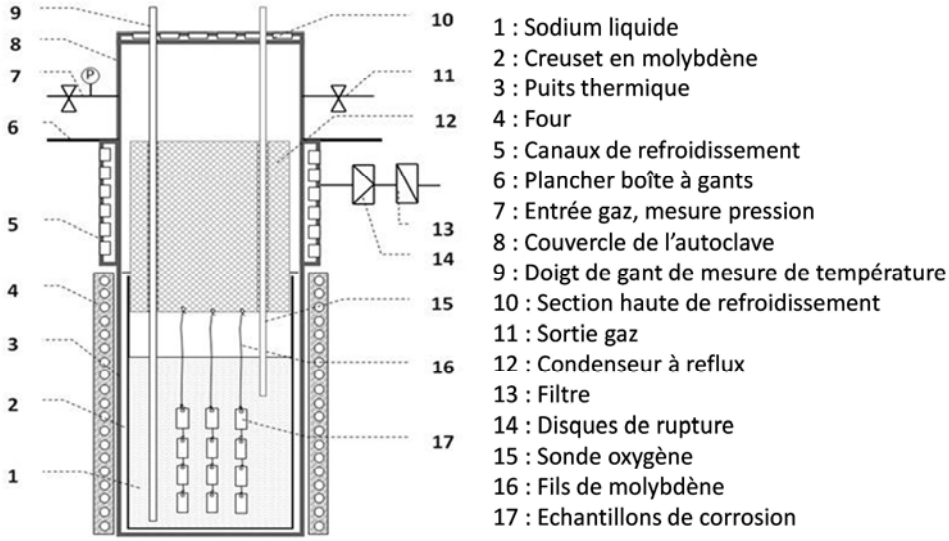


Figure 134 : Schéma de principe de l'installation CORONNa[2].

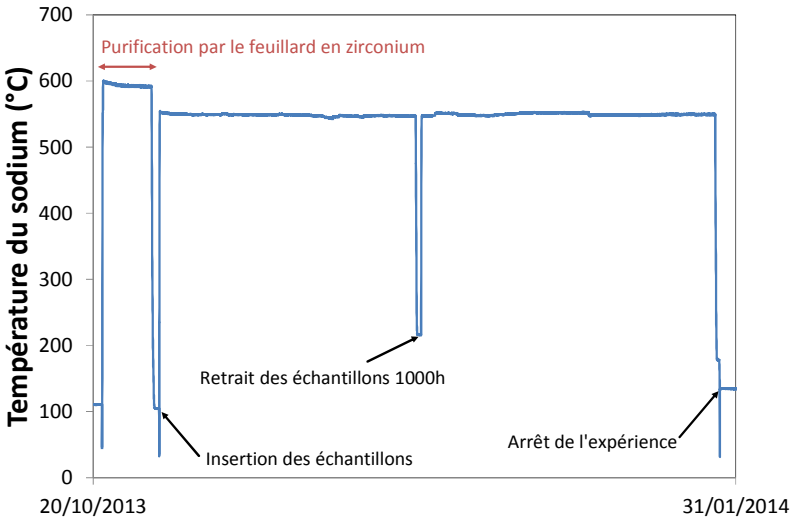


Figure 135 : Evolution de la température du sodium en fonction du temps.



Figure 136 : Echantillons après 2000h de traitement thermique dans le sodium liquide purifié (Na(p)).

III.2.3. Description de l'expérience en autoclave sodium avec ajout de Na_2O (Milieu Na(O))

Les conditions opératoires sont similaires à celles réalisées pour l'essai en milieu purifié et les mêmes étapes de purification sont effectuées (écrémage, retrait du feuillard en zirconium). Après ces étapes, une poudre contenant 85 % de Na_2O et 15 % de Na_2O_2 (Alfa Aesar®) est ajoutée afin d'atteindre une concentration d'environ 1000 ppm d'oxygène dans le sodium. Il faut néanmoins noter que ces éléments seront dissous à la température de l'essai (550°C) car la solubilité de l'oxygène est très limitée à la température de manipulation (110°C). Elle est de 1900 ppm à 550°C contre seulement 1 ppm à 110°C d'après la loi de Noden [**70**] :

$$\log(wppm\ O)_{max} = 6{,}2571 - \frac{2444{,}5}{T} \qquad (4.8)$$

Comme dans le premier essai en sodium purifié (Na(p)), un premier retrait d'échantillon s'effectue après 1000 h et l'ensemble est arrêté après 2000 h afin d'obtenir des données sur la cinétique d'interaction.

III.3. Caractérisations microstructurales

III.3.1. Bilan de masse

Après lavage et séchage en étuve, la variation de la masse des composites et du SiC CVD est mesurée pour chacune des expériences. Il n'est observé aucune variation de masse pour le SiC CVD après immersion Na(p), aussi bien à 1000 h qu'à 2000 h. Au contraire, après exposition dans Na(O), des pertes de masse de 0,57 % et de 0,69 % sont observées pour le SiC CVD après respectivement 1000 h et 2000 h d'immersion.

Les Figure 137 et Figure 138 présentent l'évolution de la masse pour les échantillons composites immergés respectivement dans les autoclaves Na(p) et Na(O). Une prise de masse est observée pour l'ensemble des échantillons de composite ayant été immergés quel que soit le milieu sodium

considéré ou la durée des expériences. Cela est la conséquence de la porosité des composites SiC/SiC qui ne permet pas un lavage total après immersion sodium. La mesure de la masse des échantillons intègre donc le sodium non éliminé des échantillons (§ III.3.3).

Suite à l'exposition dans Na(p), les échantillons ayant été pré-endommagés prennent en moyenne moins de masse que les échantillons intacts (Figure 137). La présence de fissures dans les échantillons pré-endommagés pourrait permettre un nettoyage plus aisé à cœur du matériau et donc expliquer ces légères différences. Malgré tout, l'incertitude de mesure ne permet pas de statuer définitivement sur l'influence du niveau de pré-endommagement sur la variation de la masse globale de l'échantillon. Pour les tubes intacts, les échantillons ayant été immergés pendant 1000 h possèdent une variation de masse moins marquée que ceux exposés pendant 2000 h.

Suite à l'exposition au sodium contenant de l'oxygène (Na(O)), il semblerait qu'une certaine augmentation de la prise de masse apparaisse lorsque les tubes sont pré-endommagés au-delà de 0,15 % de déformation longitudinale préalablement à l'immersion (Figure 138). Cependant, là encore, la large distribution statistique observée sur les tubes intacts ne permet pas de conclure définitivement sur l'influence du pré-endommagement.

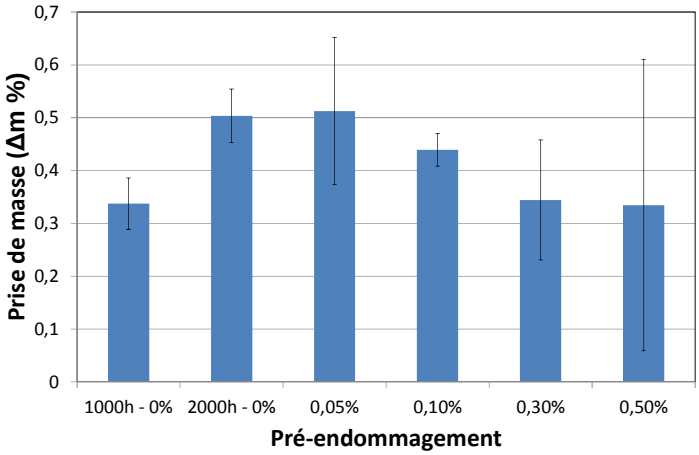


Figure 137 : Bilan de masse des composites SiC/SiC après immersion dans Na(p) en fonction du pré-endommagement.

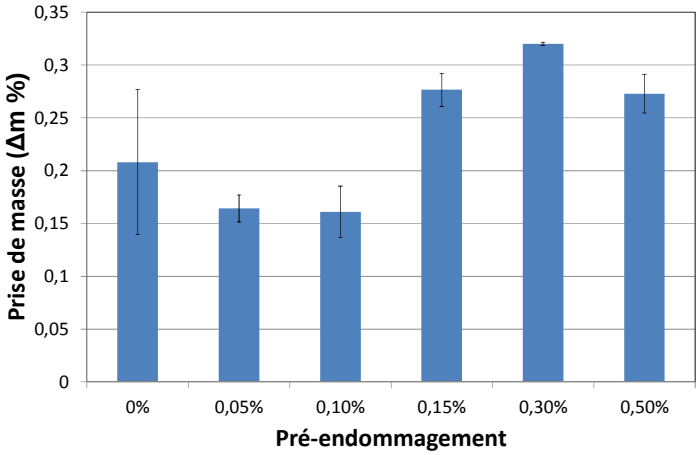


Figure 138 : Bilan de masse des composites SiC/SiC après 2000 h d'immersion dans Na(O) en fonction du pré-endommagement.

III.3.2. Analyses de surface du SiC CVD

Le SiC CVD a été analysé en surface par XPS après 2000 h d'immersion dans chacun des autoclaves et sa composition est comparée à celle de la référence. Les résultats de cette analyse sont présentés en Figure 139.

Les résultats de l'analyse avant (Figure 139.a) et après immersion dans Na(p) (Figure 139.b) sont semblables même si une diminution de la concentration des phases oxydes (SiO_2 et Si_xCO_y) en surface du SiC est observée après immersion dans Na(p). En particulier, la phase SiO_2 a pratiquement disparu. Les variations observées restent malgré tout faibles.

Après immersion dans Na(O) (Figure 139.c), la présence des phases oxydes est nettement plus marquée comparativement aux échantillons de référence (Figure 139.a). Il semblerait donc que l'exposition à l'environnement Na(O) produise une légère oxydation de la surface du SiC-CVD. Néanmoins, il convient de rappeler que l'XPS ne permet d'analyser que la surface extrême (une dizaine de nanomètres) et donc cette oxydation de surface reste relativement limitée.

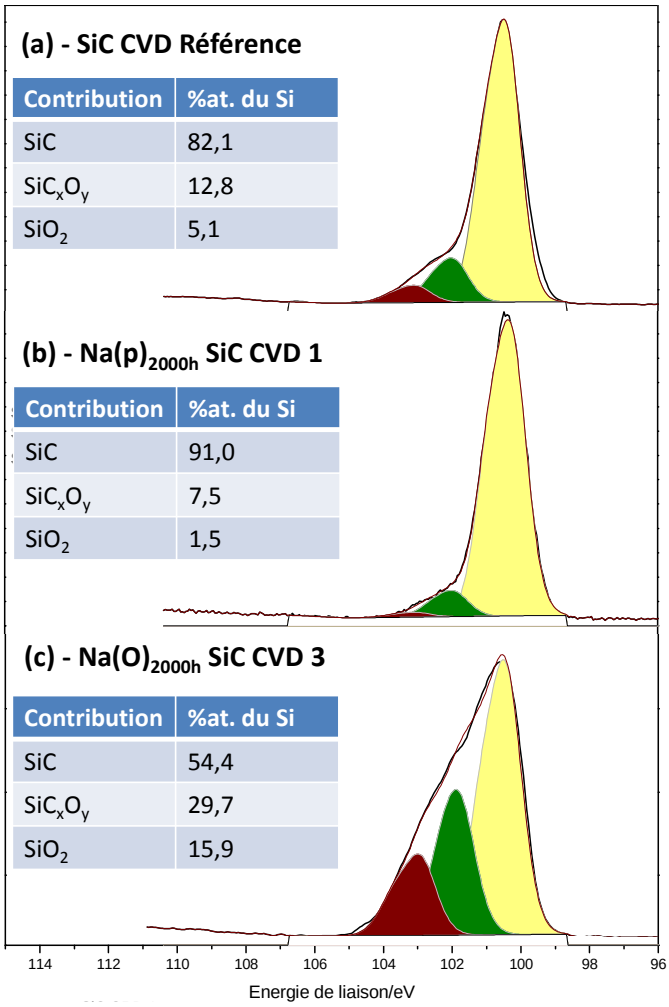


Figure 139 : Spectre XPS haute résolution du pic Si_{2p} de la surface du SiC CVD de référence (a), après 2000h dans Na(p) (b) et après 2000h dans Na(O) (c).

III.3.3. Analyses de surface des tubes composites

Après retrait des composites des deux essais, des composés apparaissent en surface des échantillons, même après de multiples opérations de lavage/séchage. L'analyse MEB couplée à l'EDX a été utilisée afin de statuer sur la composition de ces composés. L'imagerie (Figure 140) montre la formation d'éléments ayant une structure sous forme de lamelles en certains points de l'échantillon.

Ce ou ces composés de surface sont présents au niveau des fissures des matériaux pré-endommagés et en surface de tous les échantillons immergés dans le sodium liquide, purifié ou contenant de l'oxygène. La cartographie EDX (Figure 141) révèle que ces composés présentent un fort appauvrissement en silicium et un fort enrichissement en oxygène et en sodium. Malheureusement, l'EDX ne permet pas d'effectuer un dosage quantitatif de ces éléments. Ces composés de surface sont constitués de composés sodés de type carbonates (Na_2CO_3), hydroxydes (NaOH) et/ou oxydes (Na_2O). Ils se forment probablement au cours de l'étape de lavage ou bien suite à l'exposition à l'oxygène, l'eau ou le CO_2 de l'air.

La présence de ces oxydes rend l'analyse XPS difficile et peu fiable. C'est pourquoi les résultats ne sont pas présentés ici.

Enfin, des résidus noirs ont été retrouvés dans les solutions de lavage des échantillons. Ces derniers ont été récupérés par filtration et observés au MEB (Figure 142). La micrographie montre bien qu'ils sont constitués de débris de matrice et de fibres de SiC. Ce phénomène peut être attribué à l'étape de rodage qui fragilise légèrement la surface du matériau. La formation d'oxydes de sodium lors de l'étape de lavage combinée au traitement thermique à 550°C entraîne des contraintes sur les éléments (matrice et fibre) de surface, dont certains se détachent.

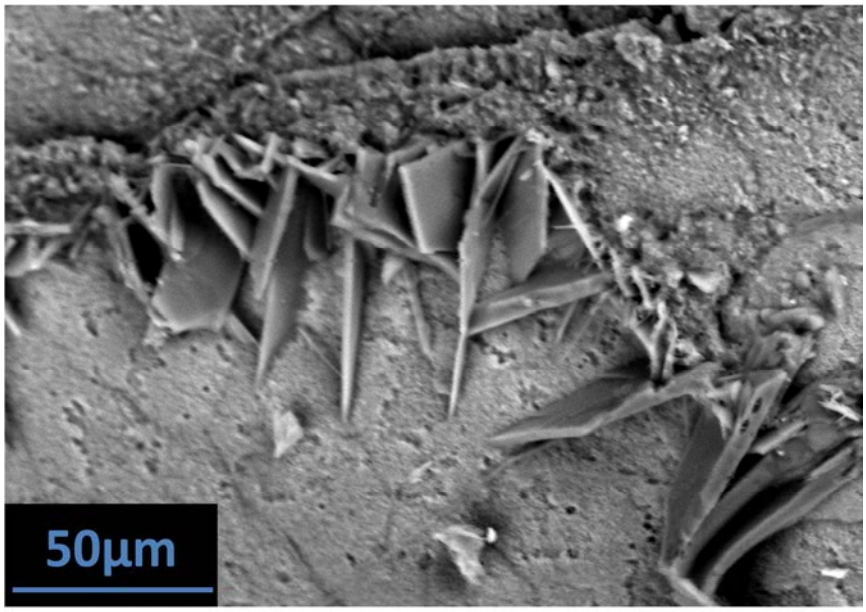


Figure 140 : Structure des composés en surface du composite SiC/SiC.

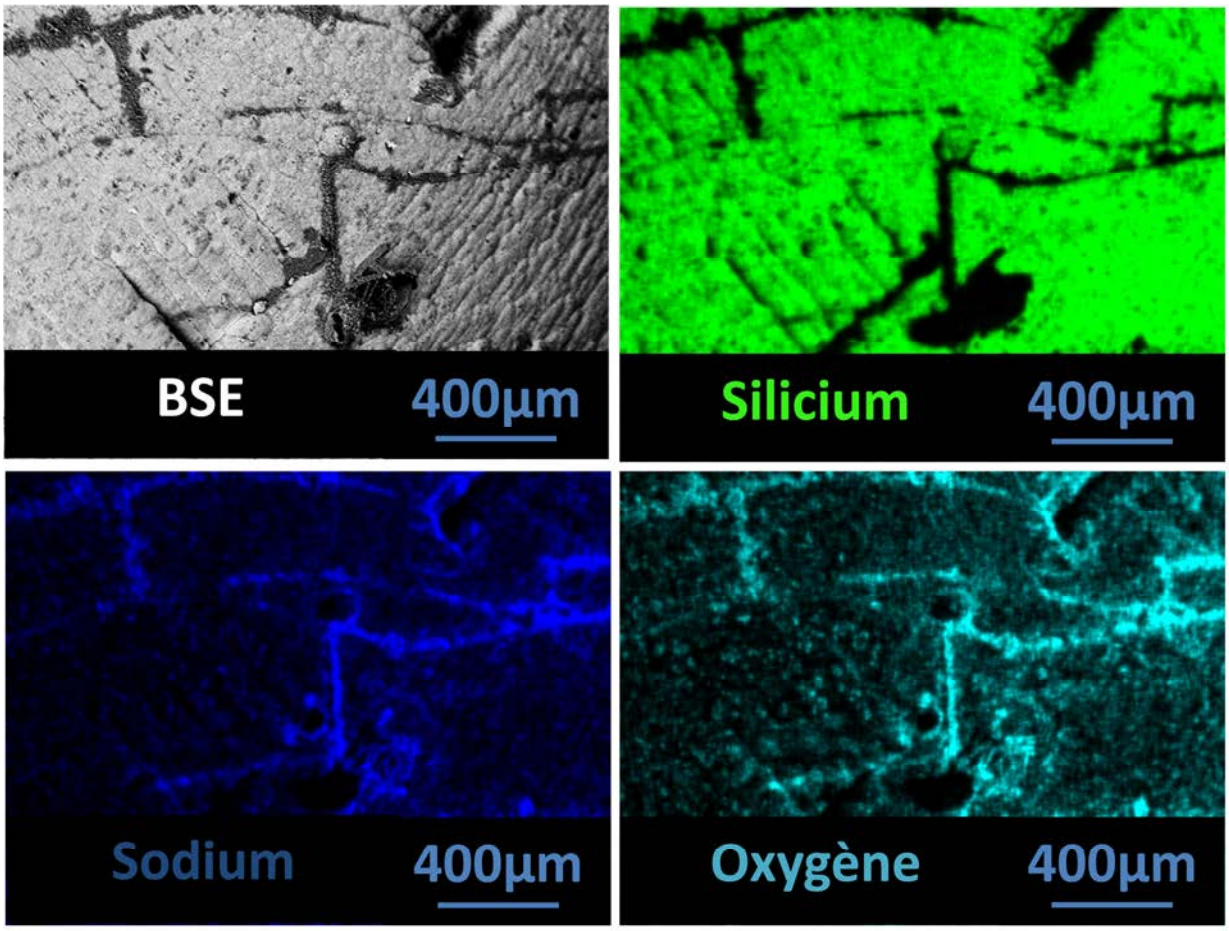


Figure 141 : Imagerie de la surface des composite SiC/SiC (BSE) et cartographies EDX du silicium, sodium et de l'oxygène.

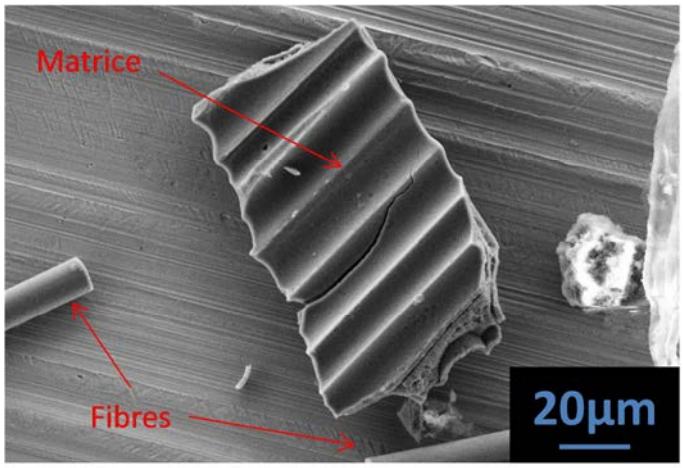


Figure 142 : Résidus contenus dans la solution de lavage observés au MEB.

III.3.4. Observation MET

Une observation par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur deux échantillons après immersion dans le sodium contenant 1000 ppm d'oxygène : intact ($Na(O)_{1000h}$-1) et pré-endommagés à 0,5% ($Na(O)_{1000h}$-$1_{0,5\%}$). Ces échantillons ont été observés après sollicitation mécanique jusqu'à rupture du tube composite. Une analyse par EDX des différents constituants

(fibre, matrice, interphase) ne permet de pas de statuer sur la présence de sodium résiduel dans le matériau car la limite de détection se situe à 1 %.

L'observation de la morphologie de la zone de réaction ne montre ni de modification des structures cristallines de la fibre et de la matrice après immersion (Figure 143.a), ni de l'allure de l'interphase en pyrocarbone (Figure 143.b). La distance interplannaire entre les plans de graphène (d_{002}) a été évaluée à partir des micrographies de l'interphase et présente une valeur semblable à celle déterminée pour les échantillons de référence. Le sodium semble donc ne pas pénétrer entre les plans de graphène et ne modifie donc pas la structure du pyrocarbone.

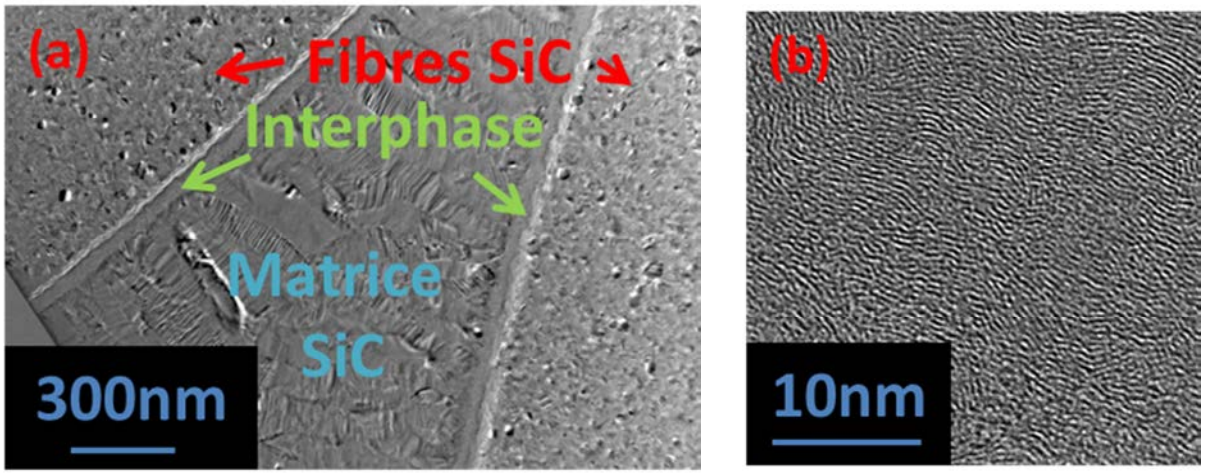


Figure 143 : Images MET de l'interface fibre-matrice (a) et de l'interphase en pyrocarbone (b) d'un échantillon immergé 1000 h dans le sodium liquide Na(O) ($Na(O)_{1000h}$-1).

III.3.5. Discussion

L'absence de variation de la masse des échantillons de SiC-CVD après immersion dans Na(p) indique l'absence de dégradation de la surface. Ce résultat confirme les observations de Kano après 1000 h à 550°C dans le $Na_{(l)}$ contenant 1 ppm d'oxygène [**72**]. Cela est corroboré par l'analyse XPS qui ne montre pas une évolution importante de la composition de la proche surface. Cette analyse semble tout de même démontrer que cette expérience a conduit à une légère diminution de la quantité (déjà faible) de phase oxydes SiO_2, et dans une moindre mesure de Si_xCO_y, présentes en surface. On pourrait ainsi lier cette forte diminution de la concentration en phases oxydes de la surface à la capacité de dissolution ou de réduction de ces composés par le sodium liquide dans les conditions de l'expérience.

Au contraire, la légère perte de masse des échantillons exposés pendant 1000 h (0,57 %) et 2000 h (0,69 %) dans Na(O) semble indiquer une légère dégradation du SiC-CVD. Malheureusement, le faible nombre de points expérimentaux (deux durées) et d'échantillons (deux pour chaque durée) ne permet pas d'établir une cinétique d'interaction. L'analyse XPS (Figure 139) indique une nette augmentation de la fraction de composés oxydes en surface qui reste cependant majoritairement composée de la phase SiC. De plus, la perte de masse observée n'est pas compatible avec une augmentation de la fraction de phases oxydes en surface (qui conduirait à une prise de masse) excepté si deux phénomènes antagonistes coexistent dans ces conditions expérimentales. Il est ainsi raisonnable d'avancer l'hypothèse que la présence d'oxygène dissous dans le sodium favorise l'oxydation de la surface du SiC alors que le sodium permet la dissolution de ces phases oxydes

formées (comme observé après l'expérience dans Na(p)). Pour une phase SiC soumise à un environnement sodium liquide riche en oxygène (Na(O)) à 550°C, il y aurait donc formation de phases oxydes (oxydation du SiC) et dissolution de ces dernières en parallèle. Le comportement global observé serait alors une récession directe du SiC dans un milieu sodium riche en oxygène. D'après les pertes de masse observées sur les échantillons, il est possible d'estimer la diminution d'épaisseur correspondante de SiC en surface à 500 nm (en interne et en externe) en considérant que cette récession est homogène en surface interne et externe. D'après ces calculs, la cinétique de dissolution, si elle était confirmée, serait extrêmement faible dans ce type d'environnement exceptionnel pour un réacteur SFR (situation « fortement » accidentelle).

L'analyse du bilan de masse des composites ne permet pas de confirmer cette conclusion. En effet, pendant les expériences, le sodium pénètre largement au sein des porosités des matériaux. Lors des étapes de nettoyage, celui-ci est transformé en composés sodés au sein des porosités qui ne peuvent pas être complètement nettoyées (§ III.3.3 et §III.6.2). Aussi, il semble que pendant ces étapes de nettoyage, des morceaux de fibre et de matrice se détachent de la surface (Figure 142). Cela est sans doute la conséquence de la formation de composés sodés dans les porosités et fissures (pour les matériaux pré-endommagés) qui peut mettre en contrainte localement le matériau et donc provoquer des détachements de particules. Malgré cette dégradation observée, la variation de masse reste largement positive et s'explique par l'impossibilité de nettoyer intégralement les échantillons des composés sodés. Il n'est donc pas possible d'interpréter rigoureusement le bilan de masse pour les matériaux composites.

Les analyses MET réalisées confirment que les expériences d'immersion n'ont pas eu de conséquences détectables sur les phases constituantes des composites. Les microstructures des fibres, de la matrice, et surtout de l'interphase pyrocarbone, ne sont pas affectées. La distance interplannaire entre les plans de graphène du pyrocarbone (d_{002}) n'a pas été modifiée suite à l'exposition au sodium. La pénétration du sodium entre ces plans est donc très limitée, voire nulle. Ce résultat important permet d'anticiper un comportement mécanique faiblement altéré pour les conditions d'immersion étudiées.

III.4. Caractérisations mécaniques après immersion en sodium purifié

III.4.1. Caractérisation mécanique par nano-indentation du SiC-CVD

La nano-indentation a été utilisée pour étudier l'influence de l'immersion dans Na(p) sur la dureté (Figure 144.a) et le module réduit (Figure 144.b) du SiC CVD. La dureté est en moyenne de 38 GPa et le module réduit de 332 GPa. Ces valeurs sont très proches des valeurs déterminées pour les matériaux de référence (respectivement 37 et 314 GPa). En considérant ces résultats et les larges distributions statistiques mises en jeu, il peut être conclu que l'expérience en milieu sodium liquide purifié n'a pas modifié de manière significative la dureté et le module d'Young du SiC CVD.

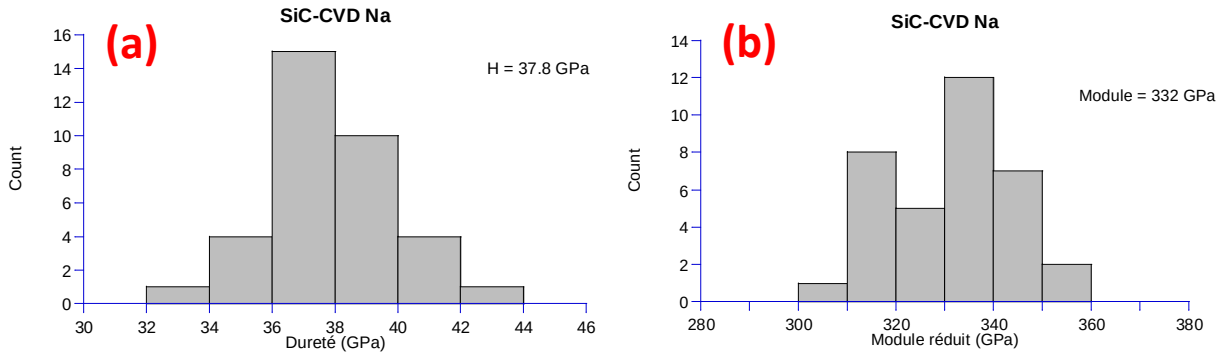


Figure 144 : (a) Dureté et (b) module réduit mesurés par nano-indentation sur le SiC CVD immergé 2000 h dans le sodium liquide.

III.4.2. Comportement mécanique des composites

III.4.2.1. Comportement global

La Figure 145 présente les enveloppes des courbes contrainte/déformation obtenues lors des essais de traction cyclée réalisés sur les échantillons intacts (non pré-endommagés) après immersion. Un essai représentatif du matériau sans exposition au sodium est également reporté à titre de comparaison (REF 7). Le Tableau 32 regroupe quant à lui les principales caractéristiques mécaniques extraites de ces essais.

Il apparait globalement une amélioration des caractéristiques mécaniques en traction des tubes composites SiC/SiC après immersion même si les comportements mécaniques sont plus dispersés que ceux obtenus pour les échantillons de référence (Figure 121). En effet, les déformations et contraintes à rupture moyennes sont plus importantes après immersion dans Na(p), même si le comportement et les caractéristiques à rupture de l'échantillon $Na(p)_{1000h}$-1 sont semblables à ceux des échantillons de référence. La contrainte à rupture moyenne obtenue après immersion dans Na(p) est de 349 MPa soit 25 % supérieure à la valeur obtenue pour les échantillons de référence (279 MPa).

La différence notable de comportement observée après immersion démarre aux faibles déformations (Figure 146). En effet, le domaine élastique linéaire est bien plus étendu après immersion dans Na(p) (ε_l = 0,041 % et σ_R = 123 MPa après 2000 h) que pour les échantillons de référence (ε_l = 0,012 % et σ_R = 34 MPa). Globalement, le domaine d'élasticité linéaire obtenu après immersion prend fin au moment de l'apparition de la première fissure détectée par émission acoustique, au contraire des échantillons de référence pour lesquels ce domaine prenait fin, de manière prématurée, bien avant l'apparition de la première fissure. Le module d'Young augmente aussi légèrement après immersion pendant 2000 h (308 GPa contre 280 GPa).

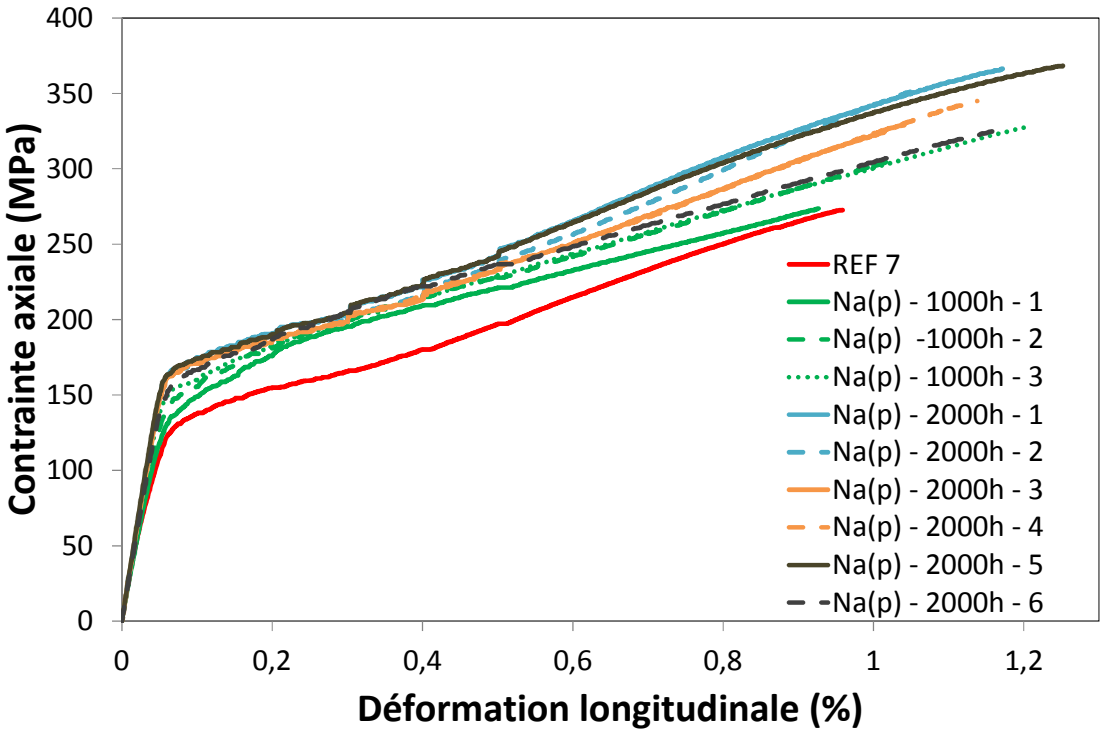


Figure 145 : Enveloppes des courbes de contrainte/déformation obtenues après 1000 h et 2000 h d'immersion dans Na(p).

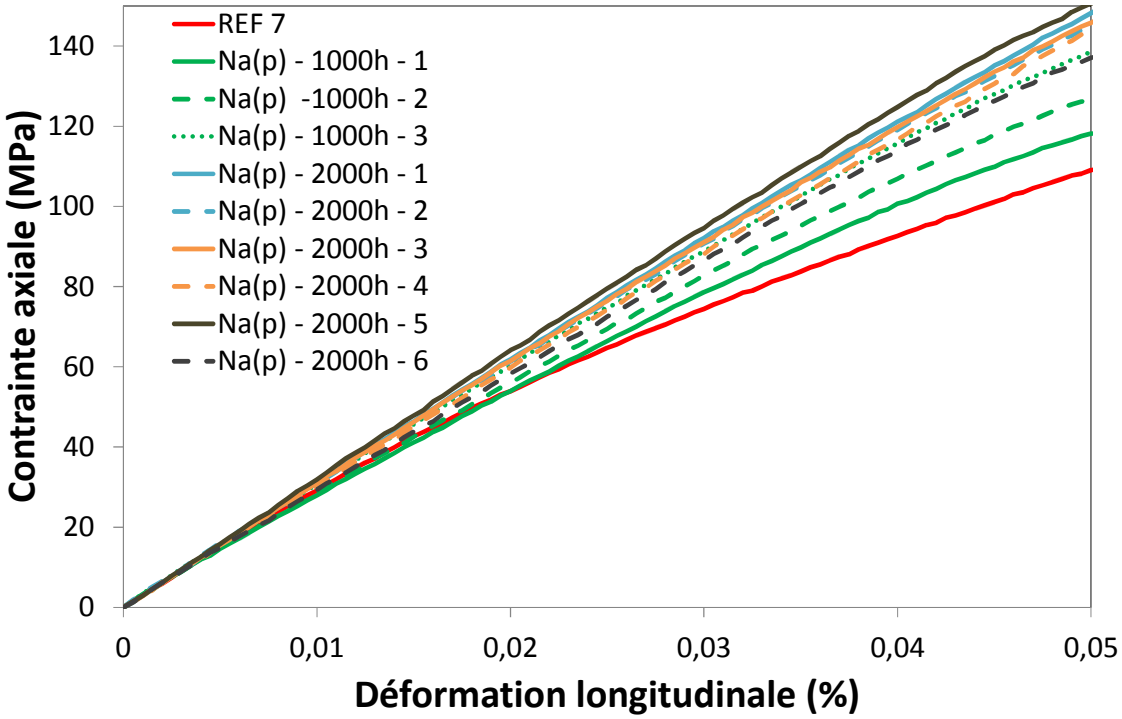


Figure 146 : Grossissement des enveloppes des courbes de contrainte/déformation après 1000 h et 2000 h d'immersion dans Na(p) aux faibles déformations (< 0,05 %).

Echantillon	ε_R (%)	σ_R(MPa)	E_0 (GPa)	Déviation par rapport à la linéarité		Début de l'émission acoustique	
				$\varepsilon_{l,max}$ (%)	$\sigma_{l,max}$ (MPa)	$\varepsilon_{EA,max}$ (%)	σ_{EAmax} (MPa)
REF (Moyenne)	**1,010**	**279**	**281**	**0,0125**	**34**	**0,0532**	**112**
REF (Ecart-type)	**0,045**	**12**	**9**	**0,0018**	**4**	**0,0047**	**5**
$Na(p)_{1000h}$-1	0,927	274	289	0,0265	70	0,044	108
$Na(p)_{1000h}$-2	1,032	307	289	0,0333	91	0,0438	115
$Na(p)_{1000h}$-3	1,200	328	308	0,0304	90	0,0423	121
Moyenne (1000 h)	**1,053**	**303**	**296**	**0,0301**	**84**	**0,0433**	**115**
Ecart-type (1000 h)	**0,138**	**27**	**11**	**0,0034**	**12**	**0,0009**	**7**
$Na(p)_{2000h}$-1	1,175	366	311	0,0432	130	0,0490	146
$Na(p)_{2000h}$-2	1,085	358	310	0,0432	128	0,0501	145
$Na(p)_{2000h}$-3	1,041	329	310	0,0388	116	0,0460	136
$Na(p)_{2000h}$-4	1,142	345	299	0,0442	129	0,0477	131
$Na(p)_{2000h}$-5	1,252	368	322	0,0386	121	0,0446	138
$Na(p)_{2000h}$-6	1,174	326	295	0,0387	111	0,0408	116
Moyenne (2000 h)	**1,145**	**349**	**308**	**0,0411**	**123**	**0,0464**	**135**
Ecart-type (2000 h)	**0,074**	**18**	**10**	**0,0027**	**8**	**0,0034**	**11**

Tableau 32 : Caractéristiques des échantillons immergés dans Na(p) comparées à celles des échantillons de référence.

Le faciès de rupture de l'échantillon ($Na(p)_{2000h}$-1) a été observé au MEB (Figure 147). Il apparait comme pour l'échantillon de référence une longueur de décohésion qui semble plus faible au niveau de la couche interne d'enroulement filamentaire qu'au niveau de la couche externe (tresse 2D). L'influence de l'environnement Na(p) ne semble donc pas modifier la force de couplage Fibre/Matrice (F/M) présente au sein des composites SiC/SiC étudiés.

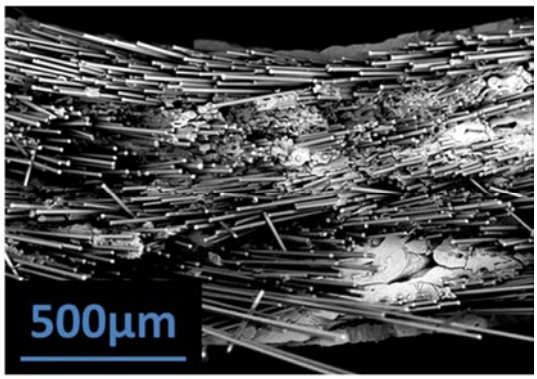


Figure 147 : Faciès de rupture d'un tube intact immergé 2000 h dans le sodium purifié ($Na(p)_{2000h}$-1).

III.4.2.2. Analyse des cycles

L'allure des cycles de chargement/déchargement avant et après exposition au sodium purifié diffère (Figure 148). Les échantillons de référence présentent une rigidification en fin de déchargement (caractéristique de l'entrave à la refermeture des fissures), qui n'apparait pas après immersion dans Na(p) où un comportement linéaire est observé (sauf aux contraintes les plus importantes). De plus, lors du rechargement, contrairement aux matériaux de référence, la contrainte à la déformation maximale du matériau (correspondant à la déformation avant déchargement) est supérieure à celle atteinte lors du précédent cycle de chargement.

L'évolution de l'émission acoustique (Figure 148) suit une tendance similaire à celle observée pour les échantillons de référence. En effet, il y a absence de saturation de la fissuration matricielle nette en fin d'essai. La différence majeure concerne l'absence de signaux d'émission acoustique au cours des cycles contrairement à ce qui avait été observé pour les matériaux de référence. Il ne semble donc pas y avoir de dommages supplémentaires créés pendant le cyclage des matériaux immergés dans Na(p).

L'évolution du module réduit en fonction de la contrainte après exposition au sodium purifié est tracée en Figure 149.a. Cette représentation met en évidence le phénomène de déviation par rapport à la linéarité à des niveaux de contrainte bien plus importants après immersion dans Na(p). La décroissance du module réduit avec la charge croissante est très nettement retardée après immersion. Il semble tendre vers la même valeur asymptotique mais pour des niveaux de chargement bien plus importants. La plus forte décroissance du module réduit se produit pour une gamme de contrainte plus importante (entre 150 et 200 MPa) que celle observée pour les échantillons de référence (entre 100 et 150 MPa). Il semblerait ainsi que la charge supportée par la matrice soit plus importante après immersion sodium purifié pour un niveau de chargement global identique.

Bien que la forme des cycles varie fortement avant et après immersion, l'observation de la largeur des cycles à mi-hauteur ne fait pas apparaître de différences notables (Figure 149.b). L'aire des cycles est quant à elle plus importante après immersion ce qui montre que l'énergie dissipée est plus importante après Na(p) pour un même niveau de déformation du matériau (Figure 149.c).

La différence majeure observée est visible au niveau des déformations résiduelles obtenues à la fin du déchargement (Figure 149.d) des cycles. En effet, alors qu'elles sont toujours inférieures à 0,05 % (quel que soit le niveau d'endommagement vu par le matériau) pour les échantillons de référence, elles atteignent jusqu'à 0,2 % après exposition au sodium. Elles présentent également une évolution quasi-linéaire avec le niveau de déformation longitudinale maximal appliqué avant déchargement.

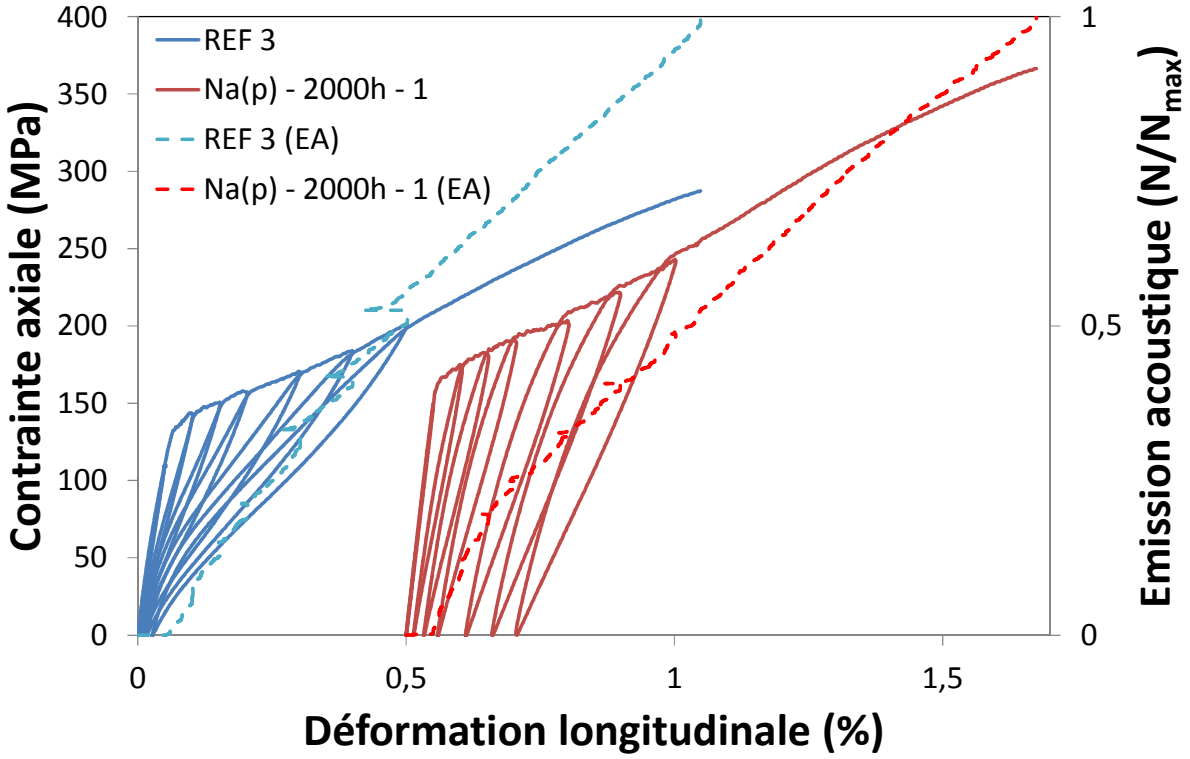


Figure 148 : Essais de traction cyclée d'un échantillon de référence (REF 3) et après 2000 h d'immersion dans le sodium liquide purifié (Na(p)$_{2000h}$-1).

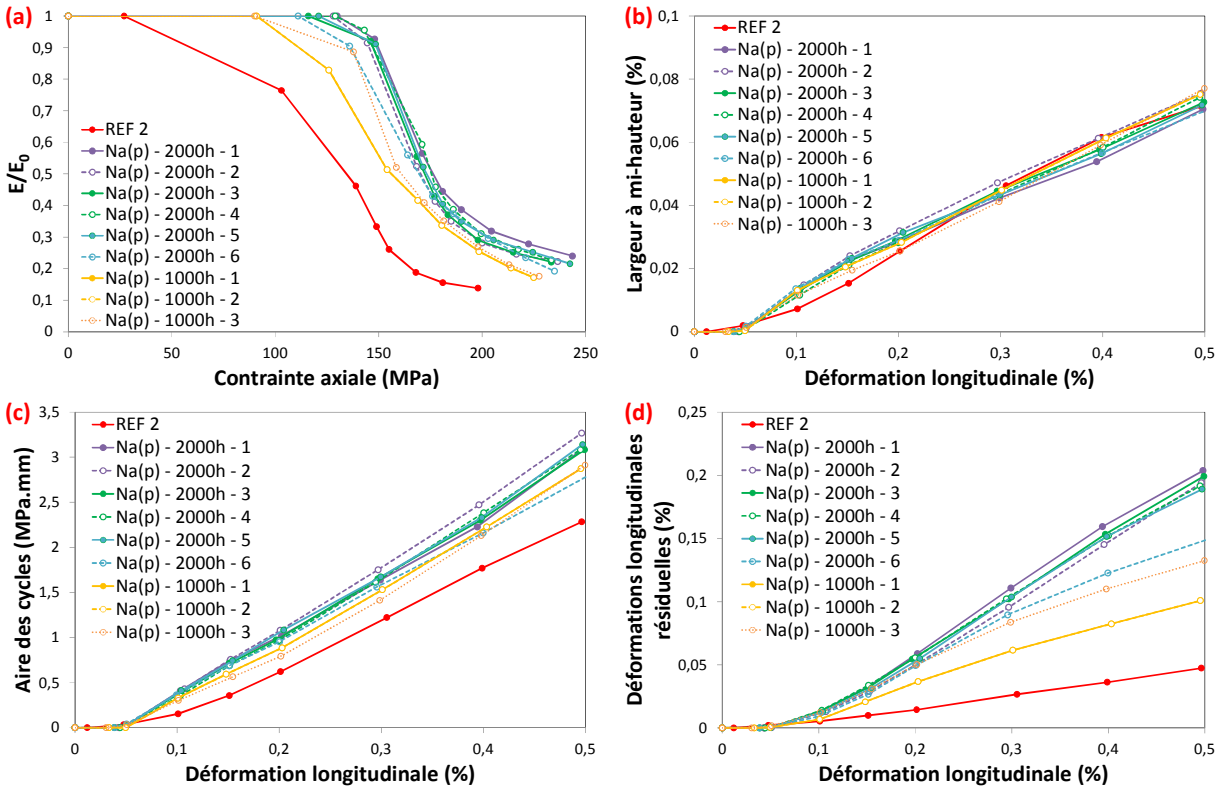


Figure 149 : (a) Module réduit, (b) largeur à mi-hauteur, (c) aire des cycles et (d) déformations résiduelles après immersion dans le sodium liquide purifié.

Le pas de fissuration à rupture a été mesuré en surface et à cœur sur les échantillons exposés au sodium et testés mécaniquement jusqu'à rupture. Ces mesures ont permis la détermination des densités de fissures à rupture et ont été comparées à celles obtenues sur les échantillons de référence (Figure 150).

Les échantillons immergés dans Na(p) pendant 1000 h montrent une densité de fissures semblable à celle observée pour les échantillons de référence (Figure 150.a). Les échantillons exposés 2000 h montrent un comportement différent entre la face interne et la face externe des tubes. En face externe, le pas de fissuration ne varie pas ou peu en fonction de la contrainte à rupture du composite. Par contre, en face interne, il est observé que la densité de fissure augmente avec la contrainte maximale à rupture. Ce résultat tend à montrer que l'observation du pas de fissuration en surface lors de l'essai mécanique peut ne pas être représentative de la fissuration réelle du matériau comme cela avait déjà été observé pour les matériaux de référence (§ II.5.3.2).

L'observation de la densité de fissures à cœur (Figure 150.b) montre des résultats similaires. La densité de fissure des échantillons exposés 1000 h dans Na(p) ne varie pas de manière notable par rapport aux échantillons de référence même si elle est très légèrement supérieure en moyenne. Par contre, les échantillons exposés 2000 h dans Na(p) présentent une densité de fissures nettement plus importante que les matériaux de référence indiquant un niveau de fissuration matricielle plus avancé.

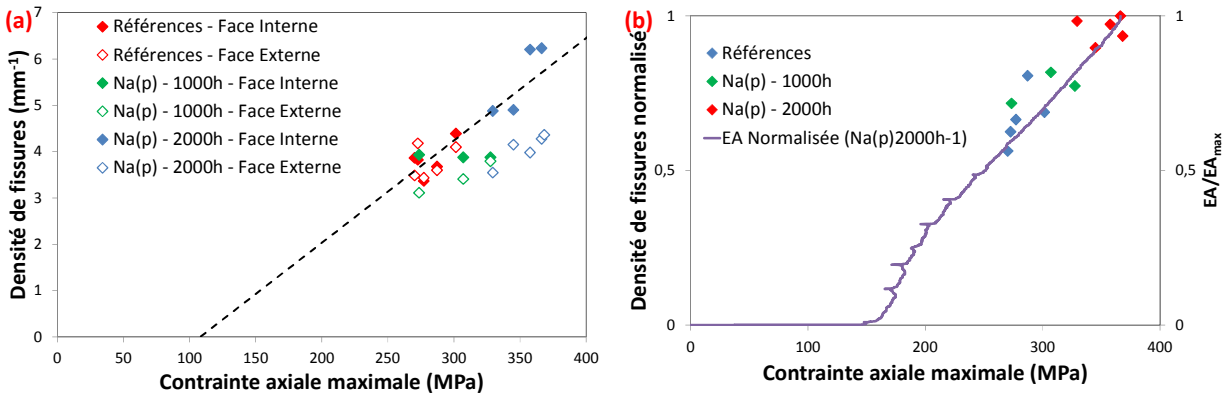


Figure 150 : Densité de fissures en surface (a) ; densité de fissures à cœur et EA normalisée (b) en fonction de la contrainte axiale à rupture des composites SiC/SiC.

L'ensemble des échantillons ayant été pré-endommagés et immergés pendant 2000 h dans le sodium liquide purifié ont été testés en complément. La Figure 151 rassemble les courbes contrainte/déformation des pré-endommagements effectués (en traits pleins) avant immersion et les essais mécaniques réalisés après immersion dans Na(p) sur les mêmes échantillons (en traits pointillés). La déformation initiale des tubes après immersion a été corrigée de la déformation résiduelle mesurée après le déchargement du dernier cycle de pré-endommagement avant immersion. Les courbes de comportement mécanique des échantillons ayant été pré-endommagés à 0,1 %, 0,15 %, 0,3 % et 0,5 % sont très homogènes et reprennent exactement la suite des comportements obtenus lors du pré-endommagement. De plus, aucune dégradation des caractéristiques à rupture n'est observée par rapport aux échantillons de référence (Tableau 33). Ceci démontre l'absence totale d'influence du milieu Na(p) sur le comportement global de ces matériaux pré-endommagés.

Cette observation n'est pas valable pour le tube pré-endommagé à 0,05 % pour lequel le comportement est similaire à celui observé sur les tubes intacts après immersion (Figure 151). En effet, la déformation et la contrainte à rupture sont similaires à celles observées sur les échantillons intacts après immersion (respectivement 1,174 % et 353 MPa pour $Na(p)_{2000h}$-$1_{0,05\%}$ ainsi que 1,089 % et 322 MPa pour $Na(p)_{2000h}$-$2_{0,05\%}$). Cela peut s'expliquer par le fait que le pré-endommagement à 0,05 % réalisé avant immersion était caractérisé par l'absence d'émission acoustique, donc les échantillons n'avaient pas été endommagés (pas de création de fissuration matricielle). Les différences obtenues pour les deux échantillons pré-endommagés à 0,05 % montrent la dispersion du comportement mécanique observé après immersion dans Na(p).

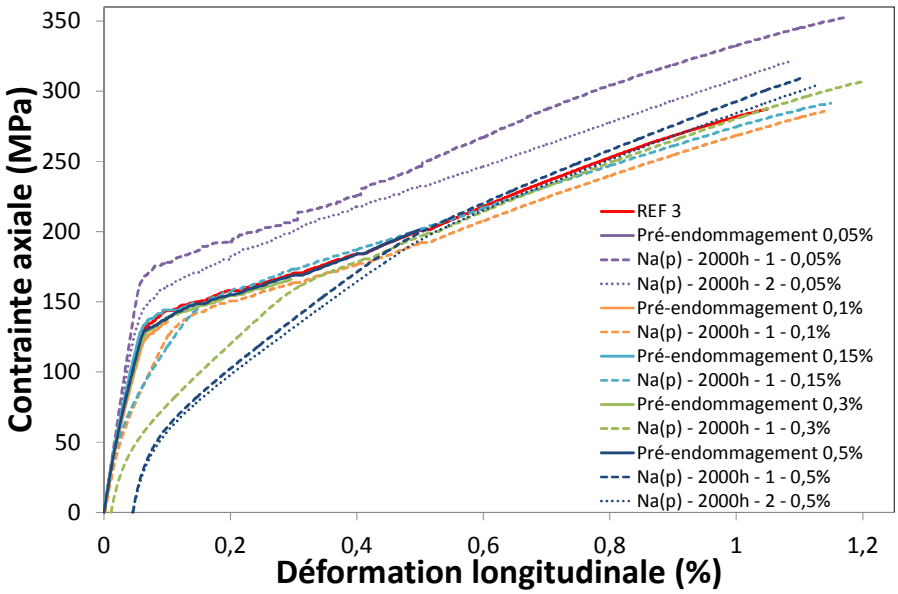


Figure 151 : Enveloppes des courbes contrainte/déformation des échantillons pré-endommagés avant et après immersion pour 2000 h dans le sodium liquide purifié.

Echantillons	Contrainte maximale au pré-endommagement (MPa)	Déformation à rupture (%)	Contrainte à rupture (MPa)
REF (Moyenne)	--	**1,010**	**279**
REF (Ecart-type)	--	**0,045**	**12**
$Na(p)_{2000h}$-$1_{0,05\%}$	110	1,174	353
$Na(p)_{2000h}$-$2_{0,05\%}$	110	1,089	322
$Na(p)_{2000h}$-$1_{0,1\%}$	136	1,141	286
$Na(p)_{2000h}$-$1_{0,15\%}$	149	1,149	291
$Na(p)_{2000h}$-$1_{0,3\%}$	166	1,200	307
$Na(p)_{2000h}$-$1_{0,5\%}$	201	1,106	310
$Na(p)_{2000h}$-$2_{0,5\%}$	201	1,128	304

Tableau 33 : Caractéristiques à rupture des échantillons pré-endommagés avant immersion dans Na(p) comparées à celles des échantillons de référence.

III.5. Caractérisations mécaniques des composites après immersion en sodium riche en oxygène

III.5.1. Comportement global

Le comportement mécanique des tubes intacts après immersion dans le sodium liquide contenant de l'oxygène (Na(O)) fait apparaitre globalement une amélioration des propriétés mécaniques (déformations et contraintes à rupture plus importantes) (Figure 152). Contrairement à l'essai en milieu sodium purifié, les échantillons ayant uniquement subi 1000 h de traitement possèdent un des meilleurs comportements à rupture ($\varepsilon_{R,1000h} = 1{,}021\ \%$; $\sigma_{R,1000h} = 328\ MPa$) des échantillons testés.

Il s'agit là de la seule différence notable par rapport aux résultats obtenus après immersion en sodium purifié. En effet, une distribution large des propriétés mécaniques est encore observée. Un des échantillons ($Na(O)_{2000h}$-4) possède ainsi après immersion un comportement très proche de celui des échantillons de référence. Le module d'Young ne varie que faiblement après cette immersion (Tableau 34) et le niveau de contrainte auquel apparait la fissuration matricielle n'est pas modifié. A nouveau, la déviation par rapport à la linéarité de la courbe contrainte/déformation est observée à une déformation et une contrainte supérieures à celles observées pour les échantillons de référence.

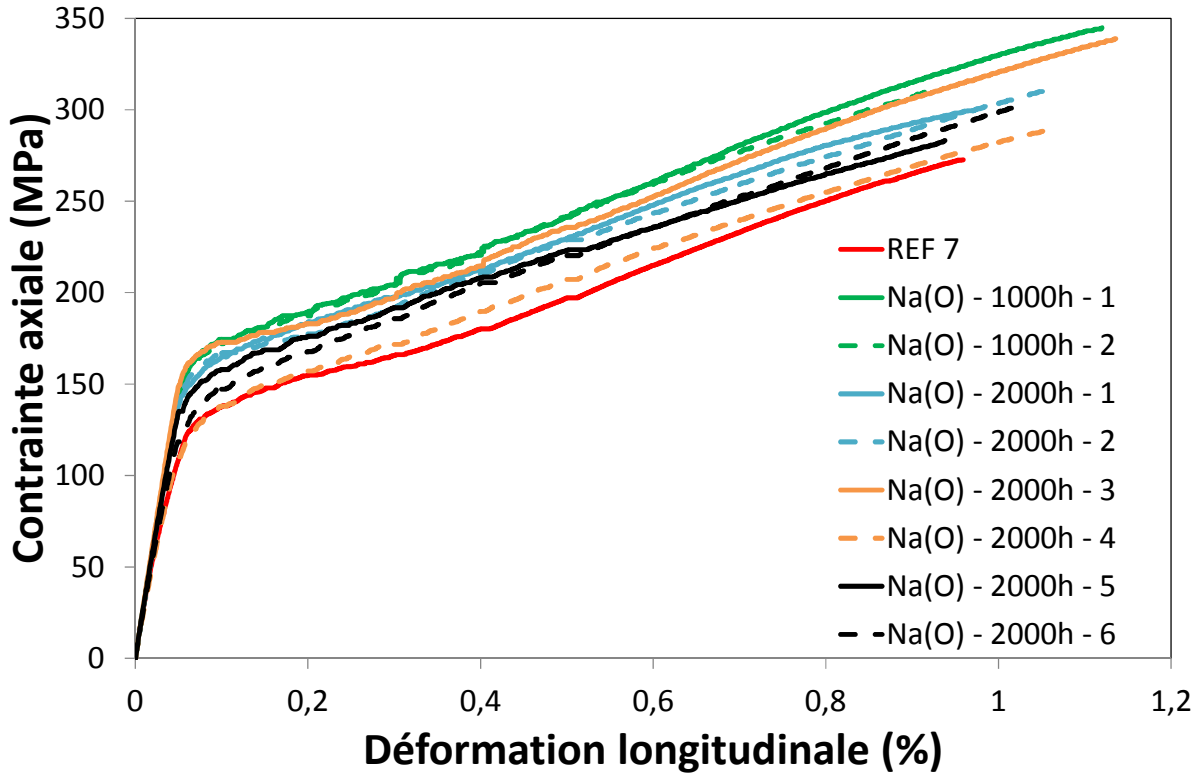


Figure 152 : Enveloppes des courbes contrainte-déformation après immersion dans Na (O).

				Déviation par rapport à la linéarité		Début de l'émission acoustique	
Echantillon	ε_R (%)	σ_R (MPa)	E_0 (GPa)	$\varepsilon_{l,max}$ (%)	$\sigma_{l,max}$ (MPa)	$\varepsilon_{EA,max}$ (%)	σ_{EAmax} (MPa)
Sans Na (moyenne)	**1,010**	**279**	**280**	**0,0125**	**34**	**0,0532**	**112**
$Na(O)_{1000h}$-1	1,120	345	297	0,0359	106	0,0423	123
$Na(O)_{1000h}$-2	0,922	311	283	0,0354	99	0,0368	103
Moyenne (1000 h)	**1,021**	**328**	**290**	**0,356**	**103**	**0,0395**	**113**
$Na(O)_{2000h}$-1	0,971	300	300	0,0425	122	0,0349	102
$Na(O)_{2000h}$-2	1,073	312	296	0,0331	97	0,0406	117
$Na(O)_{2000h}$-3	1,143	339	310	0,0444	135	0,0457	134
$Na(O)_{2000h}$-4	1,058	289	267	0,0191	49	0,0420	98
$Na(O)_{2000h}$-5	0,938	283	300	0,0283	81	0,0363	102
$Na(O)_{2000h}$-6	1,022	302	278	0,0177	49	0,0441	110
Moyenne (2000 h)	**1,034**	**304**	**292**	**0,032**	**89**	**0,0403**	**110**

Tableau 34 : Caractéristiques des composites SiC/SiC après immersion dans Na(O).

Le faciès de rupture de l'échantillon ayant la contrainte à rupture la plus importante ($Na(O)_{1000h}$-1 à $\sigma_R = 345\ MPa$) a été observé au MEB (Figure 150). Son aspect est semblable à celui observé sur les échantillons de référence avec une longueur de décohésion plus faible au niveau de la couche interne (enroulement filamentaire) que de la couche externe (tresse 2D). Ce résultat met en évidence que ce paramètre ne permet pas de visualiser une influence d'une immersion dans Na(O) sur la liaison fibre-matrice.

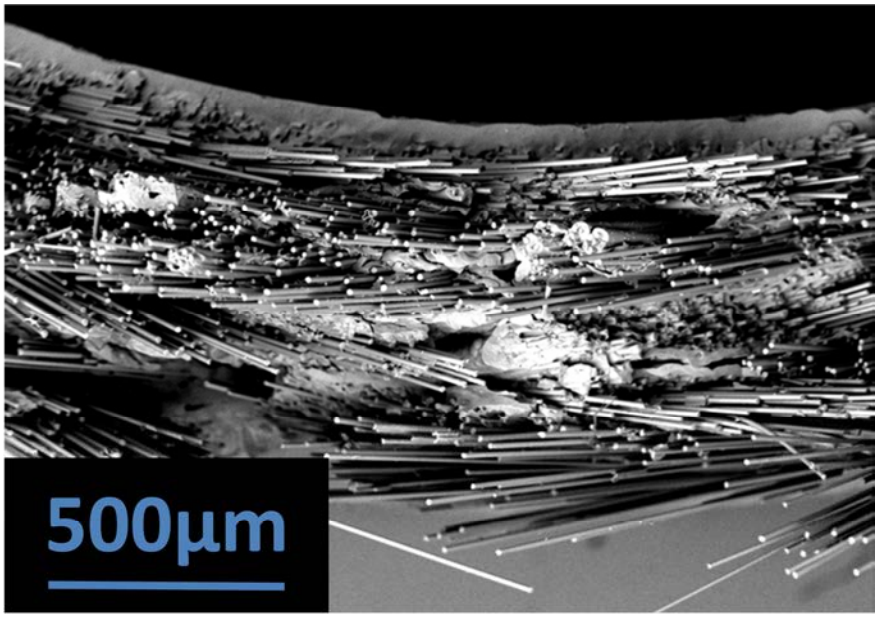


Figure 40 : Faciès de rupture de l'échantillon $Na(O)_{1000h}$-1.

III.5.2. Analyse des cycles

L'allure des cycles fait apparaitre des différences notables selon la contrainte à rupture des composites après immersion. Sur la Figure 153 sont représentées les courbes de contrainte/déformation pour : (i) un tube de référence (REF 3), (ii) des échantillons immergés 2000 h dans Na(O) avec des propriétés mécaniques à rupture semblables à celles obtenues pour la référence ($Na(O)_{2000h}$-4) et (iii) des échantillons immergés 1000 h dans Na(O) avec de meilleures propriétés mécaniques ($\varepsilon_{R,4-A} = 1{,}12\ \%$; $\sigma_{R,4-A} = 345\ MPa$) ($Na(O)_{1000h}$-1). Il apparait que lorsque les déformations et contraintes à rupture des tubes immergés sont proches de celles observées sur les échantillons de référence, l'allure des cycles est similaire avec la présence d'un arc-boutement en fin de déchargement. La contrainte lors du rechargement est plus faible que la contrainte maximale atteinte lors du précédent chargement à la déformation maximale. Par contre, lorsque l'échantillon présente une amélioration des propriétés mécaniques ($Na(O)_{2000h}$-4), il apparait, comme dans le cas des échantillons ayant été exposés à Na(p), une absence d'arc-boutement en fin de déchargement. Une contrainte plus importante lors du rechargement apparait lorsque la déformation longitudinale atteint la déformation longitudinale maximale avant déchargement.

L'analyse de l'émission acoustique fait apparaitre les mêmes résultats que ceux obtenus pour les échantillons ayant été exposés au sodium purifié.

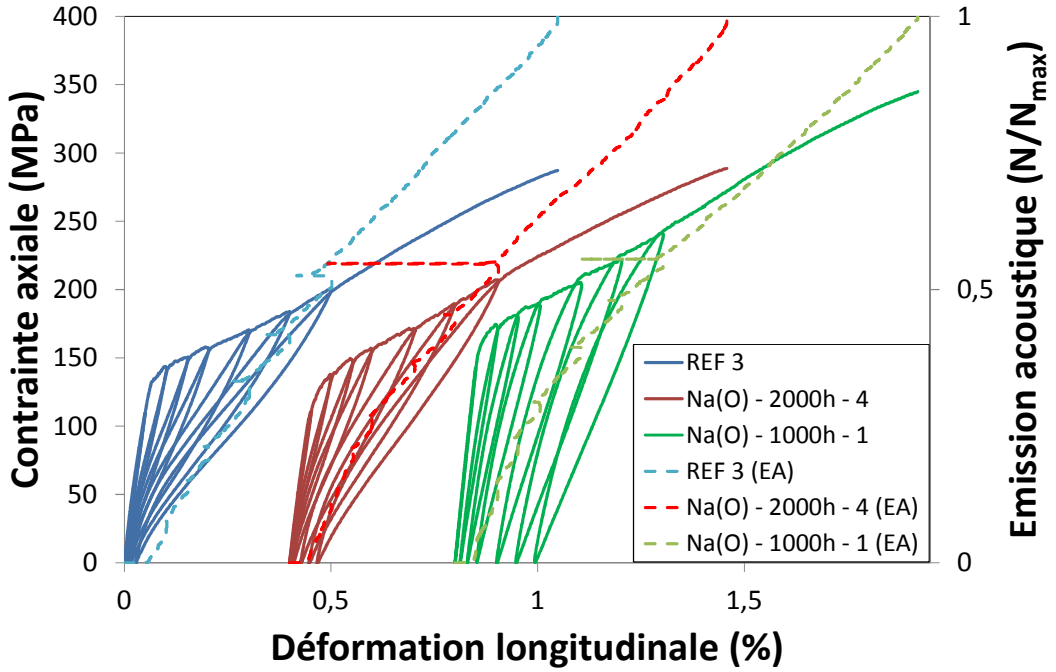


Figure 153 : Essais de traction cyclée pour un échantillon de référence (REF 3), 1000 h ($Na(O)_{1000h}$-1) et 2000 h ($Na(O)_{2000h}$-4) d'immersion dans Na(O).

Le module réduit, la largeur à mi-hauteur, l'aire des cycles et les déformations résiduelles font apparaitre les mêmes résultats que ceux obtenus pour les échantillons ayant été exposés à Na(p) comparativement aux échantillons de référence :

- le module réduit augmente pour une contrainte donnée (Figure 154.a) alors que le module d'Young initial ne varie que faiblement (Tableau 34) ;

- la largeur à mi-hauteur pour un cycle donné ne varie pas avant et après exposition au sodium impur (Figure 154.b) ;
- l'aire des cycles augmente très légèrement pour un niveau de déformation équivalent. En particulier, plus la contrainte à rupture de l'échantillon augmente, plus l'aire des cycles augmente (Figure 154.c) ;
- la déformation résiduelle augmente fortement après immersion dans le sodium contenant de l'oxygène. A nouveau, plus les contraintes à rupture sont élevées, plus les déformations résiduelles semblent importantes (Figure 154.d).

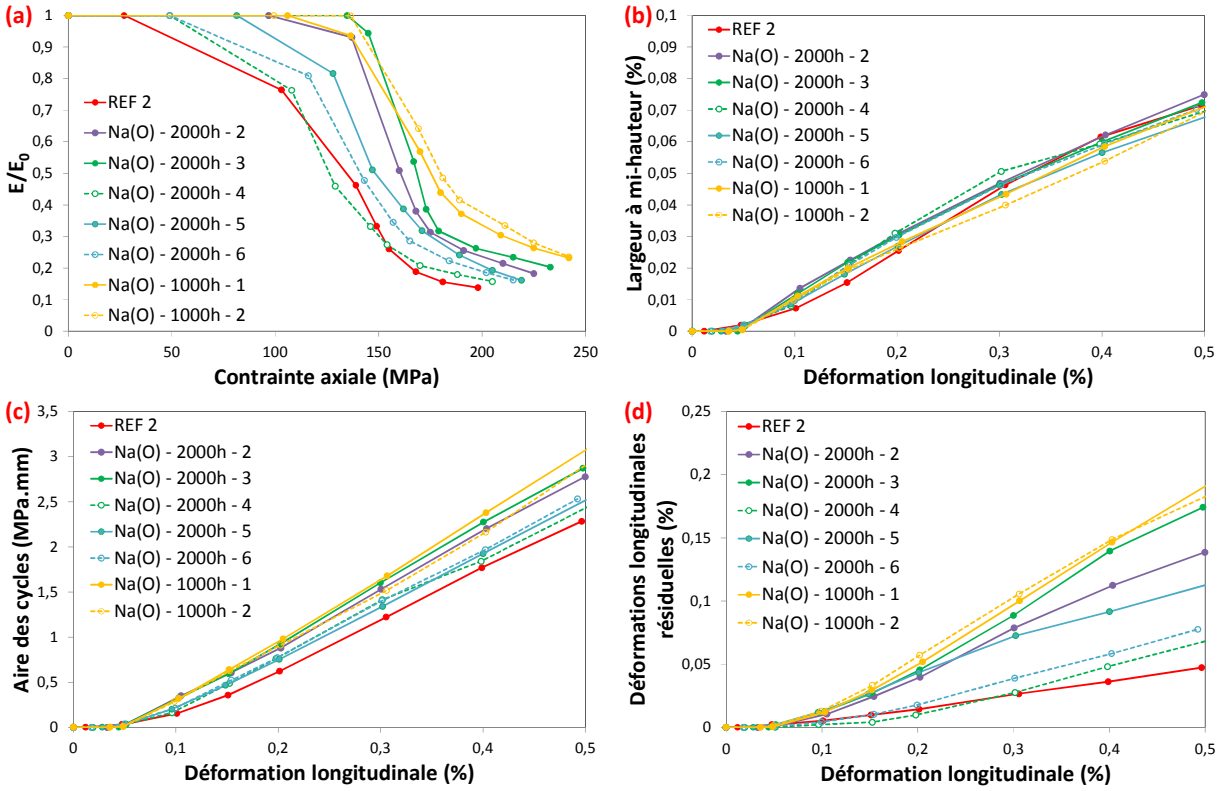


Figure 154 : (a) Module réduit, (b) largeur à mi-hauteur, (c) aire des cycles et (d) déformations résiduelles des composites SiC/SiC immergés dans Na(O).

L'opération de mesure de la fissuration matricielle après rupture n'a pas été menée sur les échantillons immergés dans Na(O) (opération longue). En effet, comme il a été observé sur les échantillons dans Na(p) (§ III.4.2.2) et comme il est communément admis, la technique de comptage par émission acoustique est suffisamment sensible pour mesurer une cinétique d'endommagement [**191**]. Ainsi, étant donné qu'aucune différence notable des signaux acoustiques mesurés après immersion dans Na(p) et Na(O) n'a été observée, il peut être conclu que la densité de fissures suit la même évolution après les deux expériences d'immersion. Le pas de fissuration suit, en surface interne et à cœur, une loi affine en fonction de la contrainte appliquée. Pour rappel, l'observation de la fissuration en surface externe des tubes de composite SiC/SiC n'avait pas fait apparaitre de variation du pas de fissuration en fonction de la contrainte appliquée.

III.5.3. Essais sur échantillons pré-endommagés avant immersion

Les essais de traction réalisés sur les échantillons pré-endommagés et immergés dans Na(O) ne montrent pas de variation sensible du comportement mécanique (Figure 155). Alors que pour

l'échantillon pré-endommagé à 0,05 % et immergé dans le sodium purifié, il avait été observé une forte augmentation de la contrainte, semblable au comportement des échantillons intacts sans immersion, les échantillons pré-endommagés à 0,05 % et immergés dans Na(O) ne présentent pas de variation du comportement mécanique comparativement aux échantillons de référence. Il convient néanmoins de noter que pour les échantillons pré-endommagés et immergés dans Na(O), contrairement à ceux immergés dans Na(p), une quarantaine de coups avaient été mesurés par émission acoustique lors de l'étape de pré-fissuration. La multifissuration matricielle avait donc été entamée. Cela explique ce résultat différentiel par rapport aux essais menés après immersion en sodium purifié. Les mêmes résultats sont donc observés après immersion dans Na(p) et Na(O) pour les échantillons ayant été pré-endommagés (avec présence de fissuration matricielle).

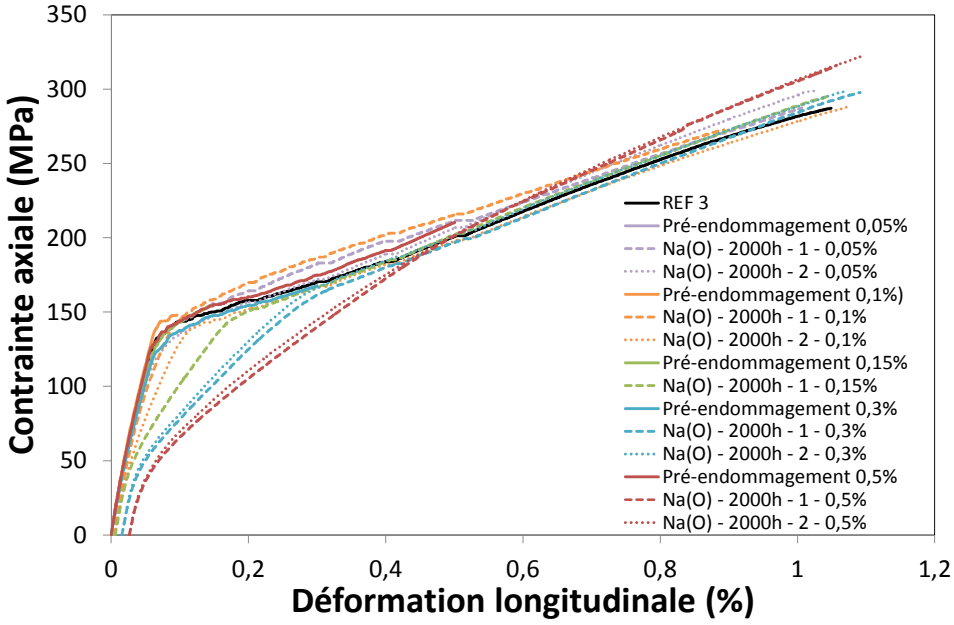


Figure 155 : Enveloppes des courbes contrainte-déformation de l'étape de pré-endommagement et après 2000 h d'immersion dans Na(O).

III.6. Discussion sur les comportements mécaniques observés sur les composites après immersion dans le sodium liquide à 550°C

III.6.1. Rappels des principales conclusions

Le comportement mécanique des composites SiC/SiC a été étudié avant (REF) et après immersion dans du sodium liquide (à 550°C) purifié par un feuillard en zirconium (milieu Na(p)) et contenant d'importantes quantités d'oxygène (milieu Na(O)). Les principales caractéristiques mécaniques sont résumées dans le Tableau 35. Il apparait qu'il n'y a pas d'influence majeure de la quantité d'oxygène dissous dans le sodium sur le comportement mécanique des composites. Les caractéristiques mécaniques mesurées et les comportements observés après immersion Na(p) ou Na(O) sont identiques. Les mêmes conclusions peuvent donc être retenues quelle que soit l'immersion considérée.

				Déviation par rapport à la linéarité		Début de l'émission acoustique	
Echantillon	ε_R (%)	σ_R (MPa)	E_0 (GPa)	$\varepsilon_{l,max}$ (%)	$\sigma_{l,max}$ (MPa)	$\varepsilon_{EA,max}$ (%)	$\sigma_{EA,max}$ (MPa)
REF	**1,010** (0,045)	**279** (13)	**280** (9)	**0,0125** (0,0018)	**34** (4)	**0,0532** (0,0047)	**112** (5)
Na(p) intacts	**1,114** (0,102)	**333** (30)	**304** (11)	**0,0374** (0,0062)	**110** (21)	**0,0453** (0,0031)	**129** (14)
Na(O) intacts	**1,031** (0,082)	**310** (22)	**291** (14)	**0,0320** (0,0098)	**92** (31)	**0,0403** (0,0039)	**111** (13)

Tableau 35 : Caractéristiques mécaniques moyennes et écarts types des échantillons avant (REF) et après immersion dans les deux milieux sodium liquide à 550°C.

Alors que les échantillons de référence présentaient une bonne reproductibilité des caractéristiques mécaniques et du comportement mécanique global, traduisant l'homogénéité des échantillons fabriqués, les échantillons immergés dans le sodium possèdent une distribution statistique bien plus importante, sans toutefois faire apparaitre de dégradation. En effet, l'immersion dans le sodium conduit même à une augmentation globale des déformations et contraintes à rupture moyennes, ces dernières pouvant être jusqu'à 30% plus importantes que celles des matériaux de référence. Par contre, le module d'Young n'est pas modifié de manière significative après immersion.

Après immersion, il est observé que la déviation par rapport à la linéarité de la courbe contrainte/déformation est largement retardée par rapport aux matériaux de référence. Cette déviation par rapport à la linéarité apparait à un niveau proche de la première détection d'émission acoustique qui traduit l'apparition d'une fissure matricielle. En revanche, la contrainte de début d'émission acoustique n'est pas modifiée par rapport aux matériaux de référence. Cela signifie que la fissure matricielle débute pour un niveau de chargement identique. Cette observation signifie que l'exposition au sodium a modifié le domaine d'élasticité linéaire du matériau sans modifier la nature des plus gros défauts à l'origine de sa première rupture.

Les essais cyclés montrent également une allure différente des cycles, avec en particulier l'absence d'arc-boutement en fin de refermeture. Le module réduit des composites augmente après immersion dans le sodium pour une contrainte donnée alors qu'aucune influence sur la largeur à mi-hauteur des cycles n'a été observée. Par ailleurs, l'aire des cycles ne présente qu'une légère augmentation après immersion. En revanche, les déformations résiduelles à contrainte nulle, observées à la fin de l'étape de déchargement, augmentent de façon importante (jusqu'à 4 fois plus élevées) après immersion dans le sodium.

Une augmentation de la densité de fissures à cœur et en face interne des tubes a également été observée après immersion dans le sodium lorsque la contrainte à rupture avait significativement augmentée.

Enfin, le comportement mécanique après immersion des tubes pré-endommagés est identique au comportement mécanique des échantillons de référence, pour peu que le pré-endommagement ait

réellement conduit à la présence de fissuration matricielle avant immersion, absente pour les échantillons pré-endommagés à 0,05 % dans N(p) (Tableau 36).

	Na(p)		Na(O)	
Pré-endommagement	ε_R (%)	σ_R (MPa)	ε_R (%)	σ_R (MPa)
0,05%	1,174	353	1,006	288
	1,089	322	1,026	299
0,1%	1,141	286	0,892 +	273 +
			1,072	288
			1,165	307
0,15%	1,149	291	1,045	295
0,3%	1,200	307	1,091	298
			1,067	298
0,5%	1,106	310	1,057 +	316 +
	1,128	304	1,096	322
			0,974	272

Tableau 36 : Déformations et contraintes à rupture des échantillons pré-endommagés avant immersion dans Na(p) et Na(O) pour 2000h (sauf + - 1000h).

Finalement, l'influence de l'immersion dans le sodium n'est détectable que lorsque l'échantillon est intact avant immersion. Ce résultat peut paraitre surprenant car il a été établi (Chap. I - § II.4) que les propriétés mécaniques du composite SiC/SiC étaient fortement dépendantes de l'interphase or cette dernière n'est pas exposée à l'environnement extérieur pour ce type d'échantillons alors qu'elle l'est dans le cas des échantillons pré-endommagés. Cela signifie que les immersions sodium n'ont aucune influence sur l'interphase en pyrocarbone à la température considérée (550°C).

Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de ces comportements différentiels observés pour les échantillons intacts avant immersion, il a été décidé de réaliser des essais de traction cyclée, avec suivi par caméra numérique, sur un échantillon de référence et sur deux échantillons immergés dans le sodium liquide, l'un dans Na(p) et l'autre dans Na(O). Ces résultats sont ainsi présentés dans le paragraphe suivant.

III.6.2. Essais mécaniques avec suivi par caméra numérique et discussion

L'observation de l'évolution de la fissuration en surface du matériau au cours de l'essai mécanique a été réalisée via un microscope numérique. Trois échantillons ont été observés :

- Référence (REF 8) ;
- $Na(p)_{2000h}$-6 ;
- $Na(O)_{2000h}$-1.

La fissuration en surface externe a ainsi pu être observée tout au long des essais. Les fissures se referment lorsque la contrainte est relâchée aussi bien pour les tubes immergés dans le sodium que pour l'échantillon de référence. En effet, la Figure 156.a représente l'état de surface au maximum du chargement du cycle à 0,5 % et la Figure 156.b, l'état du composite lorsque la contrainte est complètement relâchée. Il apparait que les fissures matricielles ne sont plus observables après relâchement de la contrainte. L'analyse visuelle de la surface d'un échantillon de référence ne permet d'observer que l'apparition (et la disparition) des fissures matricielles pendant l'essai mécanique. Les nodules de SiC observés en surface sur ces images sont formés lors de la dernière étape de densification par CVI.

Bien que les déformations longitudinales résiduelles soient importantes après immersion dans le sodium liquide, les fissures ne sont également plus visuellement observables après déchargement. De plus, le suivi de la fissuration de surface après immersion fait apparaitre la présence de bulles se formant au niveau des fissures et de la jonction entre les torons des tresses. Ce phénomène est associé à la prise de masse des composites (Figure 137 et Figure 138). L'observation MEB de la surface (Figure 141) plaide en la faveur de sodium résiduel emprisonné dans le composite et ne réagissant pas lors de l'étape de lavage. La sollicitation en traction entraîne une fissuration rendant accessible à l'environnement (air) les porosités fermées. Le sodium y étant contenu peut alors réagir avec l'air humide pour former du dihydrogène selon la réaction :

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2 \qquad (4.9)$$

L'essai de suivi par caméra sur des échantillons après immersion sodium fait apparaitre de l'oxyde de sodium en surface suite à l'augmentation de la contrainte axiale (Figure 157). A l'état initial (a), des oxydes de sodium sont déjà présents. Ces derniers sont apparus après lavage par simple exposition à l'atmosphère avant de réaliser l'essai mécanique. Lorsque la contrainte atteint un niveau suffisamment important, d'autres oxydes se forment en surface du composite (b – c), aussi bien au niveau de l'entrecroisement des torons qu'à celui des fissures générées. Le revêtement SiC peut se retrouver localement arraché au-delà d'une certaine contrainte (d) et la formation d'oxyde se poursuit (e). L'état (f) représente le matériau, fortement fissuré, juste avant la rupture ultime du composite.

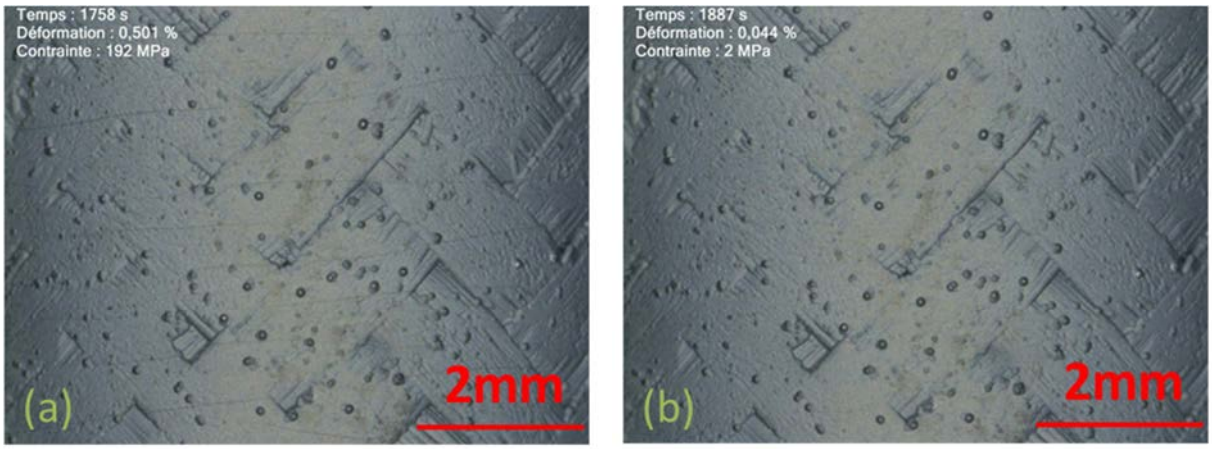


Figure 156 : Composite de référence avant (a) et après (b) déchargement du cycle à 0,5 %.

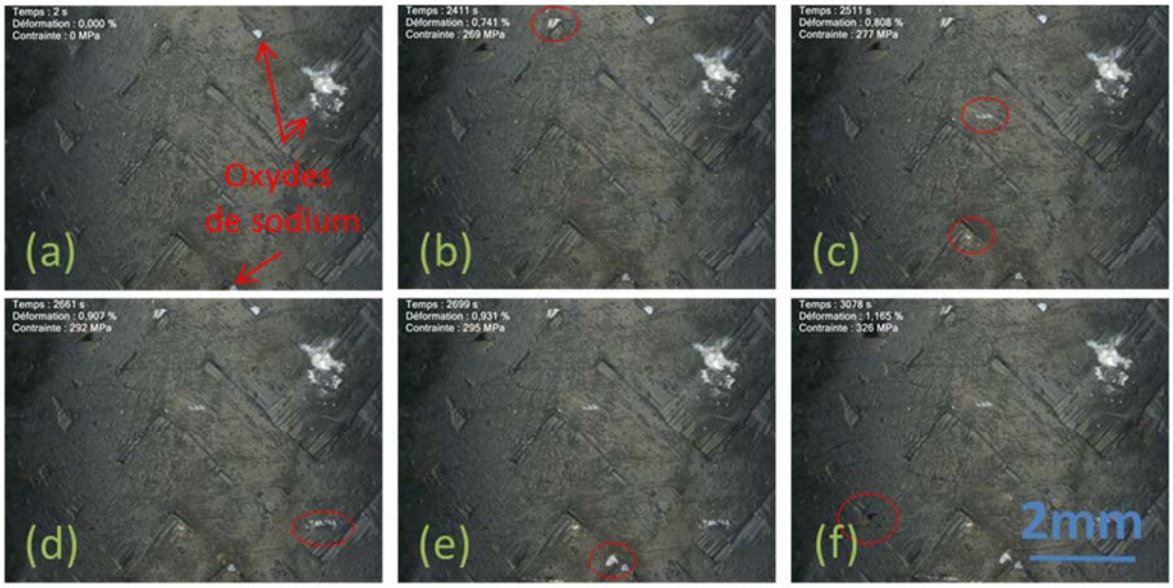


Figure 157 : Evolution de la surface d'un échantillon exposé au sodium liquide purifié en fonction de la contrainte.

Une analyse MEB et EDX a posteriori de l'essai de traction sur un tube intact avant immersion dans le sodium (Na(p) ou Na(O)) montre que les composés formés en surface et dans les fissures sont constitués de composés sodés (Figure 158).

La tomographie X a également été utilisée afin d'observer si du sodium résiduel était resté emprisonné dans le matériau après lavage. En effet, les densités à température ambiante du sodium (0,97), de la soude (2,13), de l'oxyde de sodium (2,27) et du carbonate de sodium (2,54) sont inférieures à celle du carbure de silicium (3,21). Il est possible de détecter du sodium uniquement dans les porosités de tailles importantes car la résolution du tomographe (NanoSkyscan 2011) est de l'ordre de 5 – 10 µm. La Figure 159 présente une section transverse d'un tube immergé 2000 h dans Na(p) sans sollicitation mécanique. Il apparait que deux contrastes différents sont observés dans les porosités : le contraste 1, plus foncé, que le contraste 2, traduit la présence de composés plus denses que l'air et moins denses que le SiC dans les porosités avec le contraste 1. En effet, l'observation d'un échantillon de référence (Figure 111) ne montre pas de différences de contraste au sein des porosités du matériau. Néanmoins, compte-tenu des densités relativement proches du SiC et des différents composés sodés, il n'est pas possible de déterminer la composition de ces derniers dans les porosités.

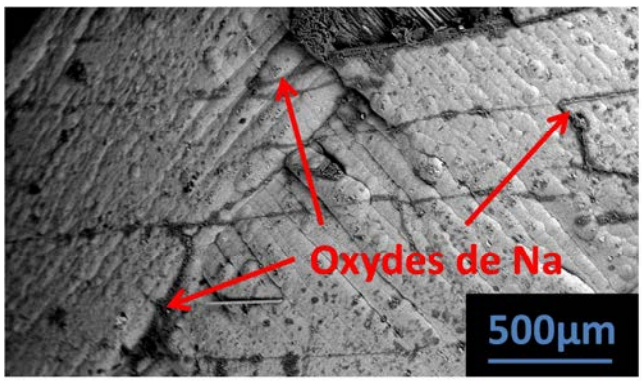


Figure 158 : Oxydes de sodium en surface du composite SiC/SiC après traction ($Na(p)_{2000h}$-6).

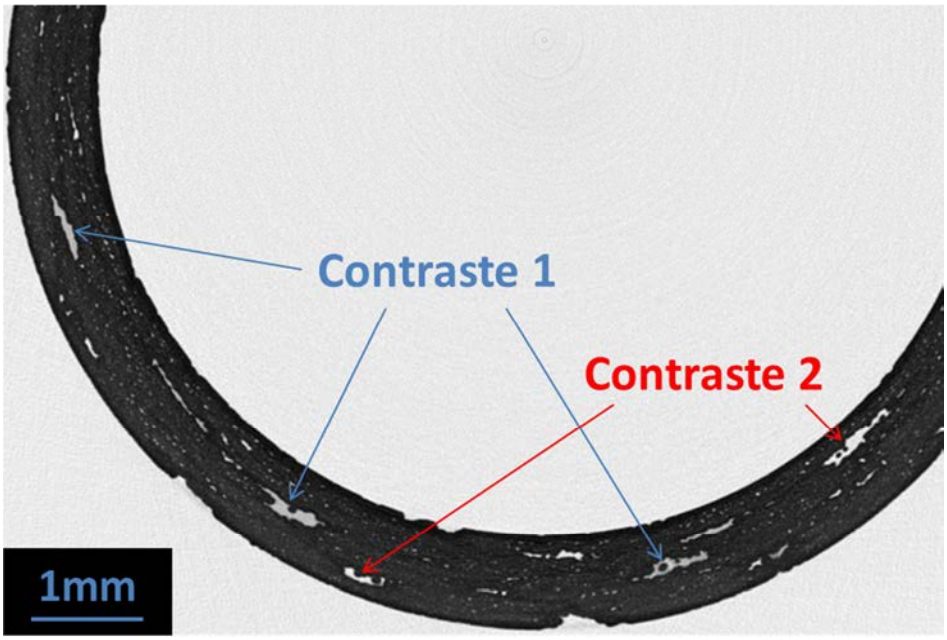


Figure 159 : Section transverse observée par tomographie X d'un tube immergé dans Na(p) pendant 2000 h sans sollicitation mécanique.

L'ensemble de ces observations permet d'expliquer la modification du comportement mécanique des composites SiC/SiC observée après immersion. Le sodium pénètre dans le matériau via les porosités et les fissures préexistantes des composites à haute température (550°C). Ce dernier n'est pas complètement éliminé après lavage car il est possible que la dilatation thermique du matériau ait permis la refermeture de fissures lors du retour à température ambiante après immersion. Ce sodium permettrait ainsi de jouer un rôle de « cicatrisant » des fissures se formant lors de l'étape de consolidation du matériau. Les composites SiC/SiC présentent ainsi une amélioration de leurs propriétés mécaniques après immersion avec un retardement de la perte de linéarité ainsi qu'un renforcement qui permet une multifissuration matricielle plus importante. En revanche, si le matériau est pré-endommagé, une grande partie de ces pré-fissures initiales est accessible à l'air et donc à l'eau lors du lavage d'où peut être retiré le sodium. Néanmoins, l'observation des échantillons pré-endommagés et testés mécaniquement a posteriori de leur immersion montre également la présence de composés sodés en surface. Le sodium présent dans les porosités internes du composite et n'ayant pas été neutralisé lors de l'étape de lavage va donc être accessible à l'atmosphère avec laquelle il va réagir. Des composés oxyde/hydroxyde ou carbonate de sodium vont ainsi se former et gêner la refermeture des fissures lors de l'étape de déchargement ce qui pourrait expliquer les importantes déformations résiduelles mesurées en fin de déchargement des cycles lors d'essais de traction cyclée. Ces mêmes composés présents entre les lèvres des fissures pourraient être à l'origine des différences d'allure des cycles obtenues lors des essais mécaniques.

Enfin, l'aspect statistique du comportement après immersion sodium des échantillons intacts pourrait aussi s'expliquer par ce phénomène. En effet, il est très probable que le nettoyage ne soit pas homogène suivant le matériau étant donné la distribution de la porosité qui suit elle-même une distribution statistique d'un échantillon à l'autre.

IV. Conclusions

En vue de statuer sur la viabilité de l'utilisation des composites SiC/SiC dans les réacteurs à caloporteur sodium, la compatibilité de ces matériaux avec le sodium liquide a été étudiée via deux types d'essais. Tout d'abord, un essai a été réalisé en présence d'un feuillard en zirconium ayant pour rôle d'absorber les impuretés, en particulier l'oxygène (milieu Na(p)). Un autre essai a également été réalisé dans du sodium liquide auquel une poudre de Na_2O/Na_2O_2 a été ajoutée pour atteindre 1000 ppm d'oxygène à 550°C (milieu Na(O)).

Le SiC CVD étudié et les composites SiC/SiC fabriqués se sont révélés être très purs : la composition de surface montre que le silicium se présente principalement sous forme de SiC. Les composites SiC/SiC possèdent quant à eux une très bonne homogénéité de leur comportement mécanique sous sollicitation en traction et sont donc bien adaptés pour étudier l'influence d'un environnement quelconque. Le principal résultat résultant de l'analyse de ces matériaux de référence est la mise en évidence d'une pré-fissuration des composites qui est la conséquence du procédé de fabrication spécifique utilisé. Cela entraine une déviation par rapport à la linéarité précoce observée sur la courbe contrainte/déformation lors d'essais de traction qui intervient bien avant le début de l'endommagement.

La revue bibliographique avait mis en évidence que le sodium formait avec la silice, couche passivante du SiC, un oxyde ternaire. L'expérience dans Na(p) a mis en évidence la quasi élimination de la phase SiO_2 présente en surface du SiC. De plus, dans ces conditions, la perte de masse observée est nulle ce qui peut s'expliquer par la très faible présence de phase oxyde en surface du SiC. Par contre, l'expérience dans Na(O) montre une dissolution de cet oxyde de surface à travers une perte de masse du SiC-CVD. Cette perte peut être évaluée et correspond à une récession de l'épaisseur du tube de SiC-CVD de l'ordre de 1 µm après 2000 h de traitement thermique à 550°C : la cinétique d'interaction est donc faible surtout pour ces conditions qui seraient exceptionnelles en réacteur sodium (situations « fortement » accidentelles). Malheureusement, le nombre d'échantillons et de durées ne permettent pas d'établir de loi cinétique d'oxydation du SiC dans Na(O).

D'un point de vue mécanique, la nano-indentation n'a pas mis en évidence de modification du module d'Young et de la dureté de la matrice SiC. De même, l'analyse MET a posteriori de l'immersion dans le sodium n'a pas mis en évidence de modification de la fibre, de l'interphase ou de la matrice des composites. Aucune modification significative, consécutive à l'immersion dans le sodium liquide dans les conditions étudiées, n'est donc observée vis-à-vis de la phase SiC ou du pyrocarbone de l'interphase.

Des essais de traction cyclée après immersion ont été effectués afin de caractériser le comportement mécanique des composites SiC/SiC. Les comportements et caractéristiques mécaniques obtenus après immersion en sodium purifié (Na(p)) ou non (Na(O)) sont similaires. Le taux d'oxygène dissous dans le sodium n'influence donc pas le comportement mécanique à la température étudiée (550°C). Quel que soit le milieu, une augmentation des déformations et contraintes à rupture est observée pour les matériaux non pré-endommagés.

Pour ces derniers, la dispersion de comportement plus importante, observée après immersion, est très certainement le résultat de la présence de sodium résiduel et/ou de composés sodés dans les

porosités internes des composites, qui n'ont pas pu être éliminés lors de l'étape de lavage. La quantité de composés sodés est dépendante de la distribution des porosités au sein de chaque matériau. Lors de la création de fissures, du sodium résiduel non accessible à l'air en l'absence de sollicitation mécanique, pourrait ainsi réagir avec l'air pendant l'essai de traction et modifier le comportement obtenu. Ce phénomène pourrait ainsi expliquer les fortes déformations résiduelles obtenues après immersion. Il a été observé, lors d'un essai mécanique, la production de composés sodés entre les lèvres des fissures qui limite ainsi leur refermeture et augmente donc les déformations résiduelles lors de déchargements à contrainte nulle.

L'analyse des cycles a aussi montré une modification de leur allure avec l'absence d'arc-boutement en fin de rechargement après sodium. Par contre, la largeur à mi-hauteur et l'aire des cycles ne sont que faiblement modifiées par l'immersion dans le sodium. Le module réduit (E/E_0) augmente après immersion, tout comme les déformations résiduelles qui peuvent atteindre des valeurs 4 fois plus importantes qu'avant immersion.

La modification du domaine d'élasticité linéaire a été reliée à l'infiltration du sodium au cœur des fissures préexistantes. Il a été supposé que le sodium pénétrait dans ces fissures et qu'il n'était pas retiré lors du lavage. Cela pourrait expliquer l'augmentation du domaine d'élasticité linéaire qui prend fin, après immersion, au voisinage de l'apparition de la première fissure matricielle.

Enfin, l'étude de composites pré-endommagés n'a pas montré de modification des propriétés mécaniques après immersion par rapport aux échantillons de référence. Les effets du sodium ne sont plus observés après l'apparition de la fissuration matricielle. Cette étude a également révélé que, dans les conditions des essais, l'exposition de l'interphase à l'environnement extérieur n'avait pas d'impact sur les propriétés mécaniques des composites.

Pour résumer, il semblerait que le sodium liquide, qu'il soit purifié ou contenant d'importantes quantités d'oxygène, n'a pas d'influence sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC en général. Par contre, une influence est notée sur les composites tels qu'ils ont été fabriqués pour cette étude (avec le procédé de fabrication décrit).

Afin de compléter cette étude, il serait important de valider cette hypothèse en réalisant des essais d'immersion dans les mêmes conditions sur des composites SiC/SiC sous formes de plaques 2,5D tissées qui auraient l'avantage de ne pas présenter de fissuration préexistantes. De plus, il serait nécessaire d'établir une cinétique de l'oxydation du SiC-CVD dans le sodium contenant d'importantes quantités d'oxygène en multipliant le nombre d'échantillon et les essais à différentes durées. Une irradiation de composites SiC/SiC, actuellement en cours dans le réacteur expérimental russe refroidi au sodium BOR60, permettra de déterminer si l'irradiation et une immersion de plusieurs années dans le sodium influent sur les propriétés mécaniques du matériau.

Conclusion générale

Dans le cadre de l'utilisation des composites SiC/SiC pour des applications nucléaires, les études réalisées jusqu'à présent se sont principalement consacrées à l'influence de l'irradiation sur les propriétés (conductivité thermique, gonflement, mécaniques, …) du matériau. L'objectif de la présente étude était d'acquérir des données concernant l'influence d'environnements spécifiques en contact direct avec ces matériaux dans les diverses applications nucléaires envisagées pour les composites SiC/SiC (REP, GFR et SFR). Ainsi, la compatibilité thermochimique du carbure de silicium vis-à-vis du tantale, du niobium, de l'oxyde d'uranium et du sodium liquide a été étudiée. Premièrement, une synthèse bibliographique a été menée afin de déterminer l'état de l'art sur ces différentes problématiques au cours de laquelle un manque de données ainsi que des résultats contradictoires ont été mis en exergue.

En ce qui concerne la réactivité du tantale et du niobium avec le SiC (interactions présentes dans le cas d'une gaine SiC/SiC dite « sandwich »), la synthèse bibliographique a mis en évidence des lacunes quant à la cinétique et les mécanismes de réaction. Les températures et/ou les durées des traitements thermiques ont été limitées car la majeure partie des études s'est focalisée sur l'interaction de couches minces. La compatibilité de ces métaux avec le SiC a donc été étudiée à haute température (1050 – 1500°C) pour des durées allant jusqu'à 1000 h sur la géométrie gaine « sandwich » et sur des couples de diffusion modèles. Il a ainsi été déterminé que la composition et l'agencement des phases étaient identiques en face externe de la gaine « sandwich » et pour les couples de diffusion. La réactivité à haute température est plus faible en face interne de la géométrie cylindrique du fait d'un mauvais contact entre la couche de SiC/SiC interne et le métal (différences de coefficient de dilatation thermique).

Un même chemin de diffusion a été mis en évidence dans le système Nb/SiC sur l'ensemble du domaine de température étudié :

- $SiC/NbC_{1-x}/Nb_5Si_3C_y/NbC_{1-z}/Nb_2C/Nb$.

Par contre, pour le système Ta/SiC, la composition de la zone de réaction évolue en fonction de la température selon les chemins de diffusion suivants :

- 1050 et 1200°C : $SiC/TaC_{1-x}/Ta_5Si_3C_y/Ta_5Si_3/Ta_2Si$/Précipités Ta_2C/Ta,
- 1350°C : $SiC/TaC_{1-x}/Ta_5Si_3C_y/Ta_5Si_3/ Ta_2C/Ta_2Si$/Ta,
- 1500°C : $SiC/TaC_{1-x}/Ta_5Si_3C_y/Ta_2C/Ta_2Si$/Ta.

L'évolution cinétique de l'épaisseur totale et des différentes couches de la zone de réaction est de type parabolique ce qui caractérise un phénomène diffusif aux températures considérées. Les constantes paraboliques ont ainsi pu être déterminées. Des résultats similaires ont été obtenus concernant la cinétique de réaction en face externe de la gaine sandwich et pour les couples de diffusion. Les données obtenues dans cette étude ont été comparées à celles de la littérature. Une réactivité bien plus importante que celle rapportée dans l'unique étude de la cinétique d'interaction du système Ta/SiC de la littérature (facteur 10 sur la constante parabolique) a été observée. Les résultats sont plus contrastés pour le système Nb/SiC : certaines études sont en accord avec les résultats obtenus alors que d'autres auteurs ont mis en évidence une cinétique plus faible. La qualité des matériaux utilisés dans la littérature (SiC fritté contenant des quantités importantes d'impuretés) peut expliquer ces résultats discordants. Des expériences avec des marqueurs en tungstène ont

montré que les espèces diffusantes étaient le carbone et le silicium. Les cinétiques d'interaction sur les systèmes Nb/SiC et Ta/SiC se rapprochent de celles observées entre le carbone et les métaux.

Les épaisseurs d'interaction sont plus faibles pour les couples Ta/SiC que Nb/SiC. Le tantale semble donc être un meilleur choix pour ce type d'application (gainage des réacteurs GFR), si l'on ne considère que cette problématique d'interaction. Néanmoins, en supposant que les modes de diffusion soient identiques à 950°C (température estimée à l'interface Ta/SiC dans la gaine) et que les contacts entre le métal et le composite SiC/SiC soient bons, la réactivité pourrait être limitante (car trop importante) pour utiliser ce matériau pendant la durée de vie d'une gaine (3 à 4 ans) pour les épaisseurs de métal considérées (~ 100 µm). Une augmentation de l'épaisseur de métal pourrait quant à elle être dommageable d'un point de vue neutronique étant données les sections de capture neutronique du tantale et du niobium.

Dans un deuxième volet, la compatibilité du SiC avec l'oxyde d'uranium a été évaluée en systèmes ouvert et fermé. La revue bibliographique a mis en évidence un manque de données sur la température et la composition des phases liquides pouvant se former dans un tel système ainsi que l'absence de données sur les cinétiques d'interaction. Des résultats contradictoires sont observés sur les expériences de compatibilité en système fermé alors que cette situation est représentative de l'utilisation d'une gaine en composite SiC/SiC.

La spectrométrie de masse haute température a été mise en œuvre afin de déterminer la composition de la phase gazeuse en fonction du temps et de la température. Une poudre d'$UO_{2,02}$ a été prise comme référence pour l'étude de la compatibilité UO_2/SiC. Il a été observé que la réactivité devenait significative sur les durées étudiées (~ 6 h) à une température comprise entre 1200 et 1350°C. La phase gazeuse issue des mélanges de poudres d'UO_{2+x} et de SiC est principalement constituée de CO (à 99%) et dans une moindre mesure de SiO, de CO_2 et de Si. Il s'ensuit un enrichissement de la phase condensée en uranium et en silicium avec la formation principalement d'U_3Si_5. Entre 1500 et 1650°C, une phase liquide apparait, augmentant ainsi fortement les cinétiques de réaction. Une fois solidifiée, cette dernière est principalement constituée d'U_3Si_5 et d'$U_3Si_2C_2$ au sein desquels subsistent des particules de SiC. Une augmentation de la fraction molaire de SiO dans la phase gazeuse est observée lors d'une augmentation de la quantité de matière de SiC initiale. Enfin, une augmentation de la stœchiométrie de l'oxyde d'uranium entraîne sa réduction par le SiC en UO_2. Néanmoins, des espèces semblables sont formées en phases gazeuses et condensées.

La formation d'une phase liquide à haute température est également observée en système fermé. Son origine n'est donc probablement pas due à des déplacements d'équilibre du fait de la production importante de CO. Cependant, cette phase liquide solidifiée à une composition différente de celle déterminée en système ouvert. A titre de comparaison, il a été observé que la réactivité était limitée (quelques précipités formés à l'interface UO_2/SiC) à 1350°C en système fermé alors qu'une grande partie de l'échantillon avait réagi en système ouvert. A 1500°C, la phase condensée est principalement constituée d'U_3Si_5 en système ouvert alors que des siliciures (U_3Si_5 et/ou $USi_{1,88}$) se forment conjointement à de l'UC en système fermé.

Néanmoins, une étude complémentaire est nécessaire afin d'approfondir la compréhension des interactions s'établissant dans le système UO_{2+x}/SiC. Tout d'abord, l'interaction avec le creuset s'est

révélée être trop importante pour établir un bilan de masse strict permettant de corréler les résultats expérimentaux aux simulations thermodynamiques. De fait, la recherche d'un nouveau creuset moins réactif vis-à-vis de l'UO_{2+x} et du SiC constituera un objectif en soi. Un récent changement de spectromètre permettra également d'effectuer une discrimination plus précise de la production de chacune des espèces pour un rapport masse/charge donné. Suite à l'installation et l'initialisation du spectromètre, des expériences ayant pour vocation de comprendre les phénomènes d'interaction au cours de la rampe de température et à différents instants du palier en température seront lancées. Enfin, l'approfondissement de la compréhension des interactions en fonction de la quantité d'oxygène de l'UO_{2+x} sera effectué via une poudre d'$UO_{2,10}$.

Les composites SiC/SiC sont envisagés dans les réacteurs REP en substitution au Zircaloy comme matériau de gainage, i.e. correspondant à un système fermé. En fonctionnement nominal, la température à l'interface UO_2/SiC serait de l'ordre de 600/650°C, températures auxquelles la réactivité entre l'UO_2 et le SiC est, par extrapolation, très limitée, voire nulle. Par contre, en conditions incidentelles et accidentelles, la température à l'interface UO_2/SiC serait bien supérieure. Or, l'étude expérimentale a mis en évidence l'apparition d'une phase liquide entre 1500 et 1650°C constituant ainsi la limite d'utilisation. Pour conserver l'intégrité d'une éventuelle gaine à ces températures extrêmes, il serait probablement nécessaire d'utiliser un matériau dit tampon entre le composite SiC/SiC et l'UO_2 qui préviendrait de l'éventuelle apparition d'une phase liquide. En ce qui concerne les SFR, l'UO_2 serait en contact avec les composites SiC/SiC uniquement en situation accidentelle et ferait suite à une rupture de gaine (le composite SiC/SiC serait effectivement envisagé dans ce cas comme matériau de tube hexagonal). Etant donné que la température du caloporteur sodium devrait être limitée à la température d'ébullition du sodium à pression atmosphérique (883°C) en situation accidentelle, la réactivité entre l'UO_2 et les composites SiC/SiC serait quasi-nulle sous réserve que le sodium liquide n'ait pas d'influence sur cette réactivité.

Cependant, avant qu'un éventuel contact s'établisse entre les composites SiC/SiC et l'oxyde d'uranium, il est important d'étudier la viabilité des composites SiC/SiC dans les réacteurs à caloporteur sodium (SFR). En effet, ces matériaux sont envisagés en tant que tube hexagonal, matériau de cœur permettant la gestion de l'écoulement du sodium liquide autour des gaines. Ils doivent être chimiquement stables et conserver une bonne tenue thermomécanique aussi bien en fonctionnement nominal (550°C) qu'accidentel, au cours duquel des concentrations de plusieurs centaines de ppm d'oxygène peuvent être atteintes.

La synthèse bibliographique a révélé que des oxydes ternaires de type Na_2O, $xSiO_2$ pouvaient se former à partir de la couche passivante de silice. Le carbone, constituant l'interphase des composites, peut également être modifié par la pénétration d'atomes de sodium entre les plans de graphène, voire être oxydé. Un manque important de données quantitatives sur l'interaction $Na_{(l)}$/SiC et l'absence d'étude sur les composites SiC/SiC en milieu sodium liquide a également motivé cette étude. Le carbure de silicium et le carbone de l'interphase étant sensibles à l'oxydation par l'oxygène du milieu, deux types d'expériences ont été lancés afin de discriminer l'effet du sodium liquide de celui de l'oxygène qu'il contient.

Une étude de la composition chimique de surface du SiC monolithique et des composites SiC/SiC fabriqués pour cette étude a révélé que les phases SiC étaient semblables et de haute pureté. D'un

point de vue mécanique, les composites SiC/SiC élaborés et caractérisés pour ces travaux présentent un comportement fortement reproductible idéal pour observer des variations consécutives à l'exposition à un environnement corrosif ou oxydant. Au cours de cette caractérisation préalable des composites, une pré-fissuration matricielle, ayant probablement pour origine la méthode de fabrication utilisée, a été observée sur les échantillons. Cette pré-fissuration serait à l'origine d'une déviation par rapport à la linéarité précoce observée sur la courbe contrainte-déformation lors d'une sollicitation mécanique en traction survenant bien avant le début de l'apparition de la fissure matricielle.

L'analyse du SiC CVD montre qu'un milieu riche en oxygène entraîne une perte de masse et une légère oxydation de surface du SiC CVD. Ceci est probablement la conséquence de la formation d'oxydes ternaires en surface du SiC qui peuvent se solubiliser dans le sodium liquide. En revanche, après immersion dans le sodium liquide purifié, un bilan de masse nul et une diminution de la quantité d'oxydes présents en surface comparativement aux références sont observés. Cela tend à prouver l'absence d'effet corrosif du sodium liquide purifié à 550°C sur la phase SiC. De plus, l'immersion dans le sodium liquide (purifié ou non) n'a pas d'influence sur le module d'Young et la dureté de la matrice SiC. Enfin, une analyse MET n'a quant à elle pas révélé de modification notable de la microstructure de la fibre, de la matrice et de l'interphase en pyrocarbone suite à une exposition dans ces environnements sodium liquide purifié ou non.

Des essais de traction cyclée ont révélé que le comportement mécanique des composites SiC/SiC après immersion dans le sodium liquide n'était ni dépendant de la concentration en oxygène du milieu, ni de la durée (1000 ou 2000 h) d'immersion. L'ensemble des résultats met en évidence l'absence d'une dégradation des propriétés mécaniques après immersion même pour les matériaux pré-endommagés. Au contraire, une amélioration des propriétés mécaniques des échantillons non pré-endommagés est constatée, bien que la distribution statistique du comportement soit particulièrement importante. En effet, les déformations et contraintes à rupture et en fin de domaine linéaire élastique sont bien plus importantes après immersion dans le sodium liquide comparativement aux résultats obtenus sur les échantillons de référence. Enfin, le module réduit et les déformations résiduelles des composites augmentent fortement après immersion dans le sodium liquide.

La formation de gaz sous sollicitations mécaniques, la présence de composés sodés en surface et l'observation de la section par tomographie X confirment que, malgré les étapes de nettoyage, le sodium reste présent dans le matériau et contribue à la cicatrisation des fissures matricielles apparaissant lors de la fabrication. Cette présence, variable suivant l'échantillon testé, pourrait expliquer la plus grande dispersion obtenue dans les comportements mécaniques. Elle est aussi à l'origine des fortes déformations résiduelles et de l'allure des cycles observées lors des essais de traction cyclée. Enfin, elle pourrait aussi être à l'origine de l'augmentation du domaine d'élasticité linéaire des matériaux (non pré-endommagés) après immersion si on suppose que du sodium aurait pénétré le réseau de fissures pré-existantes.

Par contre, lorsque les composites SiC/SiC ont été pré-endommagés au-delà du seuil d'apparition de la multifissuration matricielle avant immersion, le comportement mécanique n'est pas modifié. L'exposition de l'interphase au sodium contenant d'importantes quantités d'oxygène n'a donc pas d'influence sur les propriétés mécaniques du composite.

Pour résumer, il semblerait que le sodium liquide, qu'il soit purifié ou contenant d'importantes quantités d'oxygène, n'ait pas réellement d'influence sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC en soi. L'amélioration des caractéristiques observée après immersion d'échantillons non pré-endommagés serait principalement due au procédé de fabrication utilisé et à la présence résiduelle de sodium au sein du réseau de porosité même après un nettoyage complet. Aucun phénomène rédhibitoire n'est donc apparu sur la compatibilité thermochimique et sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC à la température étudiée même en présence de quantités importantes d'oxygène. Ces matériaux semblent donc viables pour une utilisation dans les SFR en tant que matériau de cœur sous réserve que le comportement vis-à-vis de l'irradiation soit acceptable.

Afin de compléter cette étude, il est important de valider les hypothèses effectuées en réalisant des essais d'immersion dans les mêmes conditions sur des composites SiC/SiC sous formes de plaques 2,5D tissées qui auraient l'avantage de ne pas présenter de fissurations préexistantes. De plus, des expériences plus longues de différentes durées seraient nécessaires afin d'établir une cinétique du comportement des composites SiC/SiC dans le sodium liquide, purifié ou contenant d'importantes quantités d'oxygène. L'influence de la hausse de la température d'immersion sur les propriétés mécaniques pourrait également être étudiée afin de valider le gain en sûreté du tube hexagonal en composite SiC/SiC par rapport à celui en acier.

En parallèle de cette étude, le comportement de composites SiC/SiC fabriqués sous forme de plaques 2,5D vis-à-vis de l'irradiation à fortes doses (supérieures à 100 dpa SiC) est également en cours dans un réacteur expérimental (BOR60), ayant pour caloporteur le sodium liquide à cette même température. Cette expérience devrait permettre d'obtenir des informations complémentaires et de confirmer l'absence d'interaction entre le sodium liquide et les composites SiC/SiC.

Annexe

Annexe I : Comparaison entre microsondes nucléaire et électronique

En dehors de cette étude centrée sur l'interaction SiC/métal, il est intéressant pour les métrologistes de voir si leurs mesures sont fiables en comparant différentes techniques d'analyse entre elles. Afin de mieux comprendre les systèmes et leurs mécanismes d'interaction, la microsonde nucléaire a été utilisée car cette dernière permet une détermination précise de la concentration en carbone. Les résultats obtenus par ces deux techniques sont donnés dans le Tableau 37. Les couches sont en général trop fines dans le système Ta/SiC pour que leurs compositions soient déterminées par microsonde nucléaire, hormis le composé ternaire, pour lequel les compositions obtenues avec les deux techniques sont proches. Les épaisseurs plus importantes dans le système Nb/SiC permettent de déterminer avec plus de précision les concentrations en carbone. Néanmoins, dans la plupart des cas, une surconcentration en C est observée par NRA comparativement à la Microsonde de Castaing. La NRA est moins sensible à la pollution de surface car la profondeur sondée est d'une dizaine de µm alors qu'elle est d'environ 1 µm avec la MASE. Par contre, dans le cas des couches fines et/ou irrégulières, cette profondeur d'analyse peut perturber la précision de la mesure car une interface peut être traversée en profondeur.

	Phase	Microsonde nucléaire		Microsonde de Castaing
		Couples de diffusion	Sandwich	Couples de diffusion
1200°C 1000h	TaC_{1-x}	---	$TaC_{0,87}$	$TaC_{0,71}$
	$Ta_5Si_3C_x$	$Ta_5Si_{2,90}C_{0,89}$	$Ta_5Si_{2,58}C_{0,62}$	$Ta_5Si_{2,93}C_{0,63}$
	Ta_5Si_3	---	---	$Ta_5Si_{2,88}$
	Ta_2Si	---	---	$Ta_2Si_{0,96}$
	NbC_{1-x}	$NbC_{1,12}$	$NbC_{1,01}$	$NbC_{0,68}$
	$Nb_5Si_3C_x$	$Nb_5Si_{3,04}C_{0,86}$	$Nb_5Si_{3,01}C_{0,84}$	$Nb_5Si_{2,86}C_{0,62}$
	NbC_{1-y}	---	---	$NbC_{0,59}$
	Nb_2C	$Nb_2C_{1,05}$	$Nb_2C_{1,03}$	$Nb_2C_{0,82}$
1350°C 100h	TaC_{1-x}	---		$TaC_{0,82}$
	$Ta_5Si_3C_x$	---		$Ta_5Si_{2,85}C_{0,61}$
	Ta_5Si_3	---		$Ta_5Si_{2,95}$
	Ta_2C	---		---
	Ta_2Si	---		$Ta_2Si_{0,99}$
	NbC_{1-x}	$NbC_{0,95}$		$NbC_{0,76}$
	$Nb_5Si_3C_x$	$Nb_5Si_{2,79}C_{0,81}$		$Nb_5Si_3C_{0,82}$
	NbC_{1-y}	---		$NbC_{0,71}$
	Nb_2C	$Nb_2C_{0,95}$		$Nb_2C_{0,95}$
1500°C 48h (Couple) 24h (Sand)	TaC_{1-x}	$TaC_{1,05}$	$TaC_{0,87}$	$TaC_{0,79}$
	$Ta_5Si_3C_x$	$Ta_5Si_{3,32}C_{0,83}$	$Ta_5Si_{3,11}C_{0,78}$	$Ta_5Si_3C_{0,76}$
	Ta_2C	---	$Ta_2C_{0,91}$	$Ta_2C_{0,95}$
	Ta_2Si	---	---	$Ta_2Si_{0,95}$
	NbC_{1-x}	$NbC_{0,97}$	---	$NbC_{0,80}$
	$Nb_5Si_3C_x$	$Nb_5Si_{2,99}C_{0,84}$	$Nb_5Si_{3,15}C_{0,84}$	$Nb_5Si_{3,07}C_{0,81}$
	NbC_{1-y}	---	---	---
	Nb_2C	$Nb_2C_{1,08}$	$Nb_2C_{0,96}$	$Nb_2C_{0,95}$

Tableau 37 : Composition des différentes phases par microsondes nucléaire et électronique

En conclusion, les résultats obtenus par microsonde nucléaire donnent des résultats proches de la MASE lorsque les épaisseurs des couches sont suffisamment importantes du fait de la taille de la sonde en NRA (3x3 µm). A haute température ($\geq 1350°C$), les épaisseurs formées sont donc suffisamment importantes pour donner des résultats proches. Ceci valide les résultats obtenus par microsonde électronique dans cette étude.

Références bibliographiques

[1] J. S. Cheon, C. B. Lee, B. O. Lee, J. P. Raison, T. Mizuno, F. Delage, and J. Carmack, “Sodium fast reactor evaluation: Core materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 392, no. 2, pp. 324–330, Jul. 2009.

[2] A. Ravenet, “Corps d’assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps.,” FR2951312, 2011.

[3] M. Zabiego, C. Sauder, C. Lorrette, and P. Guedeney, “Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultat et procédés de fabrication associés.,” FR2978697, 08-Feb-2013.

[4] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, “Handbook of SiC properties for fuel performance modeling,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 329–377, Sep. 2007.

[5] Rohm and Haas Co., “Product sheet.” .

[6] H. Kleykamp and G. Schumacher, “The Constitution of the Silicon-Carbon System,” *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 97, no. 6, pp. 799–804, Jun. 1993.

[7] J. Drowart, G. De Maria, and M. G. Inghram, “Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer,” *J. Chem. Phys.*, vol. 29, no. 5, p. 1015, 1958.

[8] S. C. Singhal, “Thermodynamic analysis of the high-temperature stability of silicon nitride and silicon carbide,” *Ceramurg. Int.*, vol. 2, no. 3, pp. 123–130, 1976.

[9] R. J. Price, “Properties of silicon carbide for nuclear fuel particle coatings,” *Nucl. Technol.*, vol. 35, Sep. 1977.

[10] D. M. Cupid and H. J. Seifert, “Thermodynamic calculations and phase stabilities in the Y-Si-C-O system,” *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 28, no. 1, pp. 90–100, Jun. 2007.

[11] V. F. Sears, “Neutron scattering lengths and cross sectioirn,” *Neutron News*, vol. 3, no. 3, 1992.

[12] T. Muroga, M. Gasparotto, and S. J. Zinkle, “Overview of materials research for fusion reactors,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 61–62, pp. 13–25, Nov. 2002.

[13] J. Schlosser, P. Chappuis, M. Chatelier, J. J. Cordier, P. Deschamps, L. Garampon, D. Guilhem, M. Lipa, and R. Mitteau, “In-service experience feedback of the Tore Supra actively cooled inner first wall,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 27, pp. 203–209, Mar. 1995.

[14] K. Ehrlich, E. E. Bloom, and T. Kondo, “International strategy for fusion materials development,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 283–287, Part 1, pp. 79–88, Dec. 2000.

[15] A. R. Raffray, R. Jones, G. Aiello, M. Billone, L. Giancarli, H. Golfier, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, S. Nishio, B. Riccardi, and M. S. Tillack, “Design and material issues for high performance SiCf/SiC-based fusion power cores,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 55, no. 1, pp. 55–95, May 2001.

[16] S. Nishio, S. Ueda, I. Aoki, R. Kurihara, T. Kuroda, H. Miura, T. Kunugi, Y. Seki, T. Nagashima, M. Ohta, J. Adachi, S. Yamazak, I. Kawaguchi, T. Hashimoto, K. Shinya, Y. Murakami, H. Takase, and T. Nakamura, “Improved tokamak concept focusing on easy maintenance,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 41, no. 1–4, pp. 357–364, Sep. 1998.

[17] Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager, A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi, and H. Hegeman, “Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 367–370, pp. 659–671, Aug. 2007.

[18] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, “A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems,” GIF-002-00, Dec. 2002.

[19] L. L. Snead, T. D. Burchell, and A. L. Qualls, “Strength of neutron-irradiated high-quality 3D carbon fiber composite,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 321, no. 2–3, pp. 165–169, Sep. 2003.

[20] L. L. Snead, T. D. Burchell, and Y. Katoh, “Swelling of nuclear graphite and high quality carbon fiber composite under very high irradiation temperature,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 381, no. 1–2, pp. 55–61, Oct. 2008.

[21] Y. Katoh, L. L. Snead, I. Szlufarska, and W. J. Weber, “Radiation effects in SiC for nuclear structural applications,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 143–152, Jun. 2012.

[22] C. Sauder, “Ceramic Matrix Composites: Nuclear Applications,” in *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ: Narottam P. Bansal and Jacques Lamon, 2014.
[23] D. M. Carpenter, “Manuscrit de thèse : An assessment of Silicon Carbide as a Cladding Material for Light Water Reactors,” Massachusetts Institute of Technology, 2010.
[24] H. Feinroth, “Water Cooled Nuclear Reactor and Fuel Elements Therefor,” US005182077, 26-Jan-1993.
[25] H. Feinroth, “Multi-layered ceramic tube for fuel containment barrier and other applications in nuclear and fossil power plants,” US2009/0032178A1, 05-Feb-2009.
[26] M. Ben-Belgacem, V. Richet, K. A. Terrani, Y. Katoh, and L. L. Snead, “Thermo-mechanical analysis of LWR SiC/SiC composite cladding,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 447, no. 1–3, pp. 125–142, Apr. 2014.
[27] L. Hallstadius, S. Johnson, and E. Lahoda, “Cladding for high performance fuel,” *Prog. Nucl. Energy*, vol. 57, pp. 71–76, May 2012.
[28] J. P. Dobisesky, “Reactor physics considerations for implementing silicon carbide cladding into a PWR environment,” Massachusetts institute of technology, Jun-2011.
[29] T. Cheng, J. R. Keiser, M. P. Brady, K. A. Terrani, and B. A. Pint, “Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 427, no. 1–3, pp. 396–400, Aug. 2012.
[30] K. A. Terrani, D. Wang, L. J. Ott, and R. O. Montgomery, “The effect of fuel thermal conductivity on the behavior of LWR cores during loss-of-coolant accidents,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 448, no. 1–3, pp. 512–519, May 2014.
[31] T. Hinoki, L. L. Snead, Y. Katoh, A. Hasegawa, T. Nozawa, and A. Kohyama, “The effect of high dose/high temperature irradiation on high purity fibers and their silicon carbide composites,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 307, pp. 1157–1162, 2002.
[32] G. A. Newsome, “The effect of neutron irradiation on silicon carbide fibers,” *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, vol. 18, no. 3, pp. 579 – 589, 1997.
[33] C. Sauder and J. Lamon, “Tensile creep behavior of SiC-based fibers with a low oxygen content,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1146–1156, Apr. 2007.
[34] J. . Sha, T. Nozawa, J. . Park, Y. Katoh, and A. Kohyama, “Effect of heat treatment on the tensile strength and creep resistance of advanced SiC fibers,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 329–333, pp. 592–596, Aug. 2004.
[35] C. Sauder, A. Brusson, and J. Lamon, “Influence of interface characteristics on the mechanical properties of Hi-Nicalon type-S or Tyranno-SA3 fiber-reinforced SiC/SiC minicomposites: influence of interface characteristics on the mechanical properties,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. 3, pp. 291–303, Feb. 2010.
[36] S. M. Dong, G. Chollon, C. Labrugere, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, and D. L. Jiang, “Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres,” *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 2371–2381, 2001.
[37] J. Rousseau, D. Perreux, and N. Verdiere, “The influence of winding patterns on the damage behaviour of filament-wound pipes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 9, pp. 1439–1449, 1999.
[38] J. Rousseau, “Manuscrit de thèse : Une approche expérimentale et théorique de l’effet du procédé de fabrication sur les performances d’une structure composite : Cas de l’enroulement filamentaire,” U.F.R des sciences et techniques de l’université de Franche-Comté, 1997.
[39] C. Sauder, “Manuscrit de thèse : Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone,” Bordeaux 1, 2001.
[40] Y. Katoh, T. Nozawa, L. L. Snead, K. Ozawa, and H. Tanigawa, “Stability of SiC and its composites at high neutron fluence,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 400–405, Oct. 2011.

[41] K. Ozawa, Y. Katoh, T. Nozawa, and L. L. Snead, “Effect of neutron irradiation on fracture resistance of advanced SiC/SiC composites,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 417, no. 1–3, pp. 411–415, Oct. 2011.
[42] T. Nozawa, Y. Katoh, and L. L. Snead, “The effect of neutron irradiation on the fiber/matrix interphase of silicon carbide composites,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 3, pp. 195–211, Feb. 2009.
[43] R. R. Naslain, “SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 75–84, 2005.
[44] R. Naslain, F. Langlais, and R. Fedou, “The CVI-processing of ceramic matrix composites,” *J. Phys. Colloq.*, vol. 50, no. C5, pp. C5–191–C5–207, May 1989.
[45] J. Lamon, “Stochastic approach to multiple cracking in composite systems based on the extreme-values theory,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1607–1614, Aug. 2009.
[46] N. Lissart and J. Lamon, “Damage and failure in ceramic matrix minicomposites: Experimental study and model,” *Acta Mater.*, vol. 45, no. 3, pp. 1025–1044, Mar. 1997.
[47] G. N. Morscher and J. Martinez-Fernandez, “Fiber effects on minicomposite mechanical properties for several silicon carbide fiber-chemically vapor-infiltrated silicon carbide matrix systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 1, pp. 145–155, 1999.
[48] T. Morimoto, K. Yamamoto, and S. Ogihara, “Strength improvement on an imaginary SiC fiber of ideal diameter and reduced internal defects estimated from the Weibull scaling of Tyranno ZMI fiber,” *JSME Int. J. Ser. Solid Mech. Mater. Eng.*, vol. 49, no. 1, pp. 15–19, 2006.
[49] H. Cherouali, “Manuscrit de thèse : Rôle des interphases et de la rugosité dans le comportement interfacial de composites monofilamentaires à matrice fragile,” Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, Lyon, 1998.
[50] H. Martin and L. Meyer, “Der Mechanismus der Primärreaktion zwischen Kohlendioxyd bzw. Sauerstoff und Graphit. Kinetik der Kohleverbrennung,” *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 3, pp. 136–146, Mar. 1935.
[51] N. S. Jacobson and D. L. Myers, “Active oxidation of SiC,” *Oxid. Met.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 1–25, Feb. 2011.
[52] N. Jacobson, B. Harder, and D. Myers, “Oxidation transitions for SiC Part I. Active-to-passive transitions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 3, pp. 838–844, Mar. 2013.
[53] B. Harder, N. Jacobson, and D. Myers, “Oxidation transitions for SiC Part II. Passive-to-active transitions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, p. n/a–n/a, Dec. 2012.
[54] C. Wagner, “Passivity during the oxidation of oilicon at elevated temperatures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 9, pp. 1295–1297, Sep. 1958.
[55] E. A. Gulbransen and S. A. Jansson, “The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide,” *Oxid. Met.*, vol. 4, no. 3, pp. 181–201, 1972.
[56] J. W. Hinze and H. C. Graham, “The active oxidation of Si and SiC in the viscous gas-flow regime,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 7, pp. 1066–1073, Jul. 1976.
[57] E. T. Turkdogan, P. Grieveson, and L. S. Darken, “Enhancement of diffusion-limited rates of vaporization of metals,” *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 8, pp. 1647–1654, 1963.
[58] D. E. Rosner and H. D. Allendorf, “High-temperature kinetics of the oxidation and nitridation of pyrolytic silicon carbide in dissociated gases,” *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 9, pp. 1829–1839, Apr. 1970.
[59] R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, and L. Brewer, “High-temperature vaporization behavior of oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg,” *J Phys Chem Ref Data*, vol. 16, no. 3, 1987.
[60] J. J. Gangler, W. A. Sanders, and I. L. Drell, “Uranium dioxide compatibility with refractory metals, carbides, borides, nitrides, and oxides between 3500° and 5000°F,” Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, Technical Note NASA TN D-262, Feb. 1960.
[61] R. Theisen, “Electron microprobe analysis of nuclear materials,” Ispra Joint Nuclear Research Center - Italy, EUR 1643.e, 1964.

[62] R. Theisen, “Applications of X-ray microanalysis and X-ray projection microradiography to the study of unirradiated and irradiated high temperature reactor fuels,” presented at the International symposium on electron microprobe analysis quantitative and structural analysis of nuclear materials, Ispra Joint Nuclear Research Center - Italy, 1963, pp. 63 – 90.
[63] I. F. Ferguson and D. E. Y. Walker, “The high temperature reaction between uranium monocarbide and silicon carbide,” *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, p. 35, 1970.
[64] J. A. Crofts, “C.E.G.B Report RD/B/M1589,” 1970.
[65] A. Solomon, S. Revankar, and J. K. McCoy, “Enhanced thermal conductivity oxide fuels,” Purdue University School of Nuclear Engineering, 2006.
[66] G. C. Allen, J. A. Crofts, and T. Swan, “The high temperature reactions between uranium dioxide and silicon carbide,” Materials science division, Central electricity generating board, Berkeley nuclear laboratories, Berkeley, Gloucestershire, U.K., 1970.
[67] W. Lippmann, J. Knorr, R. Nöring, and M. Umbreit, “Investigation of the use of ceramic materials in innovative light water reactor–fuel rod concepts,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 205, no. 1, pp. 13–22, 2001.
[68] J. Wang, “Manuscrit de thèse : Developing a high thermal conductivity nuclear fuel with silicon carbide additives,” University of Florida, 2008.
[69] A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, and B. M. Mogutnov, “Thermodynamics of Na2O-SiO2 melts,” *Inorg. Mater.*, vol. 36, no. 6, pp. 529–543, 2000.
[70] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, and C. E. Johnson, “Thermodynamic review and calculations—alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 178–226, Sep. 1981.
[71] W. H. Cook, “Corrosion resistance of various ceramics and cermets to liquid metals,” Oak Ridge National Laboratory, ORNL-2391, May 1960.
[72] S. Kano, E. Yoshida, Y. Hirakawa, Y. Tachi, H. Haneda, and T. Mitsuhashi, “Sodium compatibility of ceramics,” in *Liquid metal systems*, H.U. Borgstedt, 1995, pp. 85 – 94.
[73] T. K. Li, D. A. Hirschfeld, and J. J. Brown, “Alkali corrosion resistant coatings for Si3N4 ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 16, pp. 4455–4461, 1997.
[74] L. C. Shoujun Wu, “Corrosion of SiC/SiC composite in Na2SO4 vapor environments from 1000 to 1500 °C,” *Compos. Part - Aplied Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 9, pp. 1396–1401, 2006.
[75] R. G. Munro and S. J. Dapkunas, “Corrosion characteristics of silicon carbide and silicon nitride,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 98, no. 5, pp. 607–631, 1993.
[76] N. S. Jacobson, J. L. Smialek, and D. S. Fox, “Molten salt corrosion of SiC and Si3N4,” Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, NASA TM 101346, Nov. 1988.
[77] P. Trabuc, L. Pignoly, P. Taraud, and S. Trambaud, “Etude de compatibilité de matériaux inertes (TiC, ZrC, TiN, ZrN, TZM, Cr, SiC) dans le cadre de l’irradiation FUTURIX-Mi,” CEA, NT DTN/STPA/LPC 2004-015, Mar. 2004.
[78] R. C. Asher, “A lamellar compound of sodium and graphite,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 10, no. 3, pp. 238–249, 1959.
[79] J. J. Gill, “Sodium-graphite interaction and graphite protective coatings,” Atomics international, NAA-SR-6094, May 1961.
[80] R. H. Davidson, “Moderator element failures in the Hallam nuclear power facility,” *Trans Am Nucl Soc*, vol. 8, p. 35, 1965.
[81] B. Longson and A. W. Thorley, “Solubility of carbon in sodium,” *J. Appl. Chem.*, vol. 20, no. 12, pp. 372–379, 1970.
[82] R. Ainsley, L. P. Hartlib, P. M. Holroyd, and G. Long, “The solubility of carbon in sodium,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 52, no. 2, pp. 255–276, Oct. 1974.
[83] R. E. Smallwood, *Refractory metals and their industrial applications - ASTM Special Technical Publication Vol. 849*. 1983.
[84] *HSC: Chemistry - V6.12 (Thermochemical Database)*. Outotec Research Oy: Finland, 2007.
[85] S. B. Lyon, “Corrosion of tantalum and niobium and their alloys,” in *Non-Ferrous Metals and Alloys*, 2010.

[86] G. Reffo, F. Fabbri, K. Wisshak, and F. Käppeler, “Fast neutron capture cross sections and related gamma-ray spectra of niobium-93, rhodium-103 and tantalum-181,” *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 80, pp. 630 – 647, 1982.
[87] K. N. Strafford, “A comparison of the high temperature nitridation and oxidation behaviour of metals,” *Corros. Sci.*, vol. 19, pp. 49 – 62, 1979.
[88] M. G. Cowgill and J. Stringer, “The effect of oxygen pressure on the high temperature oxidation of tantalum,” *J. Common Met.*, vol. 2, no. 2, pp. 233–240, 1960.
[89] E. C. Miller, *Liquid Metals Handbook*, Atomic Energy Commission, Navy Department. Washington, DC, 1952.
[90] M. G. Barker, *Rev. Int. Hautes Températures Réfract.*, vol. 16, pp. 237 – 243, 1979.
[91] J. F. Smith, O. N. Carlson, and R. R. De Avillez, “The niobium - carbon system,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 148, pp. 1 – 16, 1987.
[92] K. Frisk and A. Fernandez Guillermet, “Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system,” *J. Alloys Compd.*, vol. 238, pp. 167 – 179, 1996.
[93] G. Hörz, K. Lindenmaier, and R. Klaiss, “High-temperature solid solubility limit of carbon in niobium and tantalum,” *J. Common Met.*, vol. 35, no. 1, pp. 97–105, 1974.
[94] R. W. Powers and M. V. Doyle, “Carbon Tantalum Internal Friction Peak,” *J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 2, p. 255, 1957.
[95] K. Yvon, H. Nowotny, and R. Kieffer, “Die Kristallstruktur der Subcarbide von Übergangsmetallen,” *Monatshefte Für ChemieChemical Mon.*, vol. 98, no. 1, pp. 34–44, 1967.
[96] E. Rudy and C. E. Brukl, “Lower-temperature modifications of Nb2C and V2C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, no. 5, pp. 265–268, 1967.
[97] S. I. Alyamovskii, G. P. Shveikin, P. V. Gel’d, and S. I. Volkova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 12, p. 135, 1976.
[98] E. K. Storms, *The refractory carbides*. Academic Press, New York, 1967.
[99] R. K. Viswanadham and C. A. Wert, “Electron Microscopic Study of Precipitation in the System Niobium - Carbon,” *J. Common Met.*, vol. 35, pp. 135 – 150, 1976.
[100] R. P. Elliott, *Trans. ASM*, vol. 53, 1961.
[101] E. Gebhardt, E. Fromm, and U. Roy, *Z. Für Met.*, vol. 57, p. 682, 1966.
[102] H. Kimura and Y. Sasaki, “The Phase Diagram of the Niobium - Carbon System,” *Trans JIM*, vol. 2, no. 2, 1961.
[103] E. Rudy, S. Windisch, and C. E. Brukl, “Plansee Berichte für Pulvermetallurgie,” 16, 1968.
[104] E. K. Storms and N. H. Krikorian, “The niobium - niobium carbide system,” *J. Phys. Chem.*, vol. 64, no. 10, pp. 1471–1477, 1960.
[105] E. Rudy and D. P. Harmon, “Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems - Part I. related binary systems - Volume V. Ta-C system.,” AFML-TR-65-2, 1965.
[106] G. Brauer and R. Lesser, *Z. Für Met.*, vol. 50, p. 8, 1959.
[107] R. L. Crane and F. Ostermann, “An X-ray diffraction analysis of the ζ phase in dilute Nb-C alloys,” *Metall. Trans. B*, vol. 2, p. 3487, Dec. 1971.
[108] E. Parthé and K. Yvon, “On the crystal chemistry of the close packed transition metal carbides. II. A proposal for the notation of the different crystal structures,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 26, no. 2, pp. 153–163, 1970.
[109] J. Billingham, P. S. Bell, and M. H. Lewis, “Vacancy short-range order in substoichiometric transition metal carbides and nitrides with the NaCl structure. I. Electron diffraction studies of short-range ordered compounds,” *Acta Crystallogr. A*, vol. 28, no. 6, pp. 602–606, 1972.
[110] J. D. Venables and M. H. Meyerhoff, “NBS Spec. Publ. No. 364,” 1972.
[111] V. Moisy-Maurice, C. H. De Novion, A. N. Christensen, and W. Just, “Elastic diffuse neutron scattering study of the defect structure of TiC0,76 and NbC0,73,” *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 661–665, 1981.

[112] A. A. Rempel, S. Z. Nazarova, and A. I. Gusev, “Effect of atomic ordering on the heat capacity of non-stoichiometric niobium carbide,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 86, no. 1, pp. K11 – K14, 1984.
[113] G. V. Samsonov, V. S. Neshpor, and V. A. Ermakova, “Properties of the Niobium - Silicon System,” *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, vol. 3, pp. 868–878, 1958.
[114] E. L. Haase and O. Meyer, “High Tc phases in the Nb-Si, Nb-Ge and the Nb-Ge-Si ternary systems,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, no. 1, pp. 541 – 544, 1981.
[115] R. H. Hammond and Z. Hazra, *Proc. 13th Int. Conf. Low Temp. Phys. Held Boulder*, Aug. 1972.
[116] W. K. Wang, Y. Syono, T. Goto, H. Iwasaki, A. Inoue, and T. Masumoto, “Formation of FCC solid solution in Nb-Si system under shock compression,” *Scr. Metall.*, vol. 15, no. 12, pp. 1313–1316, 1981.
[117] F. Galasso and J. Pyle, “Nb3Si, a superconductor with the ordered Cu3Au structure.,” *Acta Crystallogr.*, vol. 16, pp. 228 – 229, 1963.
[118] J.-M. Léger and H. T. Hall, “Pressure and temperature formation of A3B compounds I. Nb3Si and V3Al,” *J. Common Met.*, vol. 32, no. 2, pp. 181–187, 1973.
[119] H. Schachner, E. Cerwenka, and H. Nowotny, “Neue Silizide vom M5Si3-Typ mitD 88-Struktur,” *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.*, vol. 85, no. 1, pp. 245–254, 1954.
[120] M. E. Schlesinger, “The Si - Ta (Silicon - Tantalum) System,” *J. Phase Equilibria*, vol. 15, no. 1, pp. 90 – 95, 1994.
[121] H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer, and F. Benesovsky, “Röntgenographische Untersuchungen im System Tantal-Silizium,” *Monatshefte Für ChemieChemical Mon.*, vol. 84, no. 1, pp. 1–12, 1953.
[122] R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Nowotny, and H. Schachner, “Beitrag zum System Tantal-Silizium,” *Z. Für Met.*, vol. 44, pp. 242 – 246, 1953.
[123] M. E. Schlesinger, H. Okamoto, A. B. Gokhale, and R. Abbaschian, “The Nb-Si (Niobium-Silicon) system,” *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 4, pp. 502–509, Aug. 1993.
[124] L. Brewer and O. Krikorian, “Reactions of refractory silicides with carbon and nitrogen,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, no. 1, p. 38, 1956.
[125] A. L. Burykina, L. V. Strashinskaya, and T. M. Evtushok, “Investigation of the interaction of silicon carbide with refractory metals and oxides,” *Sov. Mater. Sci. Transl Fiz.-Khimicheskaya Mekhanika Mater. Sci. Ukr. SSR*, vol. 4, no. 3, pp. 220–223, 1968.
[126] M. N. Rahaman, T. Huang, A. Yao, B. S. Bal, and Y. Li, “SiC nanoparticle-reinforced Al2O3–Nb composite as a potential femoral head material in total hip arthroplasty,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 8, pp. 1197–1203, Oct. 2010.
[127] C. E. Brukl, “Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems Part II. Ternary Systems Vol VII. The Ti-Si-C, Nb-Si-C and W-Si-C Systems,” Technical report NO. AFML-TR-65-2, Dec. 1965.
[128] H. Nowotny, B. Lux, and H. Kudielka, “Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff,” *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.*, vol. 87, no. 3, pp. 447–470, May 1956.
[129] N. C. Birla and M. Hoch, “The age hardening characteristics of Nb-Base alloys containing carbon and/or silicon: Part I.(Nb-15 At. Pct Hf),” *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. 8, pp. 1631–1643, 1975.
[130] D. L. Yaney and A. Joshi, “Reaction between niobium and silicon carbide at 1373 K,” *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 10, pp. 2197–2208, 1990.
[131] T. C. Chou, “High temperature interfacial reactions of SiC with metals,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 9, no. 3, p. 1525, May 1991.
[132] C. Colin, “Manuscrit de thèse : Réactivité chimique à haute température de renforts SiC vis-à-vis de matrices métalliques ou intermétalliques réfractaires,” Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon, 1993.
[133] M. Naka and J. C. Feng, “Phase reaction and diffusion path of SiC/Nb system,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, vol. 16B, pp. 1143 – 1146, 1993.

[134] J. C. Schuster, “Silicon carbide and transition metals: a critical evaluation of existing phase diagram data supplemented by new experimental results,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 12, pp. 173 – 177, 1993.
[135] A. Joshi, H. S. Hu, L. Jesion, J. J. Stephens, and J. Wadsworth, “High-temperature interactions of refractory metal matrices with selected ceramic reinforcements,” *Metall. Trans. A*, vol. 21, no. 11, pp. 2829–2837, 1990.
[136] C. R. Kao, J. Woodford, and Y. A. Chang, “Reactive diffusion between silicon and niobium carbide: Application to the in-situ synthesis of a silicon carbide - niobium disilicide composite,” in *Design Fundamentals of High Temperature Composites, Intermetallics, and Metal-Ceramics Systems*, The Minerals, Metals and Metarials Society., Edited by R.Y. Lin, Y.A. Chang, R.G. Reddy and C.T. Liu, 1995.
[137] C. R. Kao, J. Woodford, and Y. A. Chang, “A mechanism for reactive diffusion between Si single crystal and NbC powder compact,” *J. Mater. Res.*, vol. 11, no. 04, pp. 850–854, 1996.
[138] J. Woodford, C. Y. Yang, and Y. A. Chang, “The effect of NbC porosity on reaction-layer microstructure in NbC| Si diffusion couples,” *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 01, pp. 248–252, 2000.
[139] A. Grechnev, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, U. Jansson, and O. Wilhelmsson, “Layered compound Nb3SiC2 predicted from first-principles theory,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 15, p. 3071, 2004.
[140] M. Naka, T. Saito, and I. Okamoto, “Niobium silicides at interface between niobium and SiC,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 875–876, 1987.
[141] M. Naka and T. Saito, “Niobium interlayer for joining SiC to stainless steel,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 10, no. 6, pp. 339–340, 1991.
[142] M. Naka and J. C. Feng, “Phase reactions and interface strength of SiC/Nb couples,” in *Strength of Materials*, The Japan Institute of Metals., Oikawa et al. (eds)4, 1994.
[143] M. Naka, “Interfacial reactions between silicon base ceramics and metals,” *Metarials Sci. Res. Int.*, vol. 2, no. 4, pp. 273 – 274, 1996.
[144] J. O. Olowolafe, J. S. Solomon, W. Mitchel, and W. V. Lampert, “Thermal and electrical properties of Au/B4C, Ni/B4C, and Ta/Si contacts to silicon carbide,” *Thin Solid Films*, vol. 479, no. 1–2, pp. 59–63, May 2005.
[145] T. Nakamori, T. Tsuruoka, T. Kanamori, and S. Shibata, “Ta-Si-C high resistivity thin films for thermal printing heads,” *Compon. Hybrids Manuf. Technol. IEEE Trans. On*, vol. 10, no. 3, pp. 446–451, 1987.
[146] K. M. Geib, C. Wilson, R. G. Long, and C. W. Wilmsen, “Reaction between SiC and W, Mo, and Ta at elevated temperatures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 6, p. 2796, 1990.
[147] Y. Cao, S. A. Pérez-García, and L. Nyborg, “Interface Reactions and Electrical Properties of Ta/4H-SiC Contacts,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 556–557, pp. 713–716, 2007.
[148] J. S. Chen, E. Kolawa, M.-A. Nicolet, R. P. Ruiz, L. Baud, C. Jaussaud, and R. Madar, “Reaction of Ta thin film with single crystalline (001) β-SiC,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 4, p. 2169, 1994.
[149] J. C. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, “Phase formation and diffusion path of SiC/Ta/SiC joint,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, no. 13, pp. 1116–1117, 1997.
[150] S. Barzilai, A. Raveh, and N. Frage, “Inter-diffusion of carbon into niobium coatings deposited on graphite,” *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 450–456, Feb. 2006.
[151] S. Barzilai, N. Frage, and A. Raveh, “Niobium layers on graphite: Growth parameters and thermal annealing effects,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 14–15, pp. 4646–4653, Apr. 2006.
[152] B. B. Yu and R. F. Davis, “Self-diffusion of 95Nb in single crystals of NbCx,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 42, no. 2, pp. 83–87, 1981.
[153] W. F. Brizes, L. H. Cadoff, and J. M. Tobin, “Carbon diffusion in the carbides of niobium,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 20, pp. 57 – 67, 1966.
[154] R. Resnick, R. Steinitz, and L. Seigle, “Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurements,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 233, pp. 1915 – 1918, Oct. 1965.

[155] J. Woodford and Y. A. Chang, “Interdiffusion in the carbides of the Nb-C system,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. 11, pp. 2717–2726, 1998.
[156] C. Milanese, V. Buscaglia, F. Maglia, and U. Anselmi-Tamburini, “Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 16, pp. 4837–4846, Sep. 2003.
[157] C. Wagner, “The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems,” *Acta Metall.*, vol. 17, no. 2, pp. 99–107, 1969.
[158] V. Buscaglia and U. Anselmi-Tamburini, “On the diffusional growth of compounds with narrow homogeneity range in multiphase binary systems,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 525–535, 2002.
[159] S. Prasad and A. Paul, “Growth mechanism of phases by interdiffusion and diffusion of species in the niobium–silicon system,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 4, pp. 1577–1585, Feb. 2011.
[160] S. Prasad and A. Paul, “Growth mechanism of the NbSi2 and Nb5Si3 phases by reactive diffusion in Nb (X=Ti, Mo, or Zr)–Si systems,” *Intermetallics*, vol. 22, pp. 210–217, Mar. 2012.
[161] A. Paul, M. J. . van Dal, A. . Kodentsov, and F. J. . van Loo, “The Kirkendall effect in multiphase diffusion,” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 3, pp. 623–630, Feb. 2004.
[162] A. Paul, A. A. Kodentsov, and F. J. J. van Loo, “Physico-chemical analysis of compound growth in a diffusion couple with two-phase end-members,” *Intermetallics*, vol. 14, no. 12, pp. 1428–1432, Dec. 2006.
[163] C. Ghosh and A. Paul, “A physico-chemical approach in binary solid-state interdiffusion,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 6, pp. 1927–1939, Apr. 2007.
[164] M. Ukegawa, A. Yamauchi, A. Kobayashi, and K. Kurokawa, “Interfacial reactions in Nb/NbSi2 and Nb/NbSi2–B systems,” *Vacuum*, vol. 83, no. 1, pp. 157–160, Sep. 2008.
[165] M. Naka, T. Saito, and I. Okamoto, “Effect of a silicon sintering additive on solid state bonding of SiC to Nb,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 1983–1987, 1991.
[166] K. Jung, Y. Sutou, and J. Koike, “Improved microstructure and ohmic contact of Nb electrode on n-type 4H-SiC,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6922–6928, Sep. 2012.
[167] W. F. Brizes, “Diffusion of carbon in the carbides of tantalum,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 227–231, 1968.
[168] E. Fromm, E. Gebhardt, and U. Roy, “Diffusion des Kohlenstoffs in den Karbidphasen des Tantals,” *Z. Für Met.*, vol. 57, no. 11, pp. 808 – 811, 1966.
[169] R. Resnick and L. Seigle, “The diffusion of carbon in tantalum monocarbide,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 236, pp. 1732 – 1738, Dec. 1966.
[170] F. Christian, H. Sohma, T. Tanaka, H. Tanaka, K. Ohsasa, and T. Narita, “Growth rate constant and chemical diffusivity in silicides Mo5Si3 and Ta5Si3,” *Mater. Trans. JIM*, vol. 39, no. 2, pp. 286 – 291, 1998.
[171] C. Milanese, V. Buscaglia, F. Maglia, and U. Anselmi-Tamburini, “Reactive growth of tantalum silicides in Ta-Si diffusion couples,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 23, pp. 5859–5863, 2002.
[172] S. Roy and A. Paul, “Growth mechanism of tantalum silicides by interdiffusion,” *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 34, pp. 4215–4229, Dec. 2012.
[173] J. C. Feng, M. Naka, and J. C. Schuster, “SiC/Ta/SiC (Japonais),” *J Jpn. Inst Met.*, vol. 61, no. 5, pp. 456–461, 1997.
[174] J.-J. Ingremeau, “Manuscrit de thèse : Méthodologie d’optimisation d’un coeur de réacteur à neutrons rapides, application à l’identification de solutions (combustible, coeur, système) permettant des performances accrues: étude de trois concepts de coeurs refroidis à gaz, à l’aide de l’approche FARM,” Université Paris Sud-Paris XI, 2011.
[175] P. Rocabois, “Manuscrit de thèse : Stabilité Thermochimique des Composites Céramiques Base SiC : Approche Thermodynamique et Expérimentale du Système Si-O-C-N,” INPG, 1992.
[176] J. A. DiCarlo, “Fibers for structurally reliable metal and ceramic composites,” *JOM*, vol. 37, no. 6, pp. 44–49, 1985.
[177] S. G. Popov, J. J. Carbajo, V. K. Ivanov, and G. L. Yoder, “Thermophysical properties of MOX and UO2 fuels including the effects of irradiation,” Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, ORNL/TM-2000/351, 2000.

[178] S. Gossé, C. Guéneau, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Chatillon, and F. Le Guyadec, “Kinetic study of the UO2/C interaction by high-temperature mass spectrometry,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 238, no. 11, pp. 2866–2876, Nov. 2008.
[179] A. Berche, T. Alpettaz, S. Chatain, C. Blanc, S. Gossé, and C. Guéneau, “Thermodynamic study of the uranium–vanadium system,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 3, pp. 458–466, Mar. 2011.
[180] P. Gardie, G. Bordier, J. J. Poupeau, and J. Le Ny, “Thermodynamic activity measurements of U-Fe and U-Ga alloys by mass spectrometry,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 189, no. 1, pp. 85–96, Jul. 1992.
[181] R. S. Freund, R. C. Wetzel, and R. J. Shul, “Measurements of electron-impact-ionization cross sections of N2, CO, CO2, CS, S2, CS2, and metastable N2,” *Phys. Rev. A*, vol. 41, no. 11, p. 5861, 1990.
[182] R. S. Freund, R. C. Wetzel, R. J. Shul, and T. R. Hayes, “Cross-section measurements for electron-impact ionization of atoms,” *Phys. Rev. A*, vol. 41, no. 7, p. 3575, 1990.
[183] K. N. Joshipura, B. G. Vaishnav, and S. Gangopadhyay, “Electron impact ionization cross-sections of plasma relevant and astrophysical silicon compounds: SiH4, Si2H6, Si(CH3)4, SiO, SiO2, SiN and SiS,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 261, no. 2–3, pp. 146–151, Mar. 2007.
[184] M. Heyrman, “Manuscrit de thèse : Etude par spectrométrie de masse à haute température du système Al2O3-C : Application aux fours d’élaboration sous vide,” INPG, Grenoble, France, 2004.
[185] P. Rogl and H. Noël, “The C-Si-U system (carbon-silicon-uranium),” *J. Phase Equilibria*, vol. 16, no. 1, pp. 66–72, 1995.
[186] E. Buet, C. Sauder, D. Sornin, S. Poissonnet, J.-N. Rouzaud, and C. Vix-Guterl, “Influence of surface fibre properties and textural organization of a pyrocarbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiC minicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 2, pp. 179–188, Feb. 2014.
[187] F. Bernachy-Barbe, “Manuscrit de thèse : Caractérisation des mécanismes d’endommagement et modélisation du comportement mécanique sous chargements multi-axiaux de tubes composites SiC/SiC,” Ecole des Mines de Paris, CEA, 2014.
[188] C. Sauder and C. Lorrette, “Procédé de fabrication d’un composite à matrice céramique,” FR 2 972 448, 14-Sep-2012.
[189] A. Michaux, C. Sauder, G. Camus, and R. Pailler, “Young’s modulus, thermal expansion coefficient and fracture behavior of selected Si–B–C based carbides in the 20–1200°C temperature range as derived from the behavior of carbon fiber reinforced microcomposites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 12, pp. 3551–3560, Jan. 2007.
[190] L. Gélébart and C. Colin, “Effects of porosity on the elastic behaviour of CVI SiC/SiC composites,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 386–388, pp. 82–85, Apr. 2009.
[191] E. Rohmer, “Manuscrit de thèse : Caractérisation et modélisation mécanique de tubes composites SiCf/SiC,” Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2013.
[192] N. Lissart, “Manuscrit de thèse : Probabilité de rupture et fiabilité des composites à matrice céramique,” Université Bordeaux 1, Bordeaux, 1994.
[193] G. Camus, L. Guillaumat, and S. Baste, “Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading: I. Mechanical characterization,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 12, pp. 1363–1372, 1996.
[194] P. Forio, “Manuscrit de thèse : Comportement thermomécanique et durée de vie d’un composite SiC/SiC à matrice séquencée et autocicatrisante,” Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2000.
[195] G. Fantozzi and P. Reynaud, “Mechanical hysteresis in ceramic matrix composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 521–522, pp. 18–23, Sep. 2009.
[196] M. Moevus, D. Rouby, N. Godin, M. R’Mili, P. Reynaud, G. Fantozzi, and G. Farizy, “Analysis of damage mechanisms and associated acoustic emission in two SiC/[Si–B–C] composites

exhibiting different tensile behaviours. Part I: Damage patterns and acoustic emission activity," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 6, pp. 1250–1257, May 2008.

[197] J.-M. Domergue, E. Vagaggini, and A. G. Evans, "Relationships between Hysteresis Measurements and the Constituent Properties of Ceramic Matrix Composites: II, Experimental Studies on Unidirectional Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 10, pp. 2721–2731, Oct. 1995.

[198] L. Guillaumat, "Manuscrit de thèse : Microfissuration des CMC : Relation avec la microstructure et le comportement mécanique," Bordeaux 1, Bordeaux, 1994.

[199] P. Gudmundson and S. Östlund, "Prediction of thermoelastic properties of composite laminates with matrix cracks," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 2, pp. 95–105, 1992.

[200] W.-S. Kuo and T.-W. Chou, "Modeling of Nonlinear Constitutive Relations of Woven Ceramic Composites," in *Proceedings of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, J. B. W. Jr, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1991, pp. 1556–1573.

[201] M. Bouquet, J. M. Birbis, and J. M. Quenisset, "Toughness assessment of ceramic matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1–3, pp. 223–248, 1990.

[202] E. Buet, "Manuscrit de thèse : Influence des caractéristiques de surface des fibres de type Hi - Nicalon S et Tyranno SA3 sur le comportement mécanique des composites SiC/SiC," Université de Haute-Alsace, Mulhouse, 2013.

[203] J.-M. Domergue, F. E. Heredia, and A. G. Evans, "Hysteresis loops and the inelastic deformation of 0/90 ceramic matrix composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 1, pp. 161–170, 1996.