DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Utilisation de la NRA pour l'étude de l'interdiffusion C / O dans les composés de la famille IVb (Ti, Zr, Hf)

IBAF2016 #4.5-O_7

CEA Cadarache | DEN | DEC | SESC | LLCC

F. Réjasse[1], J. Léchelle[2], O. Rapaud[1], G. Martin[2], G. Carlot[2], O. Fiquet[2], H. Khodja[3]

1 : Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, UMR CNRS 7315, Centre Européen de la Céramique, 12, rue Atlantis, F-87068 Limoges Cedex, France

2 : CEA, DEN, DEC, SESC/LLCC Bât. 352, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, France

3 : CEA, Saclay, DSM/IRAMIS/SIS2M/LEEL UMR3299, CEA Saclay, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France

30 SEPTEMBRE 2016

www.cea.fr

SOMMAIRE

Contexte

Echantillons étudiés

NRA mise en œuvre

Résultats

Conclusions

CONTEXTE

Intérêt de TiC, ZrC, HfC

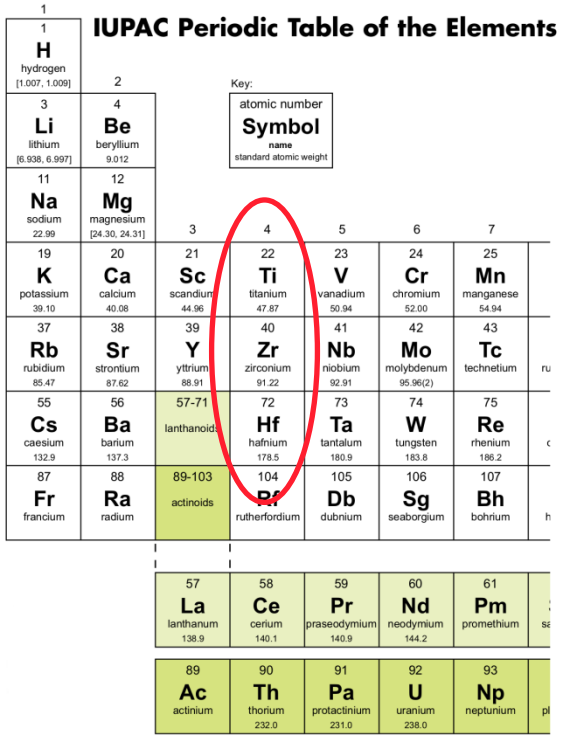
Influence de O sur leurs propriétés

CONTEXTE
Intérêt de TiC, ZrC, HfC

- Intérêt des carbures de Ti, Zr et Hf (1) :
  - Température de Fusion élevée :
    TiC : 3067°C, ZrC : 3420°C, HfC : 3928°C
  - Excellentes propriétés mécaniques à T et P élevées
  - Transparence aux neutrons

- Applications possibles :
  - Aéronautique
  - Nucléaire : gaines pour réacteurs de Génération IV (2)

- Points faibles : sensibilité à l'oxygène
  - Propriétés de frittage
  - Accélération de la cinétique de fluage



- D'où quantification de la solubilité de l'oxygène et de l'interdiffusion C-O :
  - dosage chimique précis des éléments légers C et O
  - un peu de temps de RBS+NRA facilité par le GDR CNRS 3584 «Thermodynamique des Matériaux à Haute Température »,

(1) F. Réjasse – Thèse de l'Université de Limoges (décembre 2015)
(2) S. Pellegrino – Thèse de l'Université Paris Sud (octobre 2015)

CONTEXTE

Echantillons étudiés

Système Ti-C-O

Système Hf-C-O

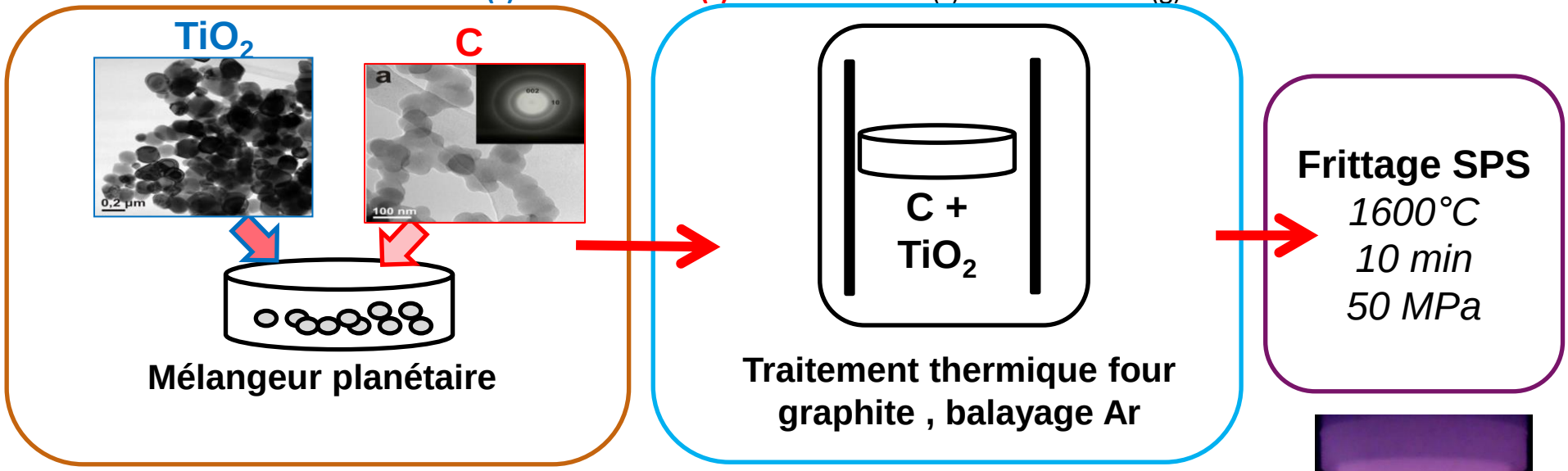
Echantillons étudiés

Système Ti-C-O

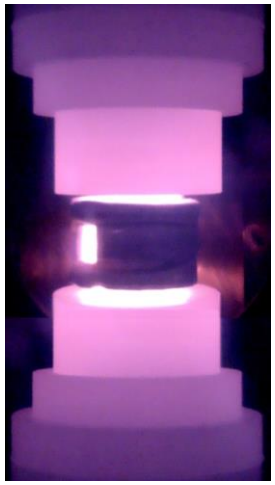
- Matériaux homogènes de référence :

Réaction globale de la réduction carbothermique de l'anatase

$$TiO_{2(s)} + (1+2x)\ C_{(s)} \rightarrow TiC_xO_{1-x\ (s)} + (1+x)\ CO_{(g)}$$



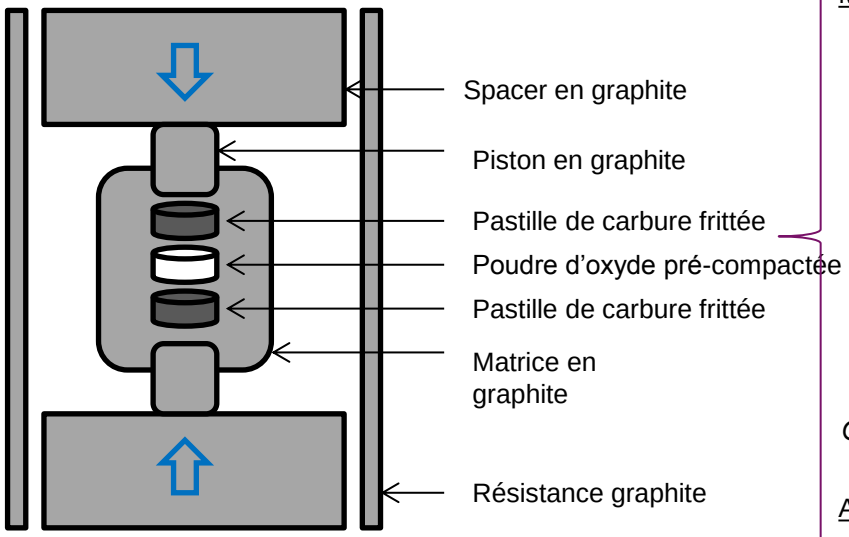
Stœchiométrie visée	Référence de l'échantillon	Analyse élémentaire IGA		Stœchiométrie recalculée
		O (wt. %)	C (wt. %)	
$TiC_{1.00}$	TiC-a	0,63	20,71	$TiC_{0,97}O_{0,03}$
$TiC_{0.90}O_{0.10}$	TiC90-a, TiO90-b, TiO90-c	2,96	18,37	$TiC_{0,91}O_{0,09}$
$TiC_{0.80}O_{0.20}$	TiC80-a	5,49	16,32	$TiC_{0,81}O_{0,19}$
$TiC_{0.70}O_{0.30}$	TiC70-dense-a, TiCO70poreux,	7,21	14,51	$TiC_{0,73}O_{0,27}$
$TiC_{0,50}O_{0,50}$	Ti2OC, TiCO50	10,60	12,86	$TiC_{0,56}O_{0,44}$



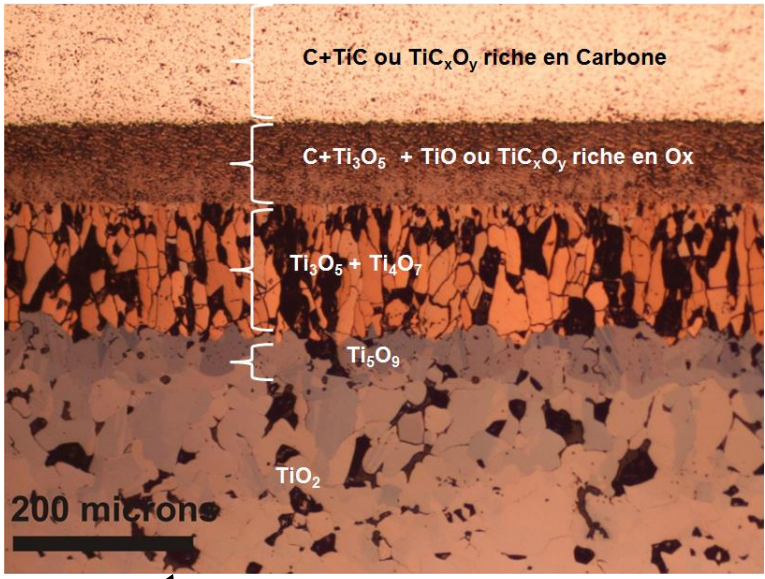
F. Réjasse – Thèse de l'Université de Limoges (décembre 2015)

Echantillons étudiés
Système Ti-C-O

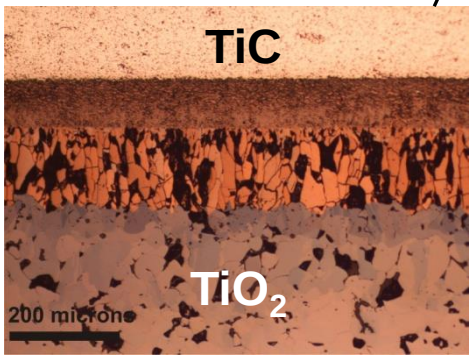
- Couples d'interdiffusion :
  - Couple de diffusion $TiC/TiO_2/TiC$
  - Couple de diffusion $TiC/Ti_3O_5/TiC$
- Conditions du Pressage à Chaud (Hot Pressing)
  - matrice en graphite
  - 1100°C – 2h – 10h
  - Balayage Ar
  - 50 MPa



F. Réjasse – Thèse de l'Université de Limoges (décembre 2015)



Microscopie optique :



Ti_nO_{2n-1}

Observations d'une section transversale
1100°C / 50MPa / 10h

Analyses NRA sur couple HP $TiC/TiO_2/TiC$ 1100°C/50MPa/2h:

- « TiO_2 avec photos »
- « Couple TiC avec photos »
- « Couple TiC-zoom »
- « $TiC-TiO_2$-c »
- « $TiC-TiO_2$-d »
- « TiO_2-b2 »
- « $TiC-TiO_2$-e »

Analyses NRA sur couple HP $TiC/Ti_3O_5/TiC$ 1100°C/50MPa/3h: TiC/Ti_3O_5-a

Echantillons étudiés
Système Hf-C-O

- Echantillons obtenus par réduction carbothermique de l'hafnie :
  - Traitement thermique dans un four à résistance graphite à 1650°C durant 8h
  - Compositions visées : $HfC_{0.85}O_{0.15}$ (limite de solution solide?)
  - DRX : 1 phase cristallisée correspondant à HfC_xO_y (cubiques à faces centrées)
  - Frittage par SPS de la poudre obtenue par réduction carbothermique : 2000°C, 5 minutes, 50MPa

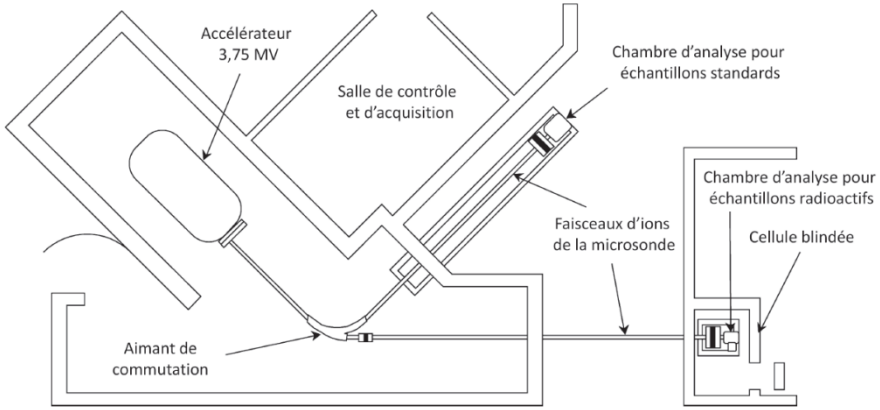
Stœchiométrie visée	Référence de l'échantillon	Analyse élémentaire	
		O (wt. %)	C (wt. %)
$HfC_{0.85}O_{0.15}$	« HfCO85_homo1 », « HfCO85_homo2 », « HfCO85_amas »	1,23	5,69

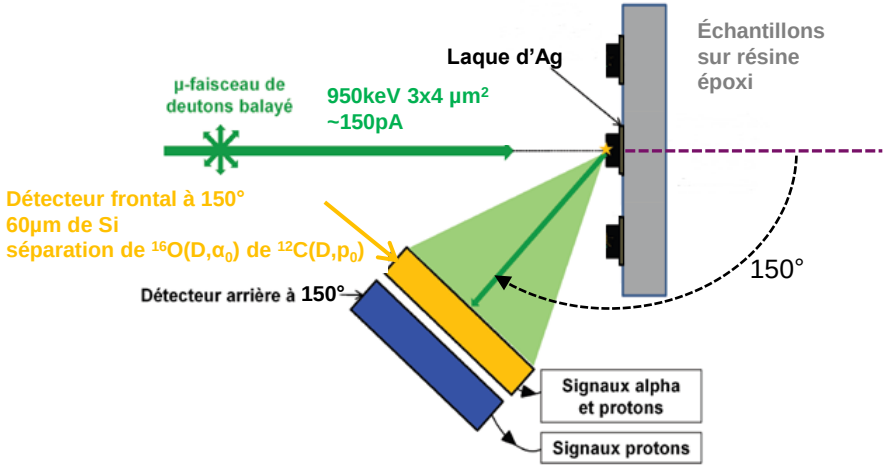
CONTEXTE

Echantillons étudiés

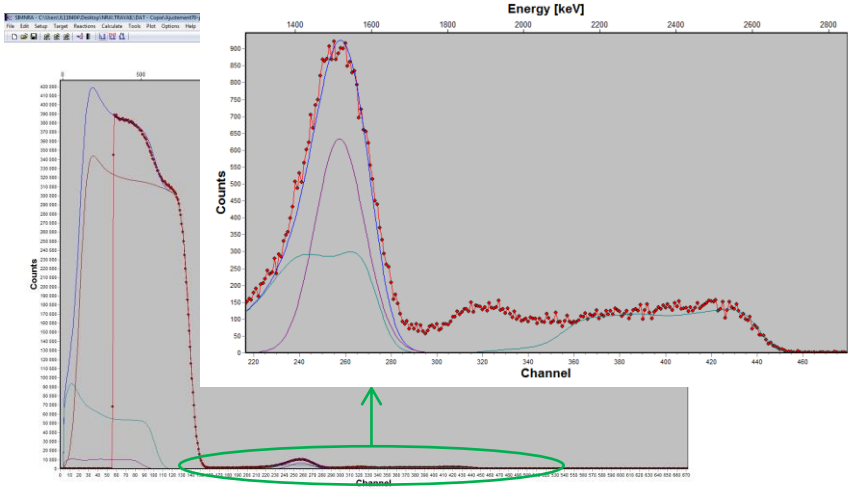
NRA mise en oeuvre

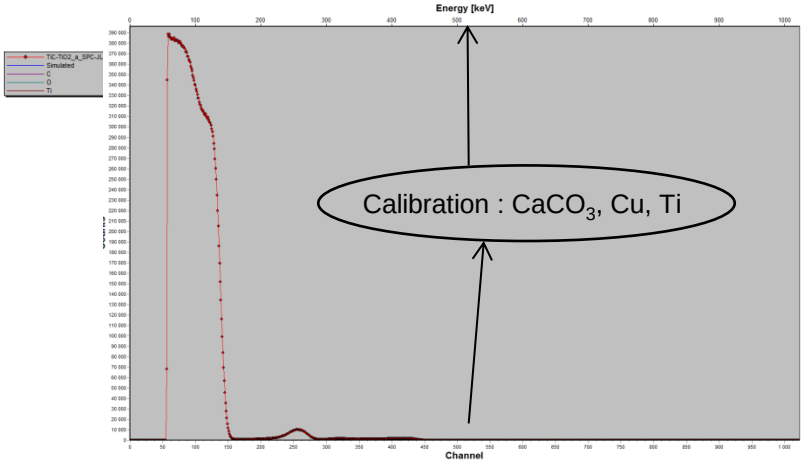
Mise en œuvre de la NRA





Microsonde nucléaire de Saclay CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL (1)





(1) : H. Khodja et al. The Pierre Süe nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Secttion B: Beam interactions with Materials and Atoms, 181 (1-4), pp83-86, 2001

CONTEXTE

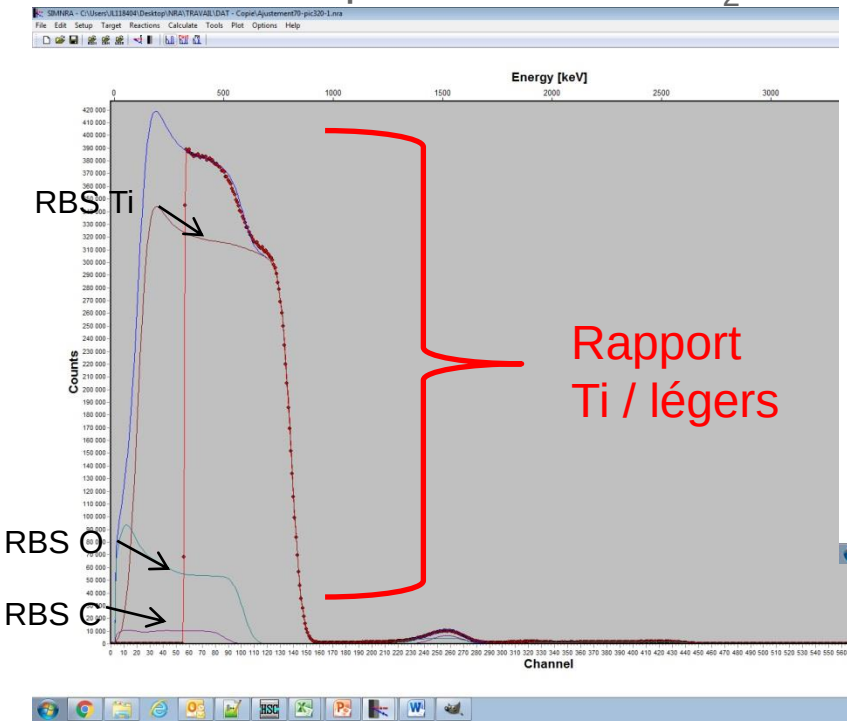
Echantillons étudiés

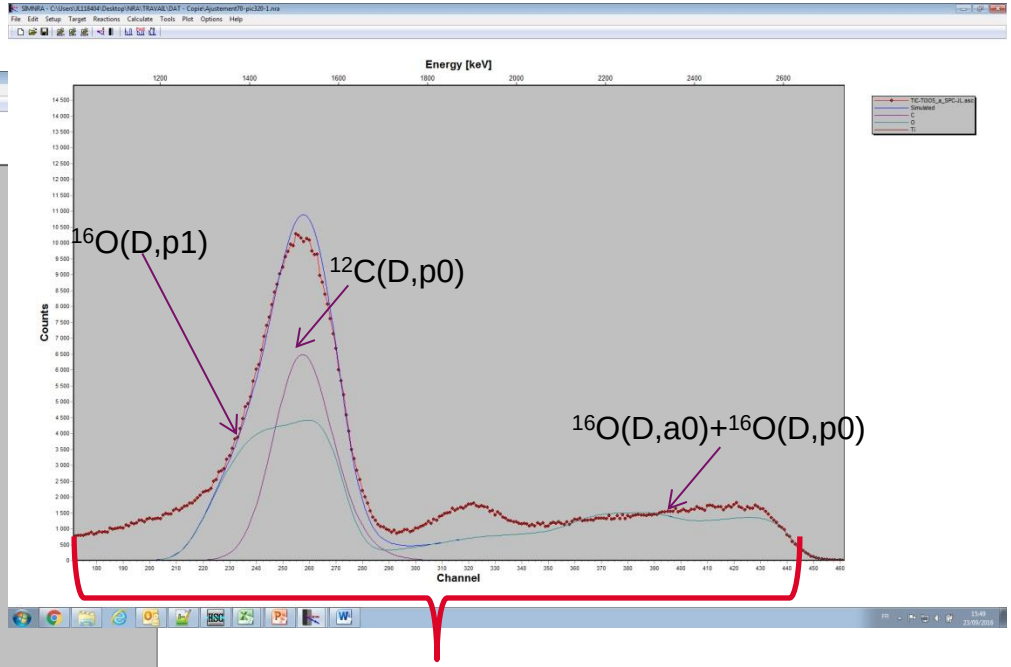
NRA mise en oeuvre

Résultats

Les échantillons homogènes : Visualisation d'un spectre – pics utilisés

- Cas du spectre de TiC-TiO_2 :





- Limitations de SIMNRA : impossible de ne faire varier que 2 éléments sur 3
  - Un **logiciel** a été développé en VB pour minimiser χ^2 en **appelant SIMNRA via une interface OLE** pour faire varier, entre autres, indépendamment Ti, C et O – **algorithme de type Hooke et Jeeves**
  - L'épaisseur active finie du détecteur n'est pas stockée dans les fichiers .nra et n'est pas accessible par l'interface OLE (par défaut 100µm contre 60µm ici)
  - Le logiciel n'a pas pu être utilisé, on a utilisé SIMNRA 6.06

Les échantillons homogènes : Test sensibilité de la méthode

- Les résultats sur échantillons homogènes :
  - TiO_2 — fit RBS+NRA :
    - $TiO_{2.22}$ sur 6.2 µm puis $TiO_{2.08}$ dessous
    - $TiO_{2.17}$ → TiO_2 + couche H_2O ou hydroxyles ?
    - $TiO_{2.26}$ sur 4.1 µm puis $TiO_{2.00}$ dessous
  - Ti_3O_5 — fit RBS+NRA : $TiO_{2.12}$ sur 3.82 µm puis Ti_3O_5 dessous

Comparaison analyses IGA (Instrumental Gas Analysis)

- Les oxycarbures :
  - $TiC_{0.90}O_{0.10}$ fit RBS+NRA : $TiC_{0.85}O_{0.15}$ sur 3.54 µm puis $TiC_{0.90}O_{0.10}$ — **$TiC_{0.91}O_{0.09}$**
  - $TiC_{0.80}O_{0.20}$ fit RBS+NRA : $TiC_{0.80}O_{0.20}$ — **$TiC_{0.81}O_{0.19}$**
  - $TiC_{0.70}O_{0.30}$ fit RBS+NRA :
    - poreux : $TiC_{0.52}O_{0.48}$ sur 3.38 µm puis $TiC_{0.70}O_{0.30}$ — **$TiC_{0.73}O_{027}$**
    - Dense : $TiC_{0.66}O_{0.44}$ sur 3.97 µm puis $TiC_{0.697}O$ — **$TiC_{0.73}O_{0.27}$**
  - $TiC_{0.50}O_{0.50}$ fit RBS+NRA : $TiC_{0.54}O_{0.46}$ — **$TiC_{0.56}O_{0.44}$**
  - $HfC_{0.85}O_{0.15}$ fit RBS+NRA : $HfC_{0.71}O_{0.29}$ sur 2.24 µm puis $HfC_{0.63}O_{0.37}$ — **$HfC_{0.91}O_{0.09}$**

Hypothèses

- **Existence de Ti^{6+} en phase solide avec des hydroxyles :**

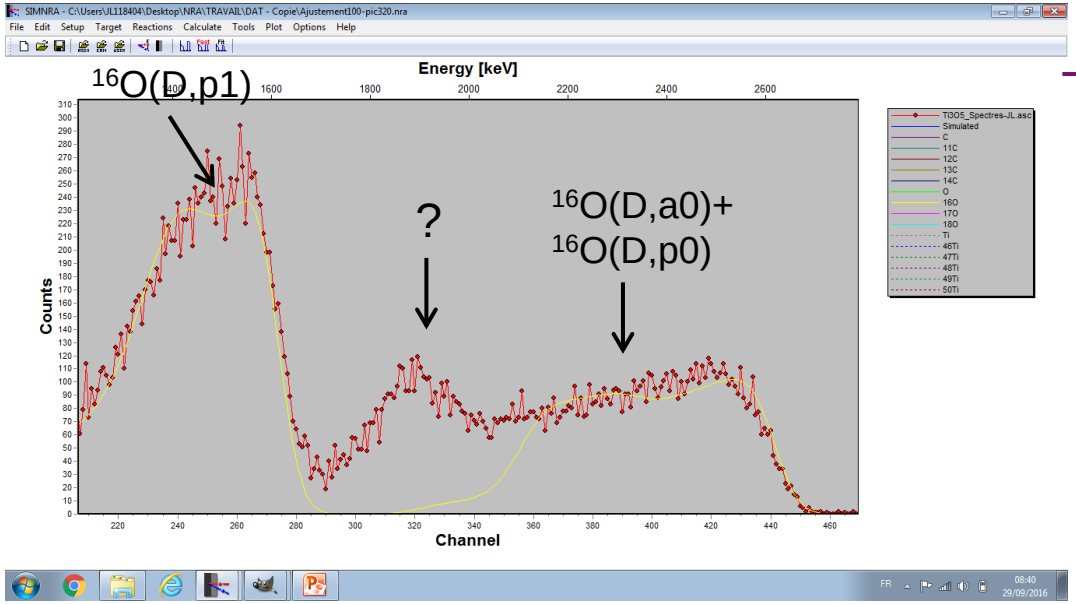
Characterization of B-TiO_2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis

Authors: May-Lozano, M.[1]; López-Medina, R.[2]; Rojas-García, E.[2]; Hernández-Pérez, I.[2]; Martínez-Delgadillo, S. A.[2]

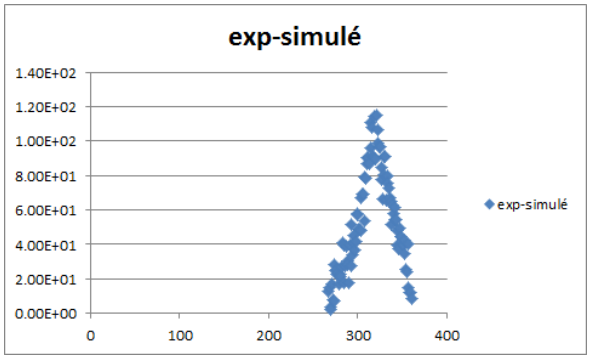
Source: Journal of Advanced Oxidation Technologies, Volume 19, Number 2, July 2016, pp. 326-337(12)

- Hydroxylation de la surface ? Effet des deutons du faisceau ?

Les échantillons homogènes : Un pic non identifié – exemple de Ti_3O_5

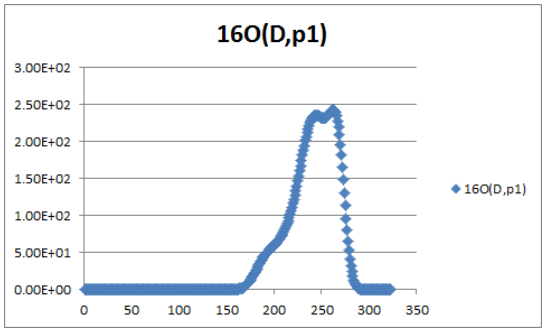


Soustraction : expérimental – simulé total



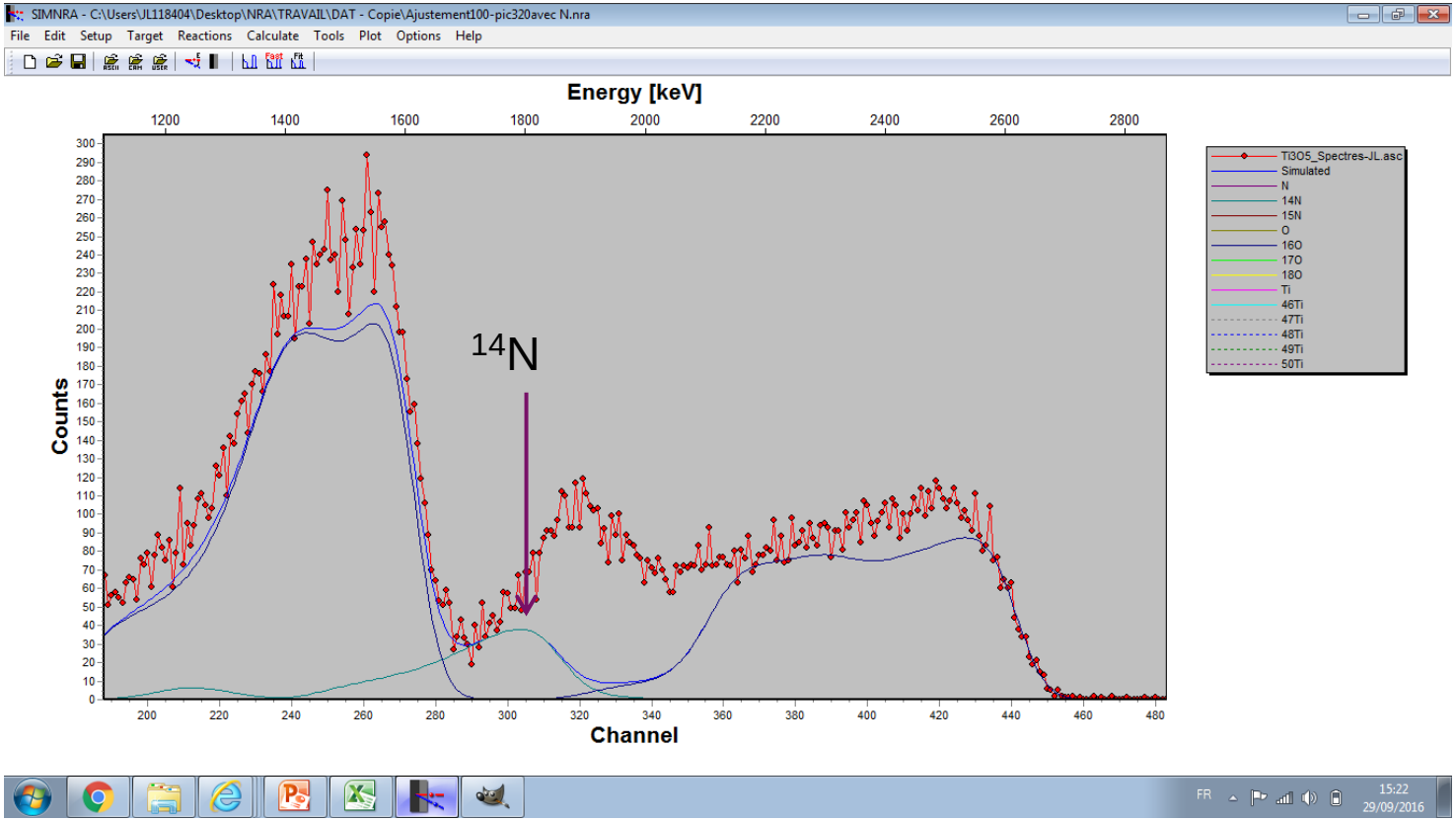
Comparaison à l'intensité de $^{16}O(D,p1)$: Aire (Exp. – simulé)/aire $^{16}O(D,p1)$

- Résultat pour Ti_3O_5
  - E=1900keV (celle de D_2^+)
  - Largeur à mi-hauteur : 38 canaux = 228 keV
  - Aire du pic/aire du pic $^{16}O(D,p1)$: 33.8%



Présence d'azote ?

- **Test de N avec tous les pics RBS de 14N et 15N et NRA :**
  - **^{14}N(D,a0), ^{14}N(D,a1), ^{14}N(D,p0),^{14}N(D,p1+2),^{14}N(D,p3),^{14}N(Dp4+5),**
  - **^{15}N(D,a0), ^{15}N(D,p5)**



- **Il ne s'agit pas de l'azote**

Les échantillons homogènes : Un pic non identifié - résultats

- Pic à 1900keV visible sur les échantillons riches en O :
  - E=1900keV (celle de D_2^+)
  - Largeur : 228keV
  - Aire du pic/aire du pic $^{16}O(D,p1)$: 21 à 44%

échantillon	Rapport aire des pics
TiO_2	44%
$TiC\text{-}TiO_2$	37 à 43% (échantillonnage)
Ti_3O_5	26 à 42% (une mesure peu précise)
$TiC\text{-}Ti_3O_5$	21%
Ti_2CO	33%

- Dû à des hydroxyles en surface ?

Les couples de diffusion : Comparaison NRA - MEB WDS

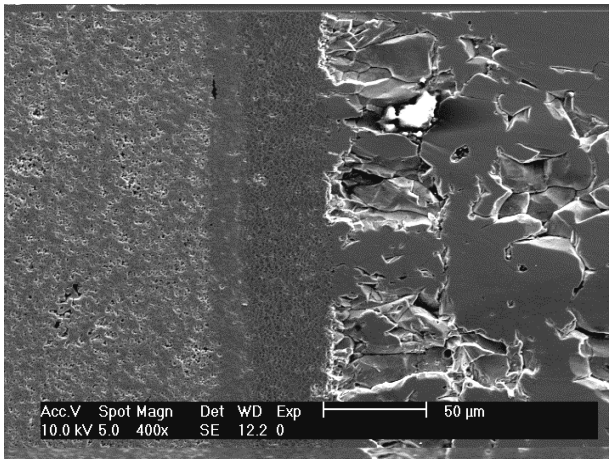
- TiC-TiO_2 le long du profil de diffusion

TiC → Distance à l'interface initiale (fil de Pt/Rh) → TiO_2

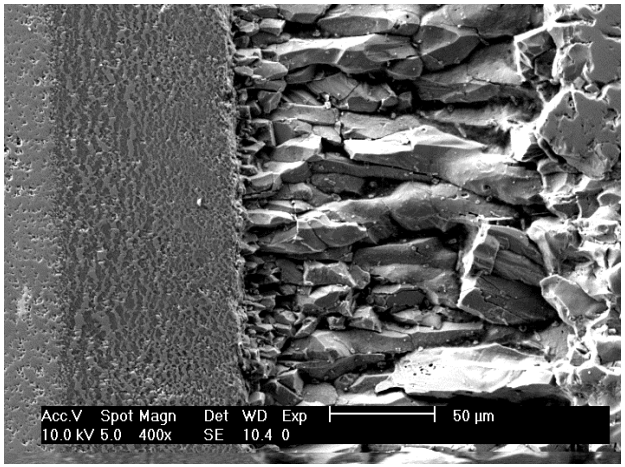
Technique		30µm	60µm	1mm
NRA – 2h	$TiC_{1.09}$	$TiC_{0.29}O_{0.71}$	$TiC_{0.17}O_{0.83}$	$TiO_{2.26}$ sur 4.1 µm puis $TiO_{2.00}$ dessous

- MEB

2 h



10 h



TiC_xO_y Ti_nO_{2n-1}

- **Méthode utilisable pour étudier un profil de diffusion**

Conclusion – perspectives

- Méthode est utilisable et semble prometteuse pour étudier la composition d'oxycarbures sur massif (post-frittage)

- D'autres campagnes de mesure seraient nécessaires

- L'identification du pic à 1900keV serait intéressante :
  - pour gagner en précision sur les rapports C/O
  - si elle apportait, en plus, des informations sur la chimie du matériau (hydroxyles en surface ? Comparaison à un spectre IR de surface nécessaire)

Merci de votre attention

Temps pour la discussion

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Cadarache | 13108 Saint Paul lez Durance
T. +33 (0)4 42 25 70 00

DEN / DEC
SESC / LLCC

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019