

Association EURATOM - CEA  
Fusion contrôlée

Comité de Gestion n° 79

*Compte Rendu d'Activité*  
**COLLABORATIONS NATIONALES**  
(Universités et CNRS)

***Novembre 2004 - Octobre 2005***

**PROJET M1 : « Comportement des matériaux sous irradiation,  
modélisation »**

**MOTIVATION** – Le tungstène est un des meilleurs candidats pour les composants face au plasma du divertor dans un réacteur de fusion. Cette proposition a pour but de fournir des données expérimentales concernant le comportement de l'hélium, du deutérium et du tritium dans le tungstène sous rayonnement et de déterminer les propriétés des défauts de type "vacancy" induits par implantation (nature, migration, agglomération) et spécialement leur interaction avec les isotopes de l'hélium et de l'hydrogène (effet de l'He et de l'H sur la migration, le piégeage et la formation de bulles).

**Thème M1.1 : Interaction de l'hélium, du deutérium et du tritium avec les défauts produits par rayonnement dans le tungstène** (J.-L. Boutard, DEN/DSOE ; M.-F. Barthe, Centre d'études et de recherches par irradiation, CERI, Orléans, UPR-33 CNRS)

Le tungstène est l'un des matériaux envisagés pour recouvrir le « divertor » et faire face au plasma dans la conception du réacteur de fusion ITER. Le CERI et le LPCES ont proposé de réaliser une étude expérimentale sur le comportement de l'hélium, du deutérium et du tritium dans le tungstène sous irradiation et de déterminer les propriétés des défauts lacunaires induits par implantation (nature, migration, agglomération) et particulièrement leur interaction avec He et les isotopes de l'hydrogène (rôle sur la migration, le piégeage et la formation de bulles pour He et H).

La réalisation de ce travail a été divisée en 5 étapes :

1. Définition du programme de travail.
2. Caractérisation du matériau et préparation des échantillons.
3. Coefficient de diffusion de He implanté dans W.
4. Interaction des défauts lacunaires avec He et migration de H dans W.
5. Absorption et diffusion de H dans W.

La première étape a été réalisée, et nous avons fourni le premier rapport concernant la définition du programme de travail au mois de janvier 2005. En attendant les échantillons qui devaient être fournis par le CEA fin 2004, des études préliminaires correspondant aux étapes II, III et IV ont été entreprises au CERI sur des échantillons achetés chez Goodfellow (lot A). Des études correspondant aux étapes II et V ont été entreprises par le LPCES sur les échantillons du lot B livrés par le CEA courant juillet 2005.

### **1.1.1. Procédure expérimentale**

#### 1.1.1.1. Matériau

Deux lots d'échantillons de W polycristallin ont été utilisés pour réaliser les études reportées dans ce compte rendu. Le lot A est constitué de 25 échantillons, découpés dans une feuille de W de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (état laminé). Vingt de ces échantillons ont été polis au CERI. Le lot B (W Goodfellow, pureté 99.95%), fourni par le DRFC après polissage « miroir » d'une face est constitué d'échantillons de différentes tailles, adaptées aux différentes techniques de caractérisation proposées. Six échantillons (dimensions 12 x 12 x 0.45  $\text{mm}^3$ ) prélevés dans une feuille de W laminé d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  ont été utilisés au LPCES pour cette étude préliminaire.

#### 1.1.1.2. Implantations d'hélium

Cinq échantillons de W polycristallin (lot A) polis et trois (lot A) polis et recuits 1500°C/1h/ArH<sub>2</sub> ont été implantés à la température ambiante avec des ions <sup>3</sup>He<sup>+</sup> de 500 et respectivement de 800 keV à différentes fluences de 1×10<sup>15</sup> à 5×10<sup>16</sup> at.cm<sup>-2</sup> en utilisant l'accélérateur Van de Graaff du CERI. Des calculs TRIM donnent le parcours des ions <sup>3</sup>He<sup>+</sup> de 500 et 800 keV à 0.8  $\mu\text{m}$  et 1.1  $\mu\text{m}$  respectivement.

#### 1.1.1.3. Recuits

- Lot A : les recuits ont été réalisés dans différentes conditions. Quatre échantillons implantés <sup>3</sup>He à 500 keV ont été recuits dans le système de mesure de He, DIADHEM, sous vide jusqu'à la température de 1400°C. Vingt échantillons ont été recuits au CERI dans un four tubulaire sous atmosphère réductrice, 10 vol.% H<sub>2</sub>/Ar de 800 à 1500°C pendant 10 minutes pour la plus faible température et 1 heure pour les autres températures.

- Lot B : quatre échantillons ont été soumis à un traitement de recristallisation au LPCES (6 h, 1265°C sous pression partielle d'argon) pour éliminer les défauts associés au laminage.

#### 1.1.1.4. Polissage et découpe

Lot B : le traitement de recristallisation favorise une attaque thermique de la surface qui accroît sa rugosité. Les échantillons recristallisés sont donc repolis ( finition diamant 1/4  $\mu\text{m}$ ). Des conditions de polissage électrolytique ont été également mises au point (solution NaOH 0.1 N, 6 V, 20°C, 20 mn) pour éliminer l'écrouissage de surface associé au polissage. Enfin des échantillons de dimensions finales 12 x 5.5 x 0.45 mm<sup>3</sup> sont obtenus par découpe à la microtronceuse.

#### 1.1.1.5. Mesures de He

La méthode NRA (Nuclear Reaction Analysis) utilisant la réaction  ${}^3\text{He}(d,\alpha){}^1\text{H}$  a été mise en oeuvre pour déterminer les concentrations de He jusqu'à des profondeurs de 1.5  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées dans le système DIADDHEM connecté à l'accélérateur Van De Graaff du CERI. Ce dispositif expérimental, basé sur la détection en coïncidence des deux produits de la réaction nucléaire que sont les particules  $\alpha$  et les protons, permet de déterminer le profil en fonction de la profondeur d'hélium et la désorption in-situ dans le domaine de température de 300 à 1400°C. Les détails sur la méthode (dispositif expérimental, calibration en énergie des détecteurs, traitement des spectres...) sont décrits dans T. Sauvage et al, J. Nucl. Mater. 327 (2004) 159-164 et S. Guilbert et al, J. Nucl. Mater. 327 (2004) 88-96.

#### 1.1.1.6. La spectroscopie d'annihilation de positons

La distribution des moments des paires positon-electron annihilées a été mesurée à 300K en enregistrant l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV caractérisée par la fraction d'annihilation de faible moment S et de fort moment W dans le domaine des moments  $(0 - |2.80|) \times 10^{-3} m_0c$  et  $(|10.61| - |26.35|) \times 10^{-3} m_0c$  respectivement. Pour explorer la dépendance en profondeur de S et W, les courbes S(E) et W(E) ont été enregistrées en fonction de l'énergie des positons E fixée à des valeurs différentes dans le domaine de 0.5 à 25 keV avec un pas de 0.5 keV en utilisant le faisceau de positons lents du CERI. La profondeur d'implantation moyenne des positons varie d'approximativement 1 nm à 360 nm dans ce domaine d'énergie pour le tungstène.

#### 1.1.1.7. Introduction du tritium ou du deutérium

Le tritium (ou le deutérium) a été introduit au LPCES par hydrogénation cathodique de W dans des solutions NaOH 0.1 N tritiées (activité spécifique 8.3 10<sup>8</sup> Bq/g) ou deutérées (99.0% D<sub>2</sub>O). Les mêmes conditions électrochimiques ont été utilisées pour  ${}^3\text{H}$  et  ${}^2\text{D}$  : chargement intensiostatique, d = 3 mA.cm<sup>-2</sup>, 20°C, durée 1 à 24 h.

#### 1.1.1.8. Comptage par scintillation liquide d'échantillons massifs

Cette technique mise au point au LPCES (LSC-SS technique) est utilisée pour caractériser l'absorption et la désorption du tritium.

#### 1.1.1.9. Spectrométrie de masse des ions secondaires

L'analyse SIMS a été utilisée au LPCES pour caractériser l'absorption et la désorption du deutérium dans W. Les essais préliminaires montrent qu'une vitesse d'abrasion de l'ordre de 1 nm.s<sup>-1</sup> peut être atteinte à l'aide d'un faisceau d'ions primaire Cs<sup>+</sup>.

## 1.1.2. Caractérisation des matériaux et préparation des échantillons

Différentes techniques (Positron Annihilation Spectroscopy, PAS ; Scanning Electron Microscopy, SEM) ont été utilisées pour caractériser les échantillons de W polycristallin.

### 1.1.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des échantillons du lot B a été étudiée par SEM après attaque thermique ou attaque électrochimique. A l'état brut de livraison le tungstène écroui présente une microstructure partiellement recristallisée à petits grains ( $G_{\text{moy}} = 4 \mu\text{m}$ ).

A l'état recuit 6h à 1265°C la structure recristallisée présente des grains équiaxes dont la taille moyenne est comprise entre 20 et 25  $\mu\text{m}$  (figure 1.1.1). Le polissage électrolytique révèle, après recristallisation, la présence de pores de faible taille ( $\phi = 100$  à 500 nm) dont la densité surfacique est de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ .

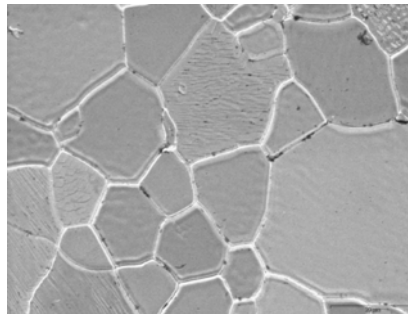


Figure 1.1.1 – Structure recristallisée des échantillons du Lot B

### 1.1.2.2. Caractérisation des échantillons de W polycristallin par Annihilation de Positons

Des défauts lacunaires ont été détectés dans les échantillons du lot A avant traitement. De plus, nous avons vu que le polissage induit des défauts lacunaires dans le premier  $\mu\text{m}$  sous la surface. Après recuit de 800 à 1500°C, la fraction d'annihilation de faible moment S décroît (figure 1.1.2) et celle de fort moment W augmente.

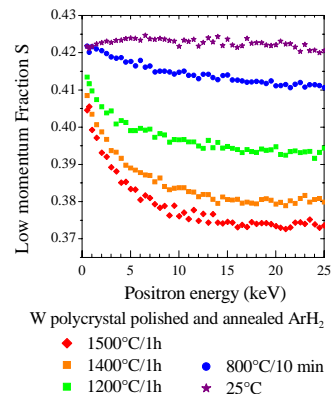


Figure 1.1.2 – Fraction d'annihilation pour les échantillons du Lot A

Cela indique que la distribution en nature et/ou en taille des défauts lacunaires est modifiée par recuit quelle que soit l'atmosphère de recuit (Ar ou ArH<sub>2</sub>). Les points (S, W) mesurés à  $360 \pm 300 \text{ nm}$  de profondeur pour les échantillons recuits à des températures entre

800 et 1500°C ont été reportés figure 1.1.3. Ces points ne sont pas alignés sur une même droite, indiquant un changement de la nature des défauts détectés par les positons. Après recuit à 1500°C sous ArH<sub>2</sub> pendant 1 heure, la longueur de diffusion des positons est encore faible ( $\approx 30$  nm) comparée à la valeur attendue pour la diffusion dans le tungstène sans défauts (80 -140 nm). Cela suggère la détection de défauts même après recuit à cette haute température.

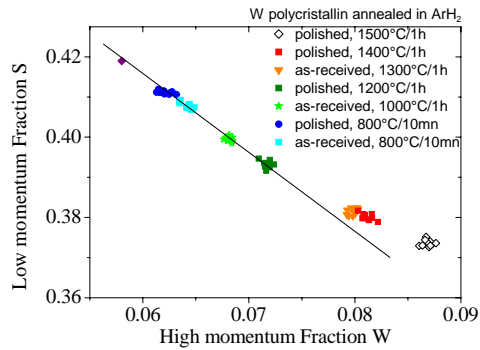


Figure 1.1.3 – Points (S, W) mesurés pour des échantillons recuits

### 1.1.3. Défauts lacunaires induits par implantation

Dans les échantillons de W polycrystallin polis et recuits à 1500°C/1h/ArH<sub>2</sub> puis implantés avec des ions <sup>3</sup>He<sup>+</sup> de 800 keV à différentes fluences de  $1 \times 10^{15}$  à  $5 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, les positons détectent la création de nouveaux défauts lacunaires dans la région des traces des ions (figure 1.1.4), c'est-à-dire dans les premiers 700 nm sous la surface avant la région des cascades. Ces défauts lacunaires sont de même nature que ceux détectés dans les échantillons avant ou après polissage. Leur concentration augmente avec la fluence d'implantation des ions.

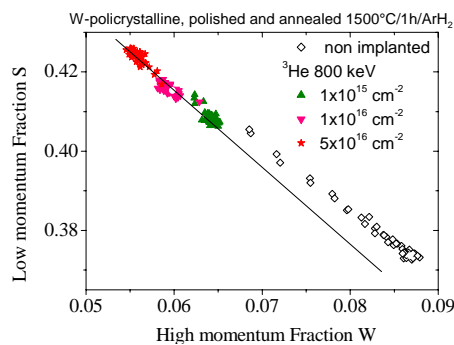


Figure 1.1.4 - Points (S, W) pour des échantillons de W polycrystallin

### 1.1.4. Comportement de He implanté dans W

Le profil en profondeur de He a été mesuré sur l'échantillon de W poli puis implanté 500 keV,  $1 \times 10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> avec des ions <sup>3</sup>He<sup>+</sup> dans DIADDHEM avec un faisceau de deutons. La concentration de He atteint un maximum de  $0.40 \pm 0.01$  at.% situé à une profondeur

moyenne de  $0.78 \pm 0.05 \mu\text{m}$ . La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de He est égale à  $0.35 \pm 0.03 \mu\text{m}$ . La quantité totale d'hélium contenue dans l'échantillon et déduite de la mesure de ce profil s'élève à  $(9.85 \pm 0.02) \times 10^{15} \text{ }^3\text{He}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Après recuit à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 70 min réalisé sous vide dans DIADDEM, le taux de désorption est plus faible que 5%, limite en précision de la méthode, et le profil en profondeur de He est très similaire à celui mesuré avant recuit. Après recuit à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 60 min réalisé sous  $\text{ArH}_2$ , la désorption est encore inférieure à 5%, mais le profil en profondeur de He a été modifié (figure 1.1.5). On observe deux pics, un pic large et un deuxième superposé beaucoup plus fin. La concentration maximum de He,  $[\text{He}]_{\text{max}}$ , atteint la valeur  $0.63 \pm 0.01 \text{ at.}\%$  situé à la profondeur de  $0.78 \pm 0.05 \mu\text{m}$ .  $[\text{He}]_{\text{max}}$  a fortement augmenté après recuit alors que la concentration de He à l'avant et à l'arrière du pic fin a diminué. Il est à noter que même dans l'échantillon de W poli et implanté avec des ions  $^3\text{He}^+$  de 500 keV et une fluence de  $1 \times 10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}$  aucune désorption n'a été observée.

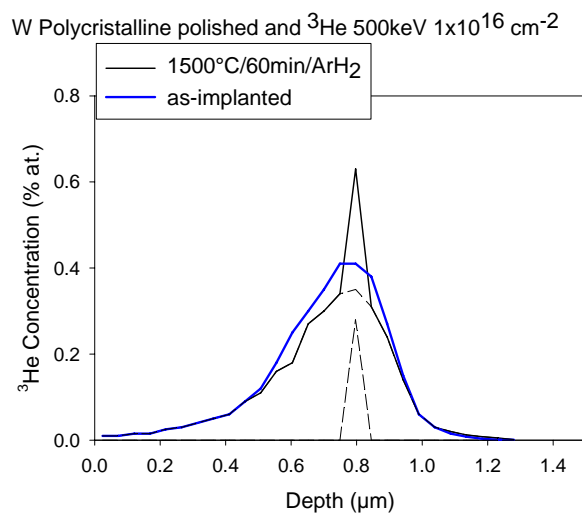


Figure 1.1.5 – Profil en profondeur de l'He implanté dans W

### 1.1.5. Étude préliminaire de l'hydrogénation cathodique du tungstène à $20^\circ\text{C}$ dans des solutions deutérées ou tritiées

Cette étude, réalisée au LPCES, a pour objectif de caractériser l'absorption/désorption du tritium dans W à l'aide de la technique LSC-SS, et l'absorption/désorption du deutérium par analyse SIMS.

#### 1.1.5.1. Absorption/désorption du tritium

##### A. Mesure d'activité de surface après hydrogénation cathodique à $20^\circ\text{C}$ (figure 1.1.6)

Les valeurs d'activité de surface, mesurées par LSC-SS après 3h d'hydrogénation, (environ  $7 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour W brut de livraison et  $12 \text{ Bq}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour W recristallisé) montrent l'absorption d'une quantité significative de tritium. Elles suggèrent, compte tenu du rapport isotopique  $^3\text{H}/^1\text{H}$  fonction de l'activité spécifique de la solution, une concentration superficielle en hydrogène totale très supérieure aux valeurs de solubilité sous 1 atm à  $20^\circ\text{C}$  déduites des quelques données disponibles dans la littérature.

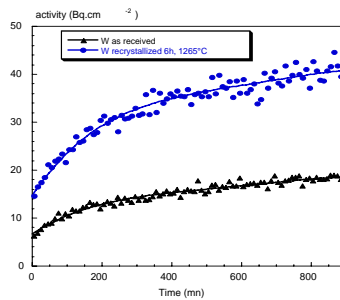


Figure 1.1.6 – Mesure d'activité du W

### B. Cinétique de désorption du tritium après hydrogénation cathodique à 20°C

La technique LSC-SS montre également (figure 1.1.6) la désorption à 20°C d'une faible fraction du tritium préalablement introduit. Cela se traduit par une décroissance de l'activité de surface des échantillons en fonction de la durée de vieillissement à 20°C. Cependant, la valeur stationnaire élevée de la teneur en  $^3\text{H}$  résiduel indique qu'une fraction importante du tritium reste piégé dans le matériau à 20°C.

### C. Étude par abrasion-comptage des profils de diffusion du tritium

L'activité de surface des échantillons tritiés a été mesurée par des abrasions successives couplées à des mesures de perte de poids. Cette technique permet de mesurer, après 3h d'hydrogénation à 20°C, un profil de diffusion de  $^3\text{H}$  dont la distance de pénétration est comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  (figure 1.1.6).

#### 1.1.5.2. Absorption/désorption du deutérium

Profils de diffusion du deutérium dans W après hydrogénation à 20°C : Les essais préliminaires montrent la faisabilité des analyses SIMS pour la mesure de profils de diffusion de  $^2\text{D}$  dans W. Les premières mesures réalisées après 3h de deutération à 20°C, permettent de déterminer une distance de pénétration du deutérium de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  (figure 1.1.7), en accord avec les résultats obtenus sur les échantillons tritiés.

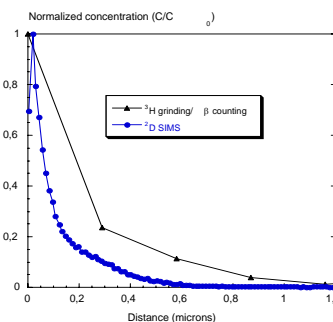


Figure 1.1.7 – Profil de diffusion du D dans W

*Participants CNRS/Université : MF. Barthe, R. Belamhawal, , A. Chelgoum, P. Desgardin, T Sauvage, A.-M. Brass (Laboratoire Physico-Chimie Etat Solide, UMR 8648, Paris Sud), J. Chêne (Laboratoire Physico-Chimie Etat Solide, UMR 8648, Paris Sud)*

A. CHELGOUM, Rapport stage Master 2, June 2005

R. BELAMHAWAL, Rapport stage Master 2, June 2005