

Des composites SiC/SiC pour les gaines de combustible des RNR-G

Grâce à leur bon comportement à haute température et sous irradiation, les composites SiC/SiC sont envisagés pour réaliser le gainage du combustible des futurs réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz. La mise au point des gaines SiC/SiC constitue un véritable défi, qui nécessite de progresser sur des thématiques matériaux très variées, comportant à la fois des aspects technologiques et scientifiques.

Préparation d'une densification par traitement CVI d'une architecture tubulaire de fibres SiC obtenue par enroulement filamentaire. En bas à droite, gros plan sur le tube qui est prêt à être introduit dans le four.



CEA/DEN/DMN

Le cahier des charges auquel doivent satisfaire les gaines de combustible des réacteurs à neutrons rapides à caloporteur gaz de quatrième génération (RNR-G ; GFR en anglais pour *Gas Fast Reactor*) représente un défi pour la science des matériaux. En effet, des contraintes extrêmement sévères de divers types sont cumulées : fonctionnement à 900 °C, sous flux neutronique intense, pendant plusieurs années, avec de bonnes propriétés mécaniques et thermiques ; étanchéité jusqu'à 1 600 °C sous surpression interne ou externe de 70 bars et maintien de la géométrie de l'élément combustible jusqu'à 2 000 °C pour assurer son refroidissement. De nombreux candidats potentiels tels que les métaux ou alliages réfractaires ainsi que les céramiques monolithiques ont été éliminés. Seuls subsistent les composites SiC/SiC constitués de fibres de carbure de silicium haute performance et d'une matrice de même nature. Cependant, les matériaux industriels existants ont plutôt été développés pour l'aéronautique et nécessitent de nombreuses optimisations pour l'application visée. Il convient

d'adapter les architectures de renfort à la géométrie de l'élément combustible de type aiguille. Il est indispensable de maîtriser les précisions géométriques et les états de surface, et d'assurer l'étanchéité. L'interphase⁽¹⁾ fibre-matrice doit autoriser un allongement à rupture suffisant. Depuis trois ans, des études sont menées conjointement entre des laboratoires des différentes directions du CEA et également le Laboratoire des composites thermostructuraux (LCTS) pour progresser dans ce domaine.

Mettre au point des architectures de renfort

La matière organisée en fibres ou filaments peut posséder des propriétés mécaniques exceptionnelles, liées à des microstructures particulières (orientation, texture, taux de défauts très faibles) développées lors de leur synthèse. Ces fibres sont en général obtenues sous forme de fils continus – bobines de plusieurs

(1) Interphase : matériau interposé à l'interface de deux phases d'un milieu.



Machine de tissage permettant la réalisation de tresses tridirectionnelles.

centaines ou milliers de filaments – susceptibles d'être employés directement ou de subir différentes opérations préalables, comme l'assemblage en rubans, le craquage⁽²⁾, le guipage⁽³⁾ et la découpe, pour réaliser le renfort des matériaux composites. Les structures de renfort possibles sont, le plus souvent, issues des techniques textiles classiques : tresses, tissus, tricot, feutres, structures aiguilletées ou bobinées. La détermination de la structure idéale pour une application visée est parfois très complexe. Elle repose non seulement sur les propriétés mécaniques et thermiques recherchées, mais doit aussi prendre en compte les contraintes définies par les techniques textiles telles que les géométries accessibles, la capacité des fils à être mis en forme, ainsi que l'aptitude de la structure à être densifiée.

Pour les gaines de type aiguille, la technique de tissage semble bien adaptée pour réaliser des formes tubulaires de faible diamètre, toutefois ce n'est pas la seule. L'enroulement filamentaire est une autre technique particulièrement aisée de mise en œuvre qui est en ce moment en cours d'évaluation. Le tissage présente l'avantage supplémentaire de pouvoir être associé à des solutions simples de fermeture de l'élément combustible, mais à l'heure actuelle, celles-ci n'ont pas encore été qualifiées. Les paramètres de tissage sont l'angle de tissage compris entre 20° et 60°, le mode de tissage (figure 1) et le nombre de couches. Les études, menées depuis 2007, ont porté sur plusieurs points :

- la maîtrise de la géométrie, en contrôlant le diamètre interne par l'utilisation d'un mandrin en **graphite** lors du tissage, et le diamètre externe par l'ajout d'une couche sacrificielle, usinée après densification ;
- l'obtention d'un état de surface lisse et d'une étanchéité, par l'intégration d'une couche dense et/ou d'un **liner**⁽⁴⁾ métallique au cours du tissage ;
- la mise au point d'une solution de fermeture des tresses ;

(2) Craquage : rupture par étirage.

(3) Guipage : action d'enrouler un fil textile autour d'un brin torsadé.

(4) **Liner** : revêtement ou chemise interne, de faible épaisseur, permettant d'assurer l'étanchéité.

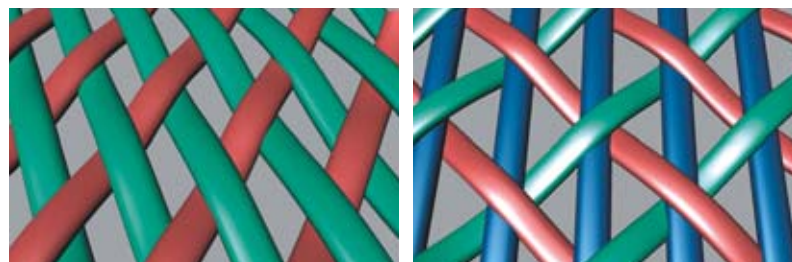


Figure 1.

À gauche, une tresse biaxiale. Les fils s'entrecroisent en suivant les deux directions de $+\theta$ et $-\theta$ (l'angle de tissage) par rapport à l'axe du tube. À droite, une tresse triaxiale. Une série de fils supplémentaire est insérée suivant l'axe du tube.

- la comparaison du comportement en densification des différents tissages.

Des caractérisations et des **modélisations** mécaniques et thermiques, en température, seront nécessaires pour décider des architectures les plus performantes.

Réaliser une interphase et la matrice

Outre une bonne résistance sous flux de neutrons rapides, le matériau de **gainage** pour un RNR-G doit offrir des garanties en termes de tolérance à la déformation. Dans le cas des composites SiC/SiC, cela n'est possible que grâce à l'interposition d'un matériau d'interphase entre la fibre et la matrice, dont la fonction est de dévier les fissures engendrées dans cette dernière. Toutes les recherches conduites depuis de nombreuses années à travers le monde ont montré que le matériau de référence dans ce domaine est le **pyrocarbone**. Il en existe en fait beaucoup de nuances. Ce matériau lamellaire texturé présente une forte variation de ses propriétés suivant la direction de sollicitation (anisotropie). Ses caractéristiques en font un excellent « déviateur » de fissures, ce qui autorise, lors de sollicitations mécaniques, une multifissuration matricielle sans propagation au renfort fibreux (figure 2). Doté par ailleurs d'une compatibilité chimique avec le SiC jusqu'aux hautes températures, le pyrocarbone constitue l'interphase idéale dans les composites SiC/SiC et ce, quelle que soit l'application envisagée, même pour les atmosphères **oxydantes**. Il a été établi que, pour conserver une tenue mécanique sous flux neutronique rapide, et ce jusqu'à une forte **dose**, il faut limiter l'épaisseur de l'interphase à 150 nm maximum. Cependant, en plus de ce critère, la composition chimique de la surface des fibres et leur rugosité jouent un rôle primordial sur le couplage fibre-matrice au sein des composites SiC/SiC. C'est

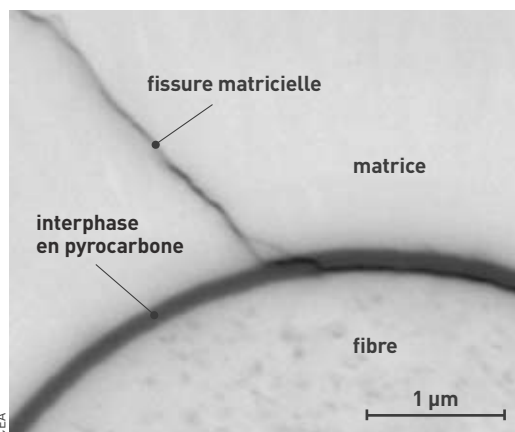
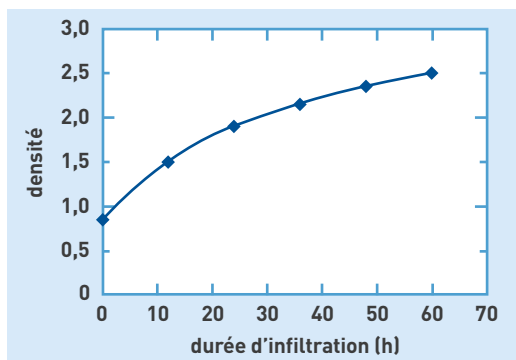


Figure 2. Déviation d'une fissure matricielle au niveau de l'interphase en pyrocarbone au sein d'un composite SiC/SiC. La déviation a d'abord lieu à l'interface interphase-matrice puis à l'interface fibre-interphase.

Figure 3.
Évolution de la densité
d'une matrice, densifiée
par infiltration chimique
en phase vapeur (CVI),
en fonction de la durée
d'infiltration.



pourquoi, de nombreuses études sont en cours pour identifier les paramètres qui gouvernent la nature du couplage fibre-matrice, dans le but d'optimiser le comportement mécanique de ces matériaux.

Concernant la matrice et donc l'élaboration de l'objet final à partir des préformes fibreuses, des travaux de densification, par infiltration chimique en phase vapeur (CVI), sont actuellement menés de façon autonome grâce à l'acquisition d'un four CVI dédié. Ces fabrications CEA seront comparées aux fabrications industrielles lancées en parallèle pour évaluer les produits CEA. Afin d'augmenter le taux de fibres et de maîtriser la « cylindricité » externe, les pièces sont enserrées, en début de densification, dans un outillage permettant la diffusion des gaz. La densité croît initialement de manière linéaire en fonction de la durée d'infiltration, puis de manière de plus en plus faible avec une limite asymptotique correspondant à la densité théorique (figure 3). Cela s'explique par le fait que la diffusion (diamètre des pores) et les surfaces de dépôt (surfaces intra- et inter-fils) diminuent au cours du temps. La densité finale est voisine de 2,5 (pour 3,2 théorique), ce qui correspond à environ 20-25 % de porosité. Pour assurer l'étanchéité et une rugosité faible de la surface interne, une solution consiste à employer, lors du tressage, un mandrin préalablement revêtu d'une couche de carbure de silicium dense, puis à éliminer ce mandrin après densification. L'usinage d'une couche sacrificielle externe conduit, sur des pièces de 100 mm de long, à une précision sur le diamètre externe et sur la rectitude de 30 microns, ce qui est conforme au cahier des charges (figure 4). Les mesures de concentricité et de précision sur les diamètres internes sont plus délicates à réaliser.

Figure 4.
Une tresse de carbure de
silicium (à droite), après
densification (au milieu)
et après l'opération
d'usinage de la couche
externe sacrificielle
(à gauche).



Modéliser le comportement mécanique

Le principal intérêt de la mise en œuvre des céramiques sous forme de composites est de transformer un matériau « fragile » en un matériau « endommageable ». Dans le premier, une fissure unique se propage brutalement, conduisant à un comportement non reproductible avec une très faible déformation à rupture. Dans le second, les fissures sont déviées aux interfaces fibre-matrice et un processus de multifissuration s'installe, donnant lieu à un comportement mécanique reproductible et à une déformation à rupture plus élevée. En contrepartie, l'utilisation de microstructures complexes (architecture tissée, différentes échelles imbriquées) rend le comportement du matériau fortement anisotrope et difficile à modéliser.

Dans le but d'établir un lien entre procédé de fabrication, microstructure et comportement mécanique, le CEA met en place une approche multiéchelle du comportement thermomécanique. Il s'agit de déduire le comportement macroscopique du matériau à partir du comportement et de la répartition spatiale des différents constituants. L'approche développée insiste notamment sur l'effet de la porosité présente dans le matériau à diverses échelles : la microporosité située entre les fibres à l'intérieur des torons⁽⁵⁾ et la macroporosité se trouvant entre les torons tissés. L'effet de la porosité au sein du matériau est double. Elle assouplit le comportement élastique du matériau dans certaines directions privilégiées, mais elle est également à l'origine d'une concentration de contraintes locales, susceptibles d'être la source de fissurations dans le matériau. Afin de caractériser la répartition spatiale tridimensionnelle de cette porosité, le matériau a été analysé par tomographie X à l'ESRF de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility). À titre d'exemple, la figure 5 montre différents maillages réalisés à partir d'une image 3D obtenue à l'ESRF. Chacun d'eux a été utilisé pour évaluer l'anisotropie de comportement élastique induite par la macroporosité.

■ (5) Toron : assemblage de plusieurs gros fils tordus ensemble.

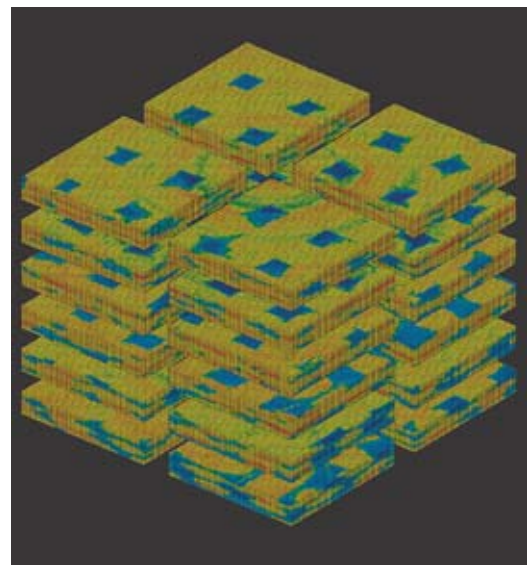


Figure 5.
Maillages réalisés à partir d'une caractérisation par tomographie X, menée à l'ESRF de Grenoble, d'un composite SiC/SiC. Ils servent à quantifier l'effet de la répartition tridimensionnelle de la porosité sur l'anisotropie de comportement élastique.

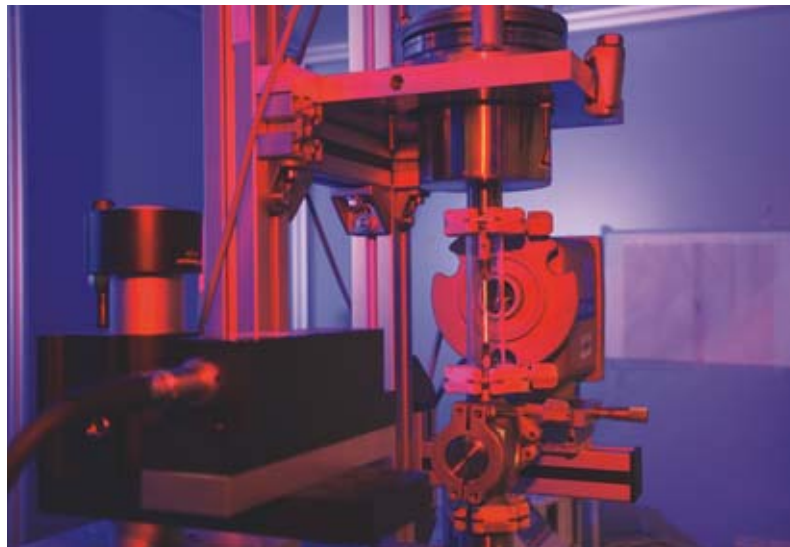
Optimiser la conductivité thermique

Les matériaux de gainage sont tenus d'assurer un transfert de chaleur optimal entre le combustible et le caloporteur. Pour le composite, une **conductivité thermique** supérieure à 10 W/m·K en fonctionnement est attendue. Un des inconvénients majeurs des SiC/SiC réside en leur faible conductivité thermique, liée en partie à leur inhomogénéité et à leur porosité intrinsèque, mais aussi à l'évolution de la conductivité thermique du SiC en température et sous **irradiation**. En effet, une chute de la conductivité thermique des SiC/SiC en température, qui peut alors devenir inférieure à 10 W/m·K à 1 000 °C, et sous flux neutronique, est généralement observée. Afin de satisfaire les critères de dimensionnement des matériaux de gainage du combustible, la conductivité thermique du composite se doit donc d'être optimisée.

Plusieurs voies sont envisageables pour améliorer la conductivité thermique des composites. Il est possible d'essayer de réduire la porosité, d'utiliser des fibres plus conductrices ou d'optimiser l'architecture des préformes fibreuses. Cependant, même si toutes ces pistes sont en mesure de conduire à l'augmentation de la conductivité thermique à température ambiante, c'est bel et bien le comportement intrinsèque du SiC sous irradiation, à haute température, qui limite le plus la conductivité thermique des composites SiC/SiC. Dans ces conditions, une alternative consiste à remplacer la matrice SiC par une nouvelle matrice présentant une conductivité thermique plus élevée que celle du SiC sous irradiation et en température.

Une étude, dans le cadre d'une thèse au LCTS, a été menée sur le carbure de **titane** (TiC), qui est un matériau potentiellement intéressant du fait de ses propriétés particulières. En effet, grâce au caractère métallique d'une partie de ses liaisons **atomiques**, la conductivité thermique du TiC croît avec la température. Il est donc envisagé de remplacer la matrice SiC des composites SiC/SiC par une matrice TiC afin d'obtenir un composite SiC/TiC qui présenterait, dans la gamme de températures s'étendant de 800 °C à 1 000 °C et sous irradiation, une conductivité thermique supérieure à celle des SiC/SiC. Des mesures de conductivité thermique en température du TiC ont été réalisées dans des microcomposites SiC/TiC et les résultats ont été comparés à ceux acquis avec des microcomposites SiC/SiC. Il en ressort que la conductivité thermique du TiC, élaboré par CVI, est légèrement plus élevée que celle du SiC, fabriqué par ce même procédé.

Des études ont également été conduites sur du TiC irradié par **implantation ionique** au **Ganil** (**Grand accélérateur national d'ions lourds**) dans différentes conditions (simulation de l'irradiation neutronique). Elles ont révélé qu'après irradiation à température ambiante, dans le domaine des interactions **nucléaires** – zone caractéristique de l'endommagement par les neutrons – la conductivité thermique à haute température du TiC est supérieure à celle du SiC. Ce comportement s'explique par la plus grande stabilité structurale du TiC sous irradiation, qui serait associée à la sous-**stoechiométrie** en **carbone** et à la force des **liaisons covalentes** dans le TiC. Sachant qu'en réacteur la température de fonctionnement sur la gaine se situera aux alentours de 800 °C, l'endommagement de la gaine doit aussi être évalué en température. Par conséquent, des irradiations ont été menées en température, à 500 °C, qui est



Equinox - LCTS

la température maximale accessible au Ganil actuellement. Il est observé que, dans ces conditions, le TiC est plus endommagé que le SiC (formation de **boucles de dislocations**) et que la conductivité thermique du SiC est plus élevée que celle du TiC à température ambiante. En revanche, du fait des évolutions différentes de la conductivité thermique du SiC et du TiC avec la température, à 1 000 °C la conductivité thermique du TiC est supérieure à celle du SiC dans le domaine des interactions nucléaires.

Ces recherches ont donc montré que pour des irradiations réalisées à température ambiante ou à 500 °C, la conductivité thermique à haute température du TiC est plus élevée que celle du SiC. Sur la base de ces résultats, le TiC semble être un bon candidat pour améliorer la conductivité thermique des composites à matrice céramique. Des études complémentaires restent à effectuer pour proposer les composites SiC/TiC comme gaine des RNR-G. Elles comprennent la caractérisation des propriétés thermiques de matériaux irradiés à plus haute température (800 °C à 1 000 °C) et sous flux neutronique, ainsi que des travaux sur l'élaboration de ces composites et la caractérisation de leurs propriétés mécaniques.

Le brasage de structures complexes en SiC et composite SiC/SiC

Des solutions de fermeture étanche des gaines céramiques ont été étudiées au CEA par utilisation du procédé BraSiC®, qui met en œuvre des **brasures** composées majoritairement de silicium. Celles-ci sont non réactives avec les matériaux à base de SiC et présentent une bonne mouillabilité vis-à-vis de ces substrats. La brasure sélectionnée dans cette étude impose une température de **brasage** entre 1 420 °C et 1 440 °C, et se fait sous **hélium**. L'optimisation du procédé a été réalisée pour un combustible sous forme de plaque alvéolée de type « nid d'abeille », mais est facilement adaptable à des tubes de gaine de type aiguille, qui est maintenant le concept à considérer en priorité. L'assemblage est effectué ici entre une structure nid d'abeille en SiC bêta (de structure **cubique à faces centrées**) et des plaques en composite à matrice céramique SiC/SiC fournies par **Safran/SPS**.

Dans un premier temps, le comportement de la brasure vis-à-vis du composite a été étudié en termes

Dispositif de mesure de la conductivité thermique de microcomposites installé au Laboratoire des composites thermostrostructuraux.

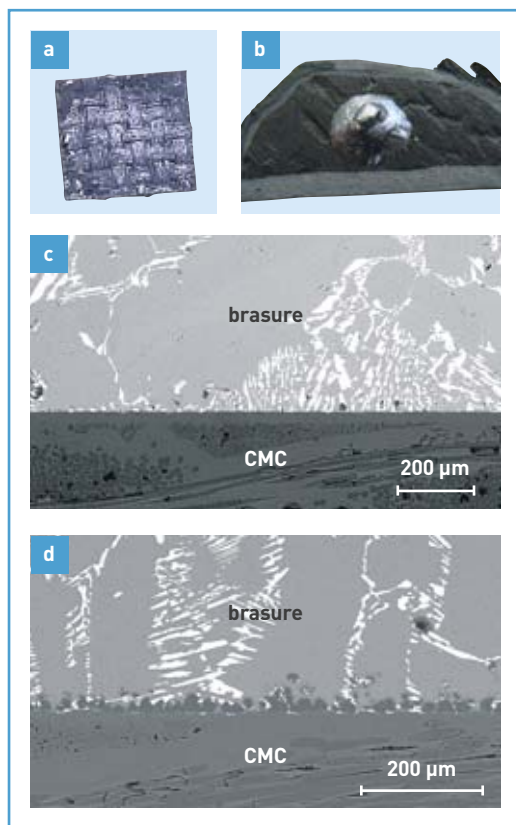


Figure 6.
Tests de goutte posée sur le composite et observation, selon l'environnement, de la réactivité entre la brasure et le composite. En a, la goutte posée est totalement infiltrée dans le composite non revêtu. En b, la goutte posée est solidifiée sur le composite revêtu d'un dépôt de pré-étanchéification. En c, interface entre la brasure et le composite (CMC) en four métallique. En d, interface entre la brasure et le composite (CMC) en four graphite.

de mouillage, de réactivité et d'infiltration, puisque ce matériau offre des **porosités ouvertes** importantes. Ces travaux ont mis en évidence la nécessité de déposer sur le composite une couche finale de pré-étanchéification en SiC (dépôt chimique en phase vapeur **CVD**) pour fermer les macroporosités et empêcher ainsi que la brasure ne s'infilte dans le matériau à braser (figures 6a et 6b). Il a été montré que la réactivité entre le composite et la brasure dépend de l'environnement (four de brasage graphite ou métallique) et de la stoechiométrie du dépôt de surface en SiC. En effet, si le dépôt de SiC présente un enrichissement en carbone, celui-ci peut se dissoudre partiellement dans la brasure liquide et, selon les cas, former des **précipités** de SiC au cours du refroidissement. C'est ce qui se passe lors des traitements en four

graphite, pour lesquels l'atmosphère du four n'est pas suffisamment oxydante pour éliminer le carbone résiduel du dépôt de SiC. Le joint formé au cours du brasage est alors hétérogène avec une variation de la composition au fur et à mesure de la progression de la brasure entre les pièces (figure 6d). Cette configuration n'est pas acceptable car elle peut conduire à des modifications de propriétés préjudiciables à la bonne tenue de l'assemblage. Dans le cas où le matériau présente du carbone résiduel en surface, il est donc préférable de privilégier le brasage en four métallique, pour lequel la présence d'une teneur, même très faible, d'oxygène dans l'hélium suffit à limiter la teneur en carbone dans la brasure, et ainsi, à éviter la formation des précipités de SiC (figure 6c).

La fermeture par brasage de structures nid d'abeille en SiC a été validée en four métallique (figure 7). L'effet des caractéristiques géométriques (planéité et rugosité) des plaques composites sur l'épaisseur des joints brasés a été mis en évidence. Pour les composites utilisés dans cette première évaluation, l'épaisseur s'étend au-delà de 75 µm. Pour minimiser ce jeu, il apparaît primordial d'optimiser les caractéristiques des plaques composites, en particulier leur mode de tissage.

À l'avenir, pour répondre à toutes les conditions du cahier des charges du réacteur RNR-G, une nouvelle composition de brasure plus réfractaire doit être définie, et le procédé de brasage validé pour une configuration de type aiguille.

Objectif 2012

Du fait du sévère cahier des charges imposé aux éléments combustibles des RNR-G, la mise au point des gaines SiC/SiC constitue un objectif ambitieux, tant sur le plan technologique que scientifique. Les essais en température permettront de se situer réellement par rapport au niveau des performances visées. Des solutions innovantes seront sans doute nécessaires pour parvenir, pour 2012, à la fabrication d'un premier prototype d'aiguille, présentant l'essentiel des fonctionnalités requises pour les futurs éléments combustibles des RNR-G.

> Patrick David

Département matériaux
Direction des applications militaires
CEA Centre du Ripault

> Fabienne Audubert

Département d'études des combustibles
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Cadarache

> Valérie Chaumat

Institut Liten (Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux)
Direction de la recherche technologique
CEA Centre de Grenoble

> Cédric Sauder et Lionel Gélébart

Département des matériaux pour le nucléaire
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Saclay

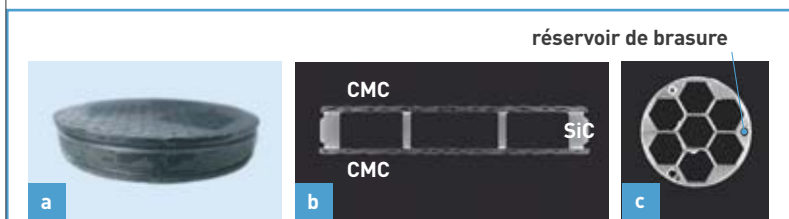


Figure 7.
Structure nid d'abeille brasée avec deux plaques composites (CMC) et contrôles effectués par tomographie. En a, assemblage fermé. En b, tomographie de l'assemblage montrant la brasure en blanc. En c, tomographie d'un joint.