

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



www.cea.fr

Etude du dépôt d'une couche barrière de silicium sur poudre très dense de tungstène par CVD* en lit fluidisé

**CVD: Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur*

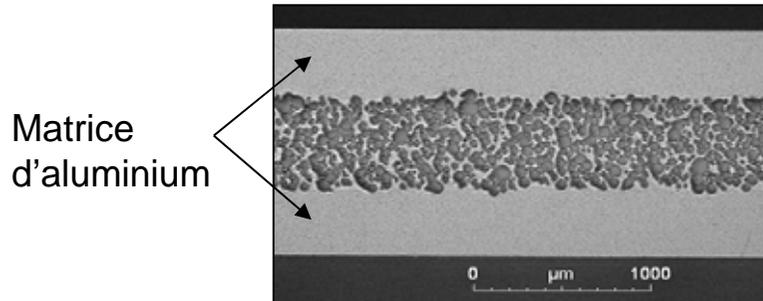
Florence VANNI

Collaboration CEA Cadarache/LGC-INP Toulouse
Superviseurs: Brigitte CAUSSAT (LGC-INPT)
Carine ABLITZER (CEA)

Congrès MATERIAUX - Novembre 2014

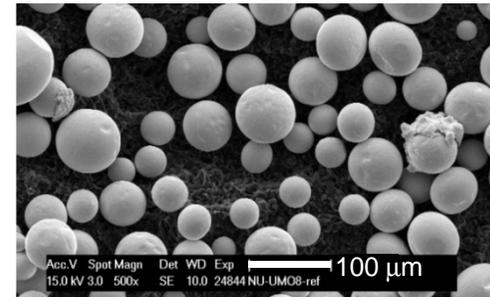
Contexte et objet des travaux

Contexte: → Elaboration d'un combustible particulaire pour les réacteurs de recherche
→ **Combustible U(Mo) de forte densité**



Matrice
d'aluminium

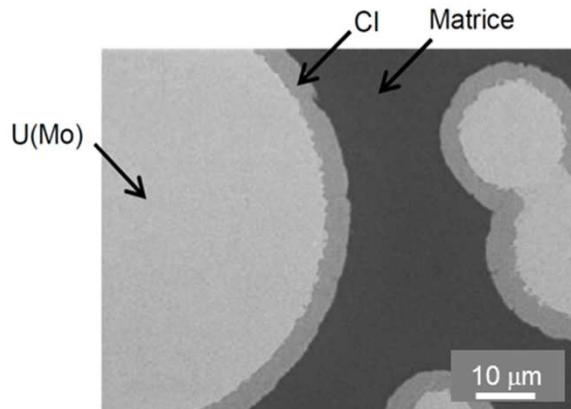
Vue en coupe d'une plaque combustible U(Mo)/Al⁽¹⁾



d_p 50 microns
 ρ_p : **17 400 kg/m³**

MEB des particules U(Mo)⁽²⁾

Problématique → Interactions entre U(Mo) et la matrice
→ **Cloquage**, déchirement de l'élément combustible



Particules U(Mo) présentant une couche d'interaction de faible épaisseur⁽³⁾

Solution étudiée: Recouvrir les particules U(Mo) d'une **couche de silicium**

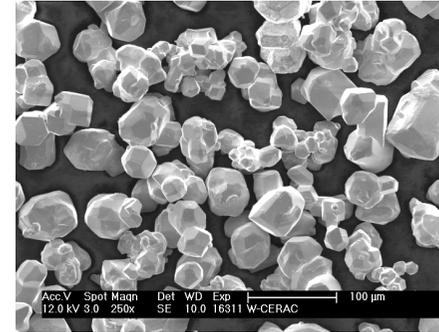
→ Epaisseur de la couche: **entre 100 nm et 1 micron**

→ Par procédé **CVD (Chemical Vapor Deposition)** en lit fluidisé

Objectifs

Maitriser le dépôt de silicium
sur poudres denses (tungstène)

- En nature
- En épaisseur



Tungstène

d_p : 75 microns

ρ_p : **19 300 kg/m³**

Paramètre à étudier	Plage d'étude
Température moyenne du lit lors du dépôt (°C)	610 - 625 - 635 - 645
Fraction molaire en Silane SiH ₄ (%)	0.5 - 2.6 - 4 - 5.2
Diamètre du réacteur (cm)	3.0 - 3.8
Masse de poudre W (g)	740 - 1500
U_{Argon} (cm/s)	4.7 U_{mf} - 5.3 U_{mf} - 6 U_{mf}

*Encadrés en rouge les paramètres étudiés pour la suite de cette présentation

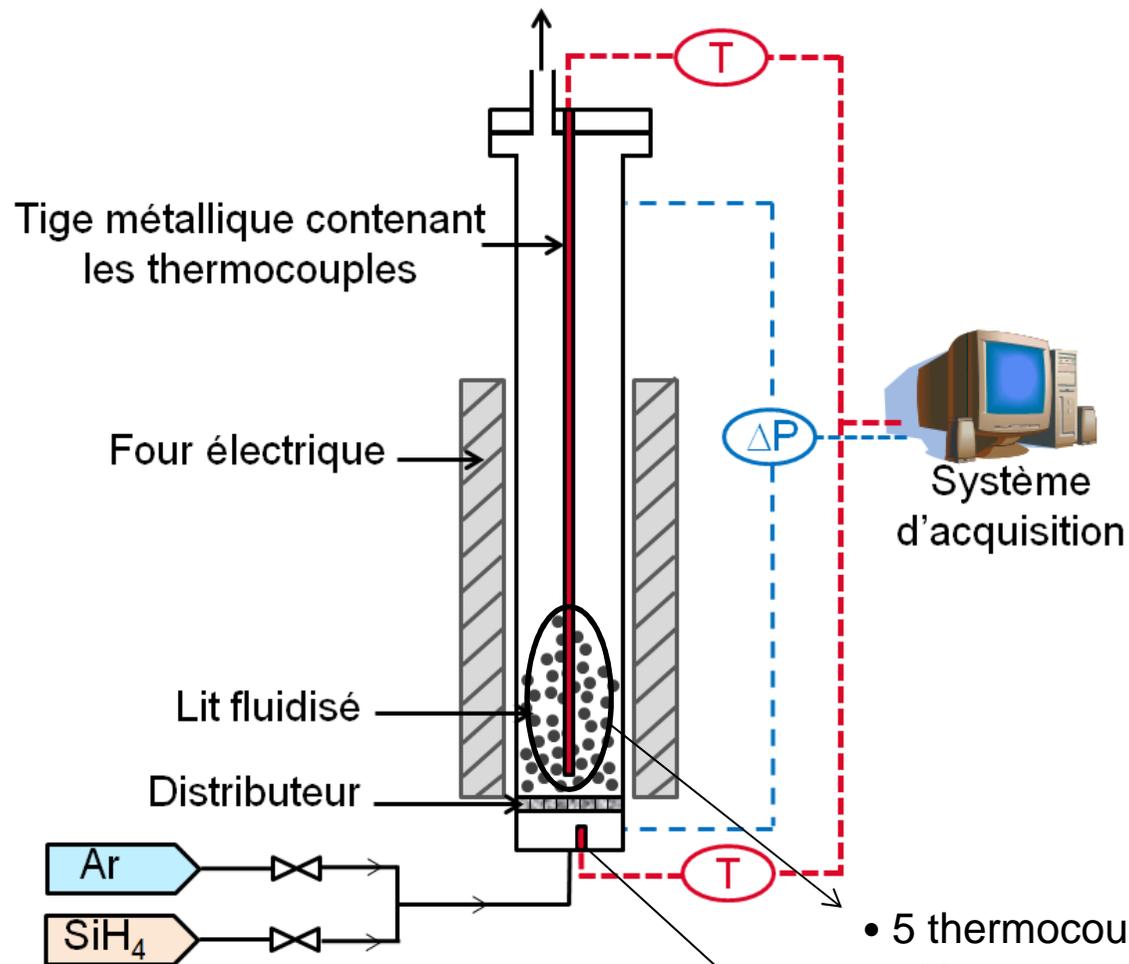
Paramètres du procédé

- Evolution de ΔT , T_{\min} , T_{moy} , T_{\max} au sein du lit.
- Evolution de la **pression** différentielle du lit.
- Etat visuel du réacteur.

Caractérisation du dépôt

- **MEB** → Epaisseur, morphologie de la couche.
- **Granulométrie** → Présence d'agglomérats.
- **EDX, DRX** → Composition, cristallinité de la couche.

Réacteur CVD et équipements



Réacteur CVD

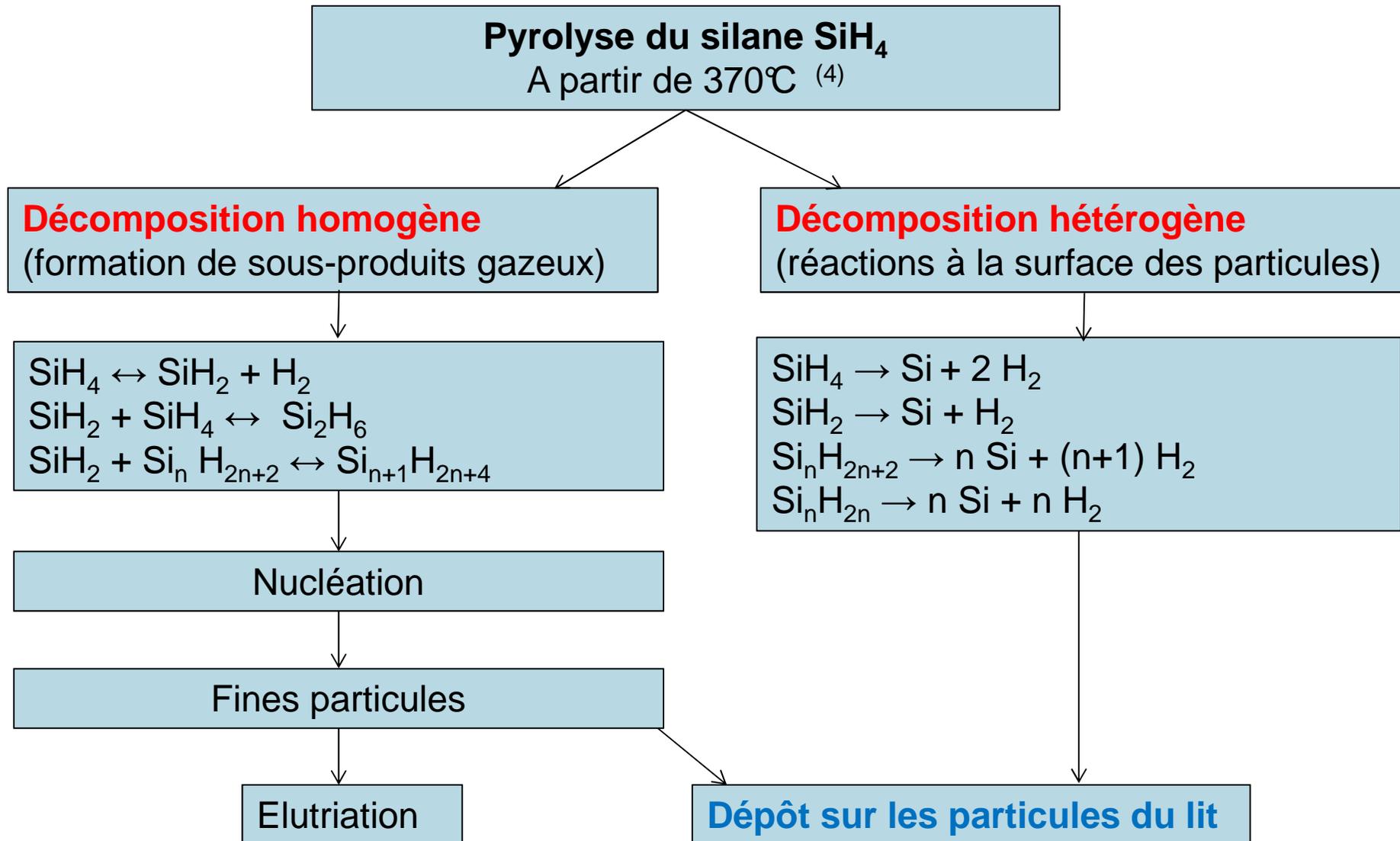


- 5 thermocouples disposés dans le lit fluidisé entre 1 et 12 cm au dessus du distributeur.

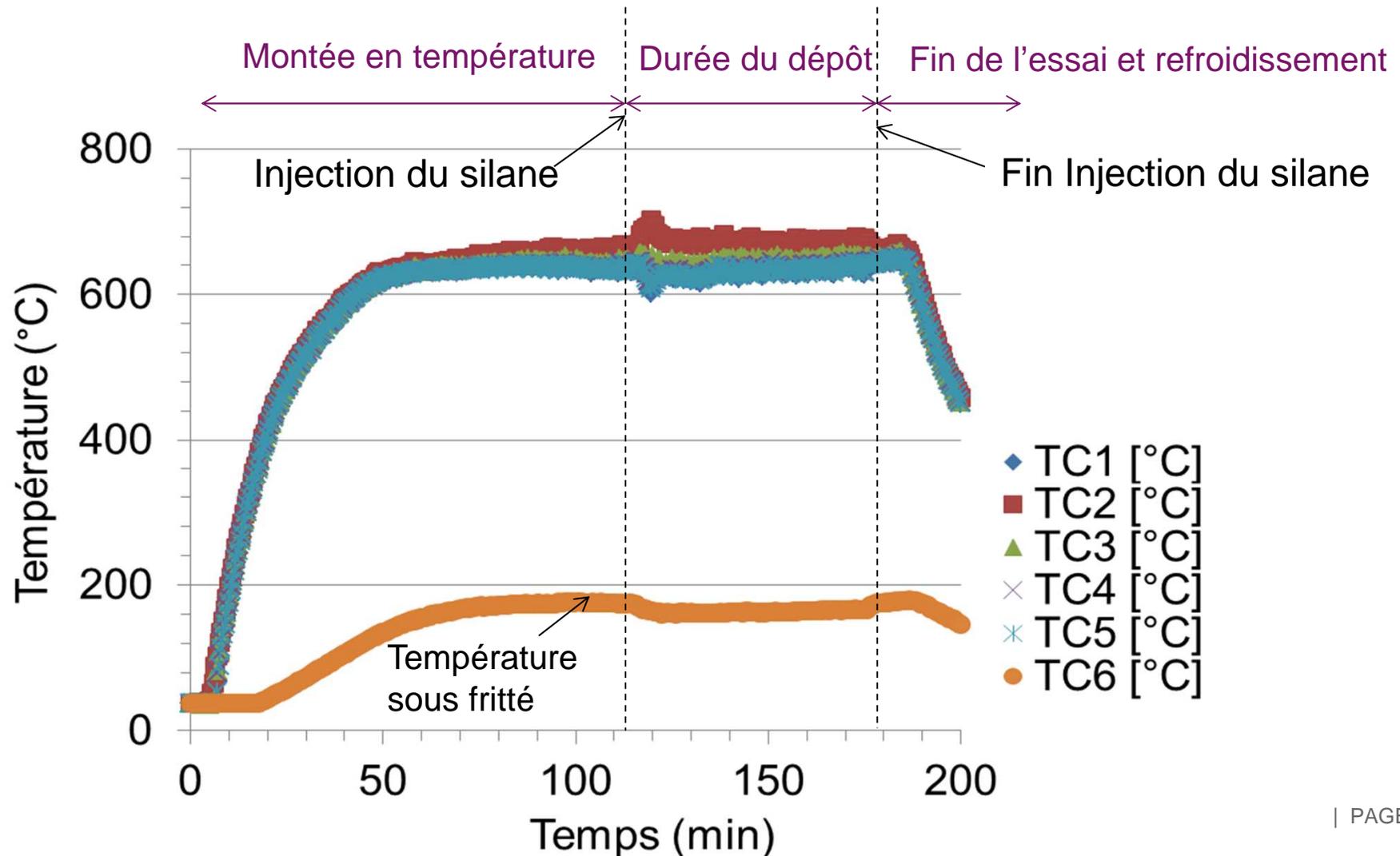
Diamètre réacteur: 5 cm

- 1 thermocouple sous le fritté

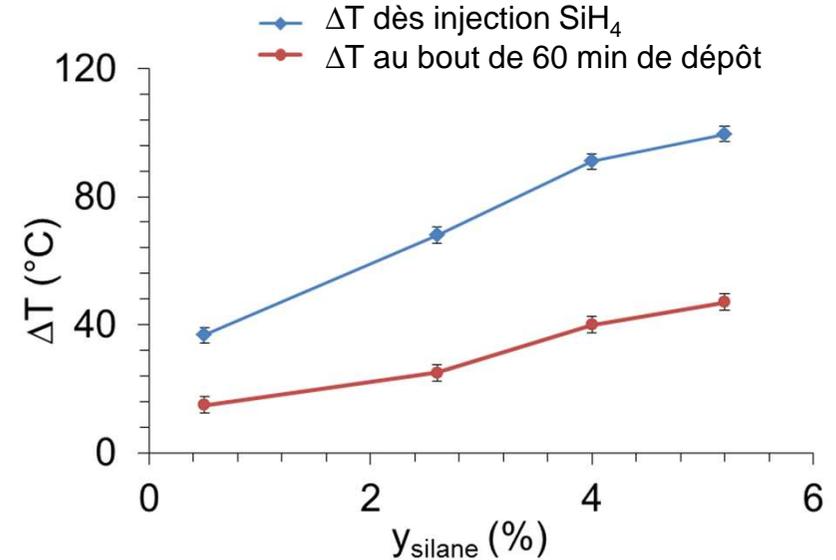
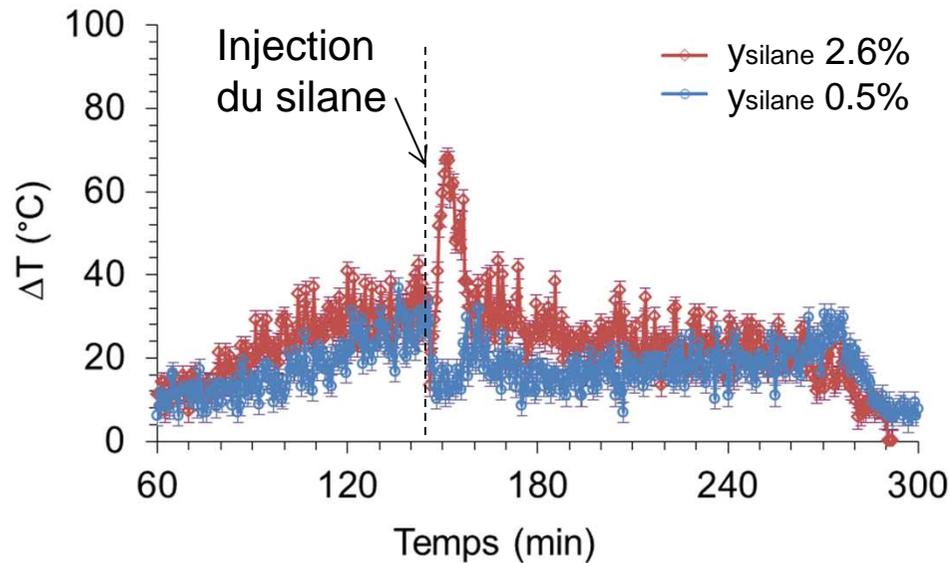
Réactions de décomposition du silane



Exemple (W11)



Evolution du gradient de température au sein du lit fluidisé en fonction de y_{silane}



Observations

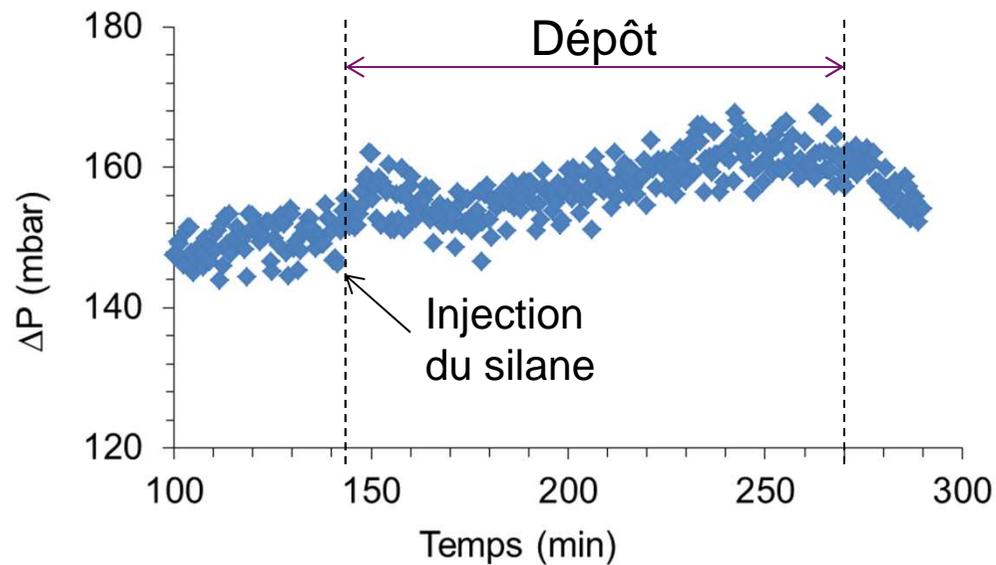
- Dès injection du silane, apparition d'un gradient thermique entre le bas et le haut du lit fluidisé.
- Ce gradient augmente avec y_{silane} .
- Diminution linéaire du ΔT au cours du dépôt, sauf pour l'essai à 0.5% où le ΔT semble être stabilisé rapidement.



Interprétations

- **Dès injection de silane**, défluidisation partielle du lit par la création d'agglomérats éphémères liés au dépôt de silicium.
- **Plus il y a de silane**, plus cette défluidisation est intense.
- **L'influence de la présence de silane dans le lit est bien plus marquée avec cette poudre de W** qu'avec une poudre conventionnelle.

Evolution de la ΔP du lit fluidisé en fonction de y_{Silane} et état du réacteur après dépôt



Observations

- **Perturbation de la ΔP dès injection du silane**, qui confirme la défluidisation du lit. Effet plus marqué que pour une poudre conventionnelle.
- ΔP d'autant plus perturbée que y_{silane} forte.
- **Augmentation linéaire de ΔP lié à l'encrassement du fritté.**

→ **Masse de fines** formées dans le réacteur **croissante avec y_{silane}** , plus forte que pour une poudre conventionnelle.

0,5%



2,6%



4%



5,2%



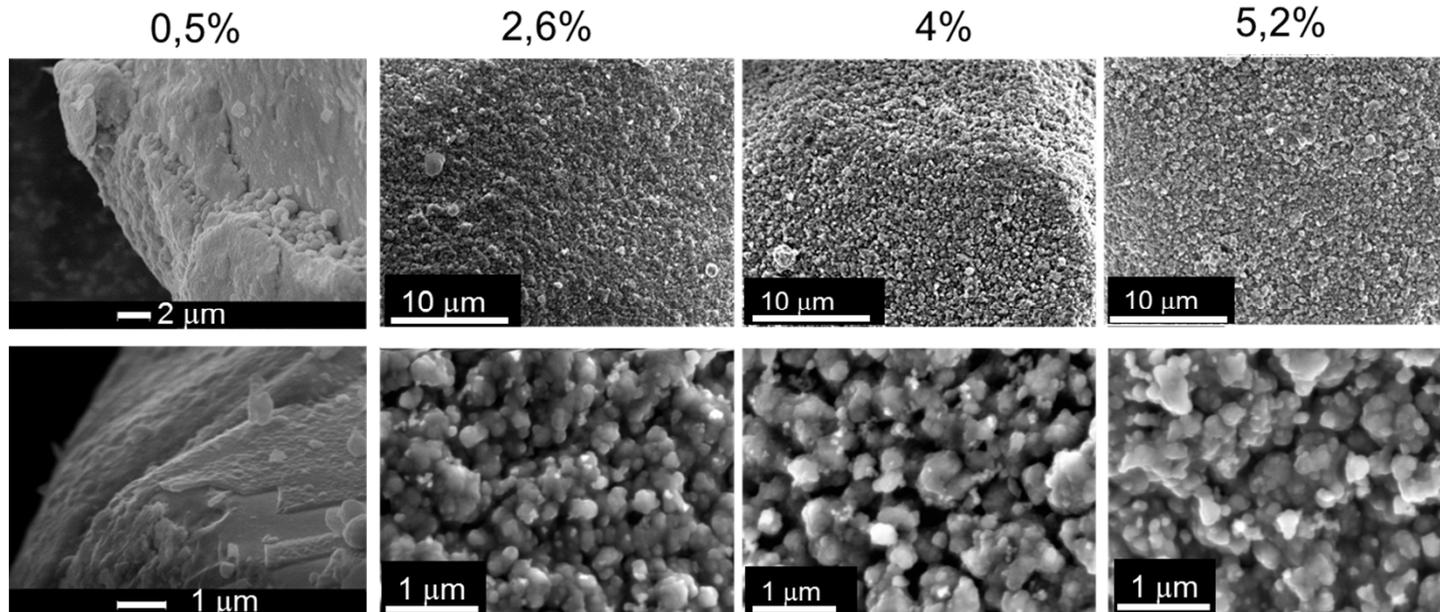
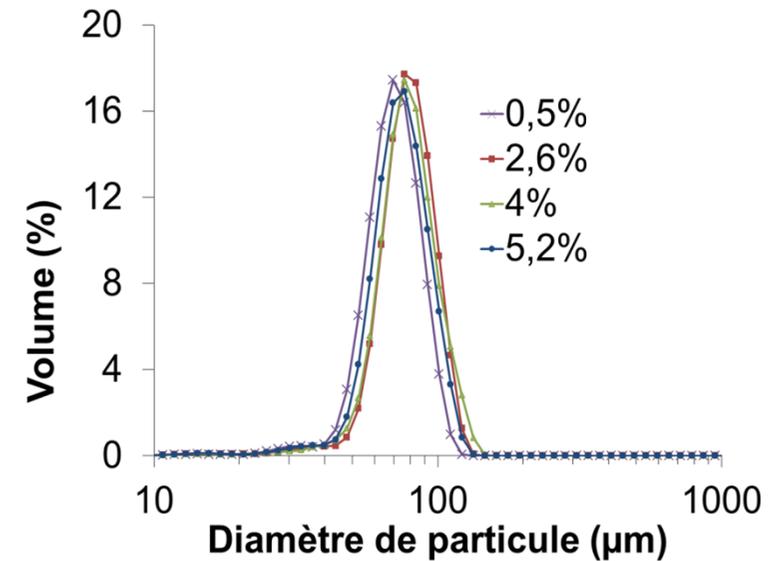
Granulométrie laser

→ Pas de formation d'agglomérats.

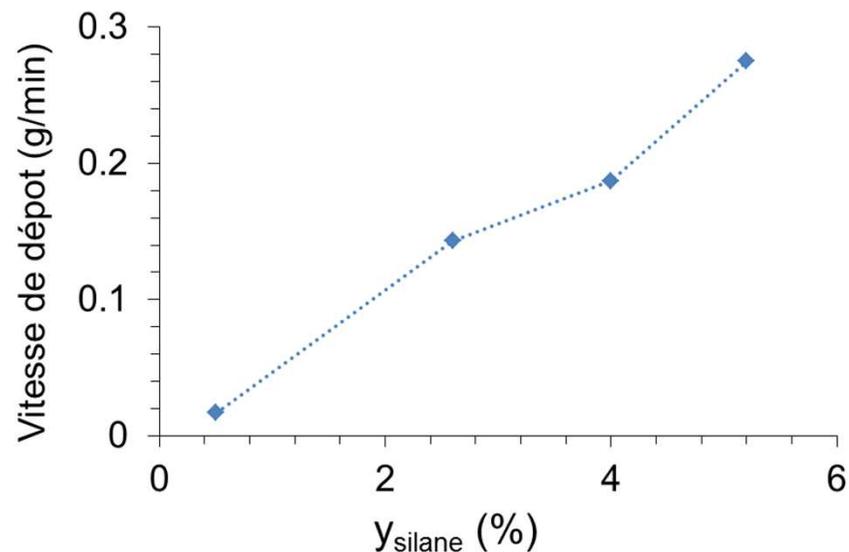
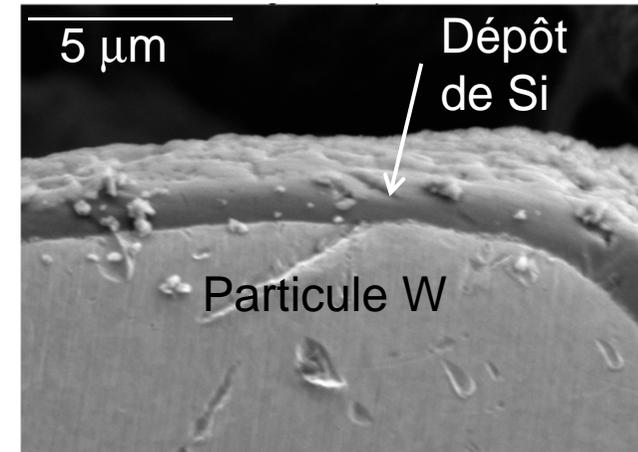
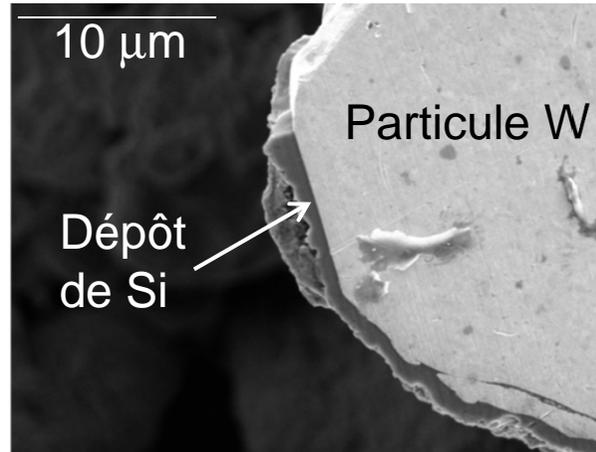
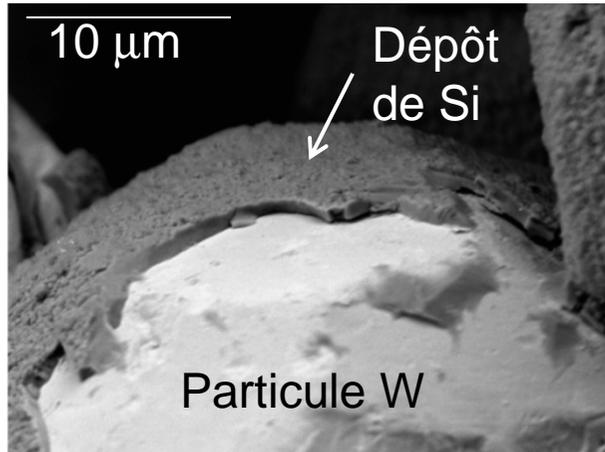
MEB: morphologie de surface

→ Dépôt continu et nodulaire à la surface des poudres.

→ Aspect beaucoup plus granuleux pour $y_{\text{silane}} > 0,5\%$



Analyses MEB de poudres broyées ou en compacts polis



→ **Épaisseur moyenne** de la couche: entre 0,124 microns et 1,044 microns selon les essais, conforme à la cible visée.

↳ **Vitesse de dépôt** augmente de façon quasi linéaire avec y_{silane} .

→ **Dépôt uniforme** autour de chaque particule pour toutes les conditions testées.

Caractéristiques du dépôt de Si

Analyses EDX

→ Confirme la présence de silicium sur les particules de tungstène (ex W10).

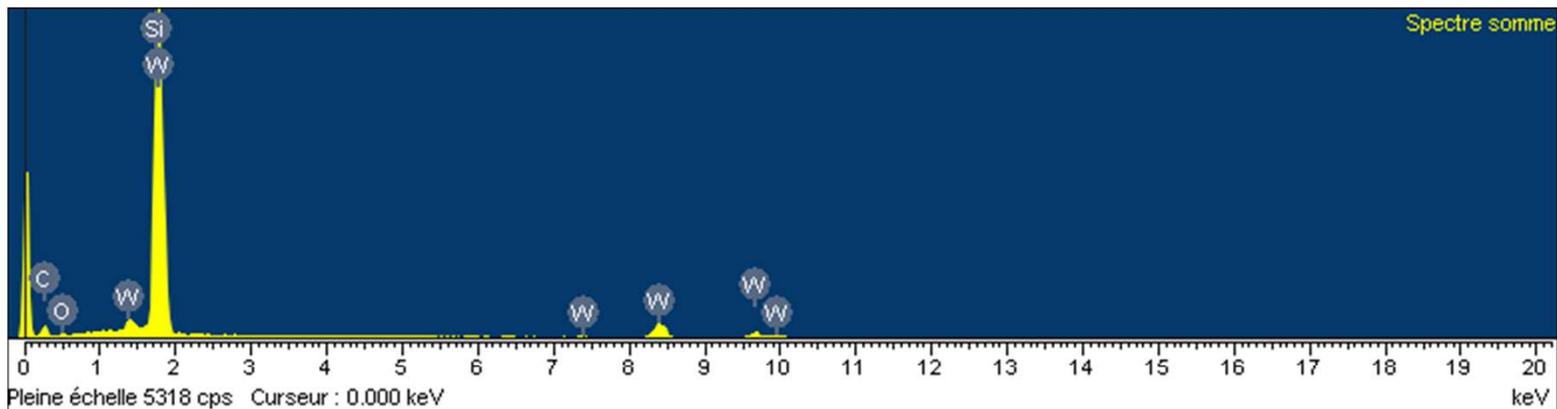
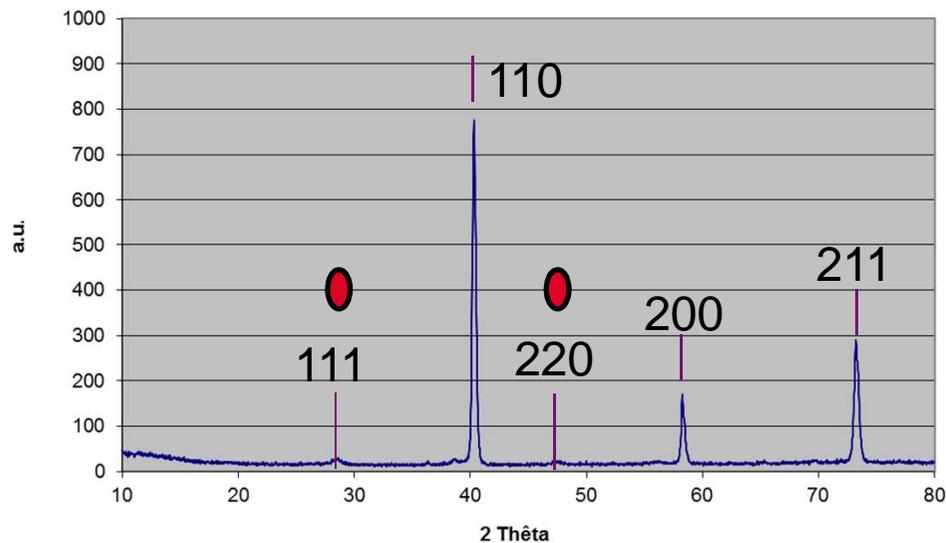


Diagramme RX (w10)



Analyses par DRX

3 pics représentent le tungstène à 40°, 58° et 73° correspondant aux plans cristallins (110), (200) et (211)

● Silicium cristallisé selon les directions (111) à 28° et (220) à 47°

- Le procédé de CVD en lit fluidisé à partir de silane permet le dépôt d'une couche de silicium pur, cristallisé et uniforme à la surface des poudres de W.

- Dès injection du silane dans le réacteur, augmentation de ΔT et de ΔP due à une défluidisation partielle du lit.

 - ➔ Perturbations plus marquées pour cette poudre de **W très dense**, que pour une poudre conventionnelle, du fait d'une aptitude à la fluidisation moindre

 - ➔ Risque de prise en masse accru, nécessité de bien sélectionner les paramètres opératoires

- La vitesse de dépôt et la masse de fines formées augmentent avec la fraction molaire d'entrée du silane.

- La présence de fines est plus forte que pour une poudre conventionnelle, du fait d'un contact gaz-poudre de moindre intensité

➔ Dépôt de Si à partir de SiH_4 envisageable sur U(Mo) par CVD en lit fluidisé

Références

(1) Jarousse, RRFM 2008

(2) G. Champion, Thèse, *Etude des relations microstructures – propriétés d'usage, de poudre fissiles d'alliages U(Mo)*, 2013

(3) A. Leenaers et al. "Post-irradiation examination of uranium -7 wt% molybdenum atomized dispersion fuel", *J. Nucl. Mater.* 335 (2004) 39-47.

(4) T. R. Hogness et al., Thomas L. Wilson and Warrend C. Johnson, The thermal decomposition of silane, 1936, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 108-112.

Merci pour votre attention