

Alliages réfractaires à microstructure contrôlée

Projet de thèse – Dominique Vrel – participation à l’encadrement : Guy Dirras, Christian Grisolia (IRFM), Jean-Philippe Couzinié (ICMPE)

Objectif

L’objectif de cette thèse est l’optimisation du procédé de synthèse de poudres par magnésio-réduction d’oxydes métalliques, afin d’obtenir des alliages réfractaires à granulométrie contrôlée, homogènes en composition, l’optimisation de leur densification et l’étude des propriétés de matériaux dans des domaines applicatifs complexes. Deux familles de matériaux seront étudiées, d’une part les « complex compositionnal alloys » (de 3 à 6 éléments, appelés HEA à partir de 4 ou 5 selon les auteurs), et d’autre part les alliages de tungstène pour la fusion, pour lesquels, pour des raisons différentes, le procédé de synthèse envisagé est à notre connaissance, à l’heure actuelle, le seul permettant l’obtention de quantités de matière suffisante pour envisager sérieusement leurs applications.

En ce qui concerne les alliages pour la fusion, l’objectif est l’obtention d’un alliage amélioré pour la construction de composants face au plasma. Il s’agira d’étudier des alliages très riches en tungstène, avec des pourcentages de 90% au minimum, enrichi d’éléments d’alliages à faible activation neutronique, afin de limiter la croissance cristalline lors des évènements thermiques sur les parois du divertor, de limiter leur oxydation, d’améliorer leur ductilité. En effet, le tungstène est connu pour être un métal fragile dans les conditions ambiantes, ce qui peut générer des fissures lors de l’usinage, ou lors des chocs thermiques et en cas de rupture de vide, par entrée d’air ou d’eau, des calculs indiquent une cinétique oxydation du divertor de l’ordre de 50kg/h. Malheureusement, le seul métal permettant de ductiliser le tungstène est le rhénium, lequel ne peut être utilisé pour cause de forte activation neutronique. Or, des études récentes ont montré que si la taille des cristallites reste ultrafine, une ductilité pouvait être observée jusqu’à des températures cryogéniques. Mais l’obtention de masses importantes de nano-tungstène ou de nano-alliages de tungstène est extrêmement problématique, et les études précédemment citées étaient effectuées sur des échantillons écrouis en surface. Or, nous avons pu montrer que par magnésio-réduction du trioxyde de tungstène, des quantités importantes de nanomatériaux pouvaient être synthétisées : à l’échelle du laboratoire, notre capacité de production est de l’ordre du kg/j. Si les premiers résultats (thèse de Sarah Dine) montrent que des échantillons massifs présentant une microstructure nanométrique peuvent être obtenus, et qu’à température ambiante une ductilité vraie de l’ordre de 40% peut être obtenue, une réelle optimisation doit être entreprise, au niveau de la composition, de l’homogénéité chimique, du taux d’oxydes résiduels (inévitables du fait du caractère nanométriques des poudres), et surtout au niveau de l’étude des propriétés, mécaniques d’une part (essai de traction, essais en température, mais surtout compréhension des mécanismes de plasticité, a priori contre-intuitive pour un matériau nanométrique déjà fragile à l’état micrométrique), mais également d’autres propriétés « d’usage », cinétique d’oxydation, capacité à piéger et à dé-piéger le tritium, résistance au choc, au choc thermique, etc. Pour toutes ces études, un vaste consortium existe, faisant intervenir le laboratoire tritium du CEA Saclay, mais également des correspondants Eurofusion en Slovénie, Roumanie, et surtout en Allemagne. Un soutien financier de la part du CEA est ici envisagé, avec l’obtention finale d’un monobloc.

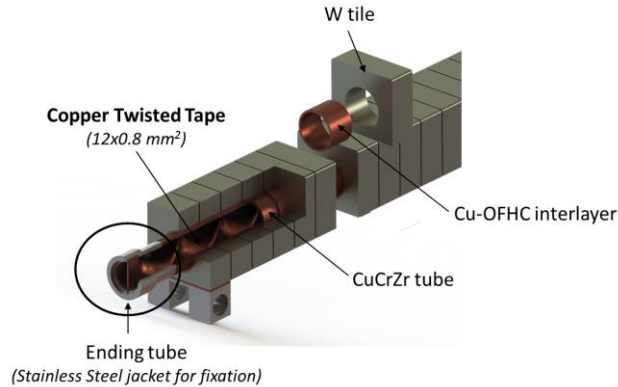
En ce qui concerne les CCA / HEA, les études préliminaires, toujours très partielles, ont été menées lors de la thèse de V.K. Pour ces alliages, le même problème de synthèse en grand volume existe et le même procédé peut être utilisé avec succès, mais avec la philosophie inverse, en évitant de synthétiser des nanomatériaux, afin de limiter la quantité d'oxydes présents. Une étude thermodynamique doit tout d'abord être menée, afin de déterminer la composition la plus stable en fonction des éléments choisis, de la température de synthèse et de densification. L'homogénéité chimique sera ici particulièrement étudiée, d'une part en fonction des températures précédemment citées, mais également en fonction de recuits. Les caractérisations (outre SEM, EDX, EBSD) porteront ici uniquement sur les propriétés mécaniques (dureté, compression, traction, essais en température sur la Gleeble), et potentiellement EBSD/MEB in situ.

Le contexte est ici particulièrement favorable, avec la fin du contrat Nexter, la présence de Sarah Dine en Post-doc pour assurer la transition, la présence d'un candidat particulièrement bien adapté, ce qui s'est trouvé être particulièrement difficile ces dernières années et la possible intégration de nos matériaux au sein du WPMAT d'Eurofusion.

Etat de l'art

Le tungstène étant un matériau hautement réfractaire avec une susceptibilité à la pulvérisation par les atomes d'hydrogène particulièrement faible [OUA2015] a été choisi comme matériau face au plasma [PIN2012] pour le réacteur DEMO, et comme composant pour le divertor du réacteur ITER [HIR2016]. Ce matériau souffre cependant d'un manque de ductilité, avec une transition ductile-fragile (DBTT) de l'ordre de 500 à 600°C. Cependant il a été démontré [NEM2015] que le tungstène nanométrique pouvait être ductile même à des températures cryogéniques. Malheureusement, les procédés d'élaboration pour obtenir de telles nanostructures (laminage, broyage planétaire, extrusion coudée, torsion sous pression, etc) ne sont pas adaptées pour obtenir des échantillons massifs de grandes dimensions. Ainsi, la méthode proposée ci-dessus s'avère être une voie extrêmement prometteuse [DIN2018-1, DIN2018-2] pour l'obtention de matériaux pour la fusion, qui nécessitent l'obtention de plaques (percées) de l'ordre de 50 mm de côté sur 15 d'épaisseur (figure). Pour ce matériau, l'ajout d'éléments d'alliages permettrait un meilleur contrôle de la microstructure [ARS2015], ou contre le grossissement anormal des grains [DON2018,ALF2015] ; le vieillissement des pièces de tungstène et leur recristallisation est donc l'un des points cruciaux à étudier [PIN2017, RIC3018], parallèlement à d'autres propriétés spécifiques (en collaboration), telles que l'adsorption de tritium [ELK2014].

Le même problème de l'obtention de HEA en grand volume se pose, les échantillons synthétisés étant systématiquement de petits volumes, toujours impropres à une industrialisation. Nous avons pu montrer que le procédé SHS pouvait offrir une alternative intéressante [DIN2017, KEN2016, DIN2015], ce qui a notamment permis l'amorçage du contrat Nexter. Mais bien que des résultats extrêmement prometteurs aient vu le jour, une étude de fond s'avère nécessaire pour asseoir notre position dominante sur cette thématique.



- [ALF2015] A. Alfonso-Lopez, Thermal stability of warm-rolled tungsten, PhD Thesis, CEA-IRFM, Technical University of Denmark, 2015
- [ARS2015] K. Arshad et al, Influence of vanadium precursor powder size on microstructures and properties of W-V alloy, *Int.J. Ref. Met. & Hard Mat.* 50, 2015
- [DIN2015] S. Dine, S. Aïd, K. Ouaras, V. Malard, M. Odorico, N. Herlin-Boime, A. Habert, A. Gerbil-Margueron, C. Grisolia, J. Chêne, G. Pieters, B. Rousseau, D. Vrel, Synthesis of tungsten nanopowders : comparison of milling, SHS, MASHS and Milling-Induced Chemical Processes , *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 1300-1305.
- [DIN2017] Sarah Dine, Vasuki Kentheswaran, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, Guy Dirras, Large scale synthesis of nanometric MoNbW alloy using Self-propagating High-temperature Synthesis, *Advanced Powder Technology* 28 (2017) 1739-1744.
- [DIN2018-1] S Dine, E Bernard, N Herlin-Boime, C Grisolia, D Tingaud, and D Vrel, SHS Synthesis and SPS Densification of Nanometric Tungsten, *Adv. Eng. Mater.* 2018, 1701138
- [DIN2018-2] S. Dine, E. Bernard, N. Herlin-Boime, C. Grisolia, D. Tingaud, D. Vrel, SHS synthesis, SPS densification and mechanical properties of bulk nanometric tungsten-chromium alloys, submitted to *Powder Technology*. The draft of the paper is available on demand.
- [DON2018] K. Donaldson et al, Solute stabilization of nanocrystalline tungsten against abnormal growth, *J. Mat. Res.* 33, 2018
- [ELK2014] El-Kharbachi et al, Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles, *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 2014
- [HIR2016] T. Hirai et al, Use of Tungsten Material for the ITER divertor, *Nuclear Materials and Energy*, 2017
- [KEN2016] Vasuki Kentheswaran, Sarah Dine, Dominique Vrel, Jean-Philippe Couzinié, Guy Dirras, Synthesis of Nanometric Refractory Alloys Powders in the Mo-Nb-W System, *Journal of Alloys and Compounds* 679 (2016) 80-87, DOI :10.1016/j.jallcom.2016.03.271.
- [NEM2015] A.N.Németh, J Reiser, D. Armstrong, M Rieth, The nature of the brittle-to-ductile transition of ultra-fine grained tungsten (W) foil, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 50 (2015) 9–15
- [OUA2015] K. Ouaras, L. Colina Delacqua, C. Quirós, G. Lombardi, M. Redolfi, D. Vrel, K. Hassouni and X. Bonnin, Experimental studies of the interactions between a hydrogen plasma and a carbon or tungsten wall, *Journal of Physics: Conference Series* 591 (2015) 012029
- [PIN2012] G. Pintsuk, Tungsten as a Plasma-Facing Material, *Comprehensive Nuclear Materials* 438, 2012
- [PIN2017] G. Pintsuk et al, Recrystallization and composition dependent thermal fatigue response of different tungsten grades. *Int.J. Ref. Met. Hard Mat*, 2017
- [RIC2018] M. Richou, G. Kermouche, L. Gallais, REST : Study of recrystallization kinetics of ITER-grade tungsten, ITER IO/CT/18/4300001734, September 2018

Plan de thèse

Année 1:

- Calculs thermodynamiques des réactions SHS et de minimisation d'énergie libre des HEA
- synthèse poudres alliages W (>90%), V, Cr pour la fusion et HEA
- caractérisations MEB, DRX, EDS. XPS si possible.
- pré-étude densification par SPS – Thiais, diamètre 10mm.
- pré-étude cinétique de tritiation des poudres et cinétique de dissolution en milieu aqueux

Année 2:

- finalisation étude densification : recristallisation, grossissement de grains, homogénéité résultante des alliages (MEB, DRX, EDS, EBSD) – scale-up sur SPS diamètre 40 ou 60mm (Dijon)
- étude du vieillissement des alliages en température : traitements thermiques classiques (évolution de la microstructure et de l'homogénéité chimique.
- étude des propriétés mécaniques : dureté, essais de compression, traction, Charpy, mesure de température de transition ductile-fragile (alliages pour la fusion uniquement), des propriétés mécaniques en fonction de la température (Gleeble)
- étude de l'oxydation des matériaux massifs.

Année 3:

- Etude de la rétention de tritium sur les massifs. Influence des éléments d'alliage et des traitements thermiques, du vieillissement (Saclay).
- Tests de comportement des matériaux massifs sous flux thermiques simulés par interaction laser matière (manips effectuées au laboratoire Fresnel, AMU sur un nombre limité d'échantillons choisis en fonction des résultats précédents)
- Tests de l'implantation de deutérium par plasma suivis d'expériences de Thermo-Desorption Spectrometry afin d'analyser la physique du piégeage (manips effectuées à Bucarest sur un nombre limité d'échantillons choisis en fonction des résultats précédents).
- Rédaction et soutenance.