



CRISMAT - ENSICAEN



CNRS



CEA Saclay

Etude de l'endommagement dans des fluoroapatites

Sandrine Miro

Le 21/02/2006

D. Chateigner, D. Grebille, D. Pelloquin, F. Studer (CRISMAT, Caen)
J-M. Costantini (CEA/Saclay)

Plan

- Introduction
- Élaboration et caractérisation des échantillons
- Étude de l'endommagement
 - Amorphisation/Recristallisation
 - Déformations
- Conclusions et perspectives

Introduction (1/2)

- Contexte : Confinement des radionucléides (loi "Bataille" de 1991)
- Pourquoi les apatites ?

1) Structure :

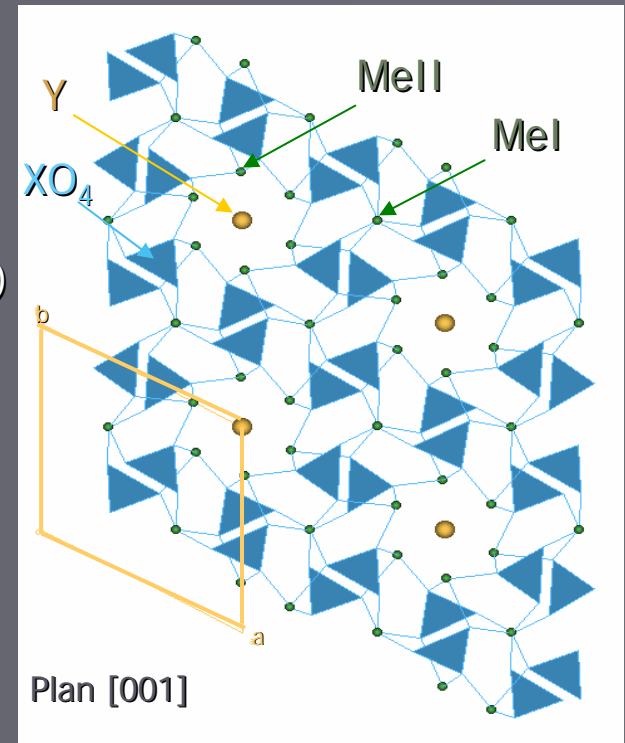
- formule générale : $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$
cristallise dans un système hexagonal
(Me = Ca, Na...; X = P, Si... et Y = F, OH...)
- incorporation : I, Cs et actinides mineurs

2) Stabilité chimique et thermique

3) Stabilité sous irradiation

- phénomène d'auto-guérison
Ex : Britholites du môle In Ouzzal (Algérie)

Composition la plus stable : fluoroapatite monosilicatée (Carpéna, 1998)



Introduction (2/2)

■ Matériaux étudiés

- Cristaux naturels de fluoroapatite de Durango : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
- Céramiques frittés de fluoroapatite : $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$
($0 \leq x \leq 6$)

■ But de l'étude

- Analyser l'endommagement dû aux produits de fission et aux reculs α

⇒ Influence de $(dE/dx)_e$ des ions lourds

⇒ Influence de la composition

⇒ Influence de l'orientation

M.E.T., μ Raman et diffraction X

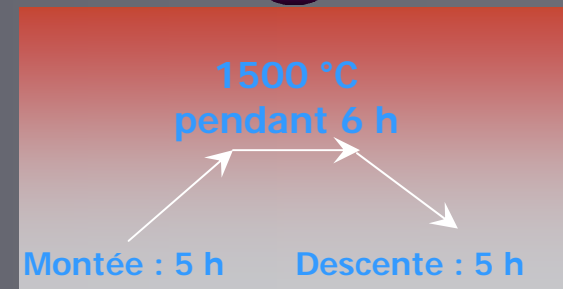
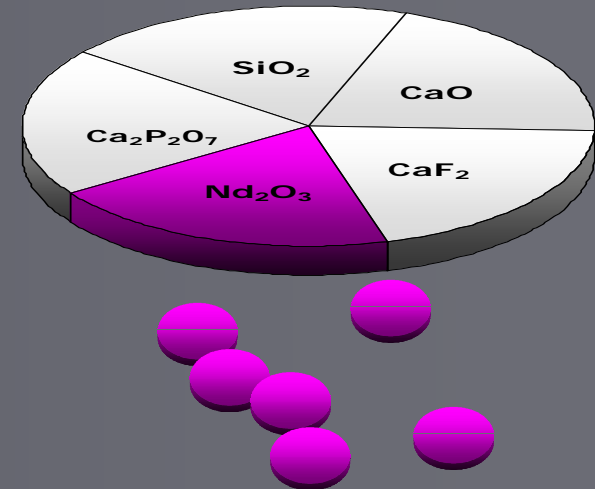
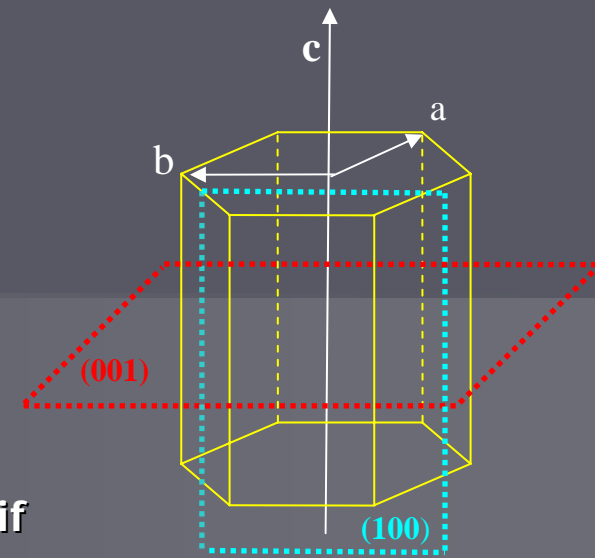
Élaboration et Caractérisation

Synthèse et préparation

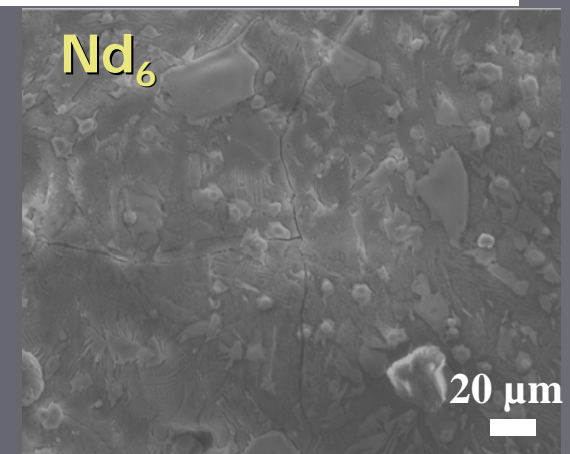
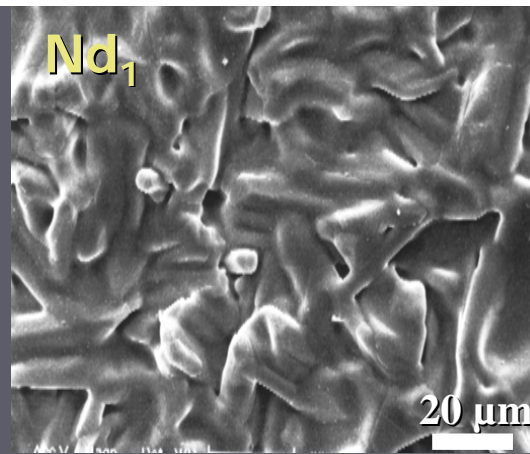
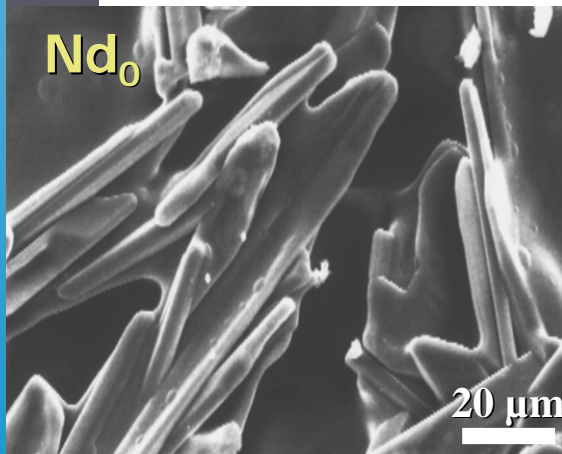
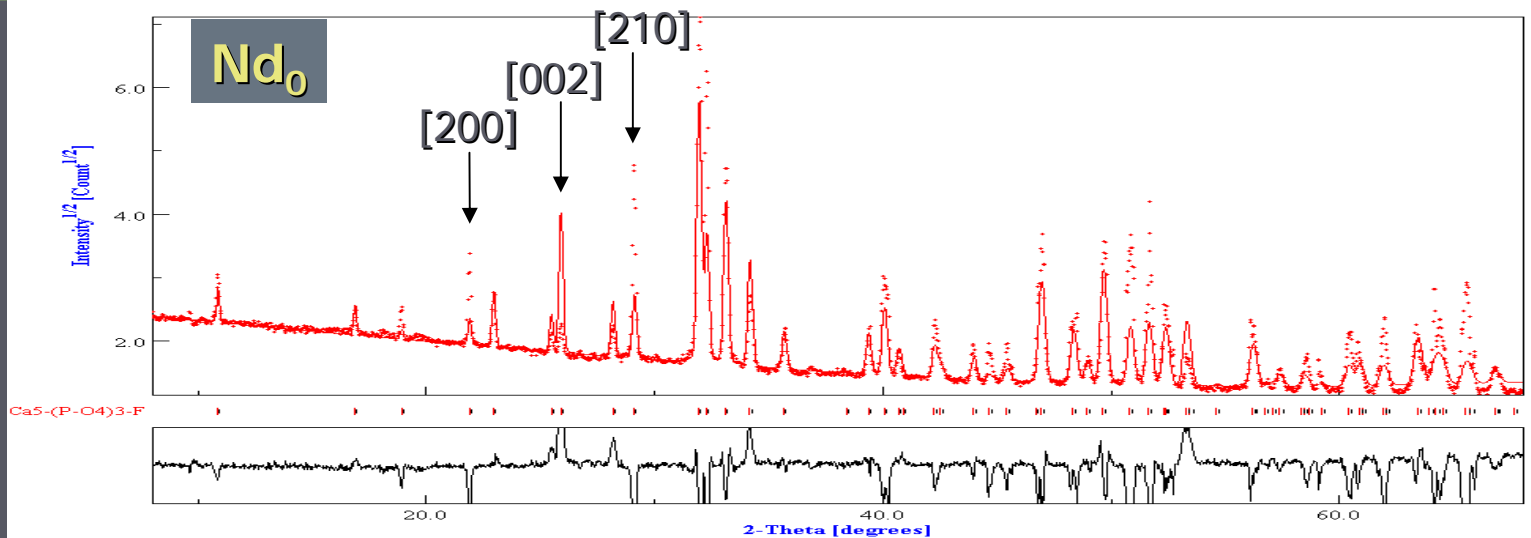
- Monocristaux naturels : découpes
- Frittés d'apatite : Synthèse par frittage réactif

1. Précurseurs en proportion stœchiométrique
2. Broyage
3. Pressage uniaxial sous forme de pastille
4. Traitement thermique

- Polissage et recuit thermique de 500 °C pendant 6 h



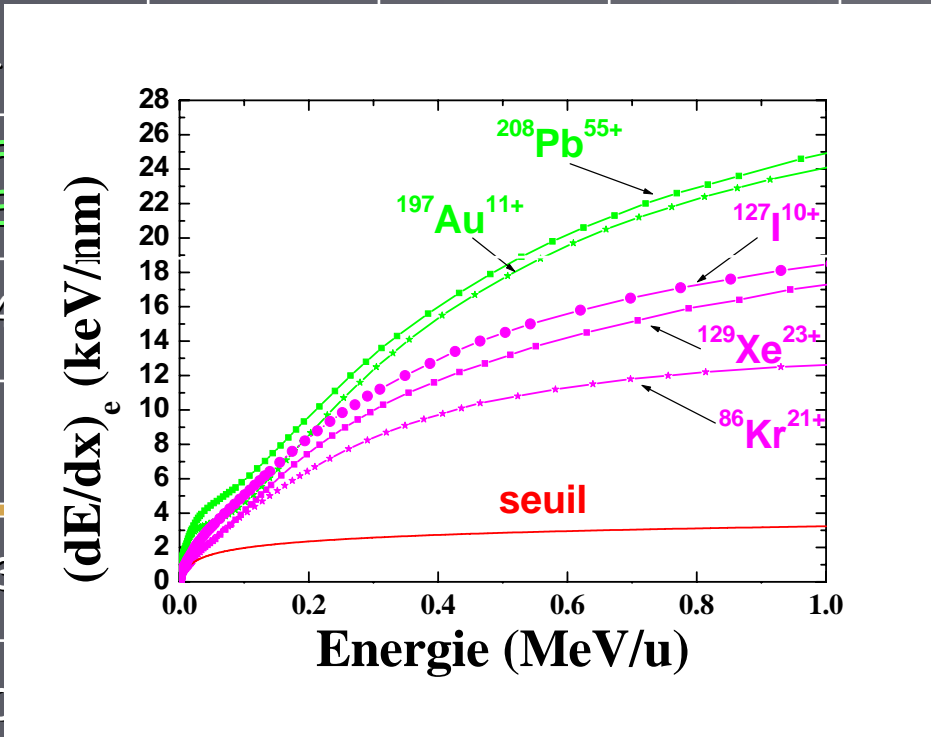
Caractérisation



**Texturation : Orientation préférentielle (formes aciculaires)
axe c // au plan des échantillons \searrow substitution**

Irradiation: Pb, Au, I, Xe et Kr (ex : Nd₀)

Ion	²⁰⁸ Pb ⁵⁵⁺	¹⁹⁷ Au ¹¹⁺	¹²⁷ I ¹⁰⁺	¹²⁹ Xe ²³⁺	⁸⁶ Kr ²¹⁺
Energie (MeV)	1	1	1	1	70
Simulation	F	F	F	F	F.F faible
R _p (μm)	4	4	4	4	9,9
ΔR _p (μm)					0,4
(dE/dx) _e (keV/nm)	3	3	3	3	2,2
(dE/dx) _n (keV/nm)	0	0	0	0	0,06
Domages	Traces Cascades	Traces Cascades	Traces Cascades	Traces Cascades	Traces Cascades

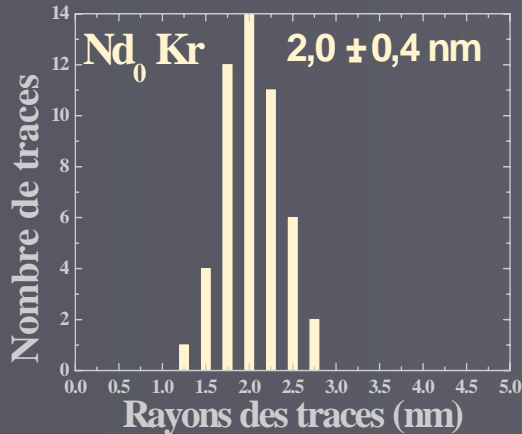
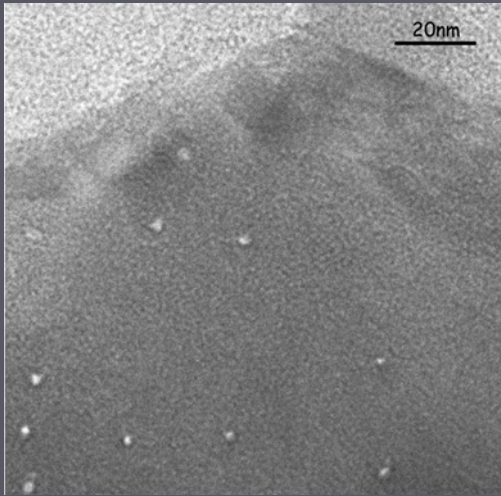


**Étude
de
l'Endommagement**

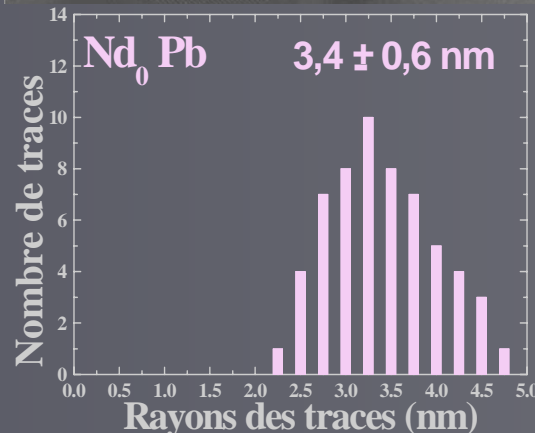
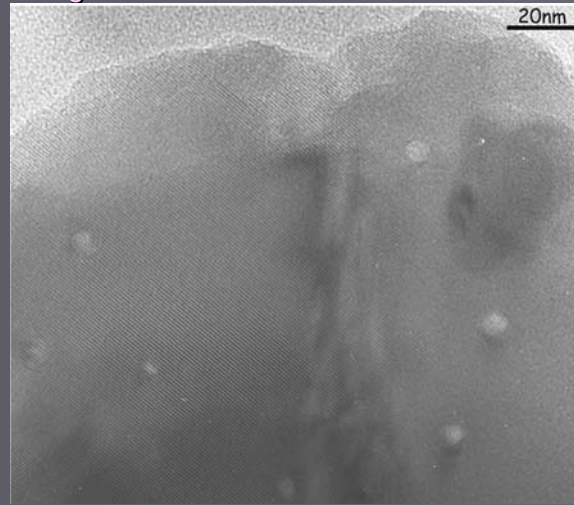
M.E.T. : Analyse des traces latentes

ENDOMMAGEMENT

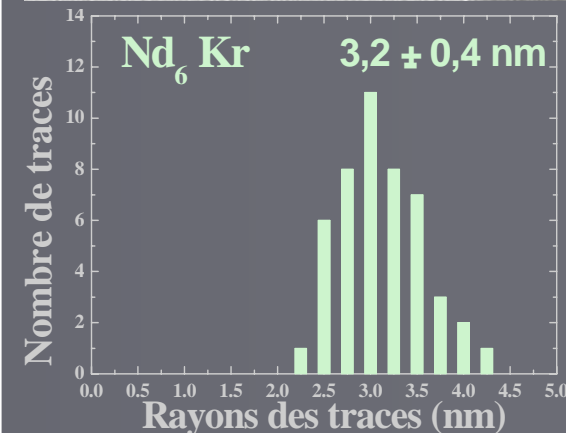
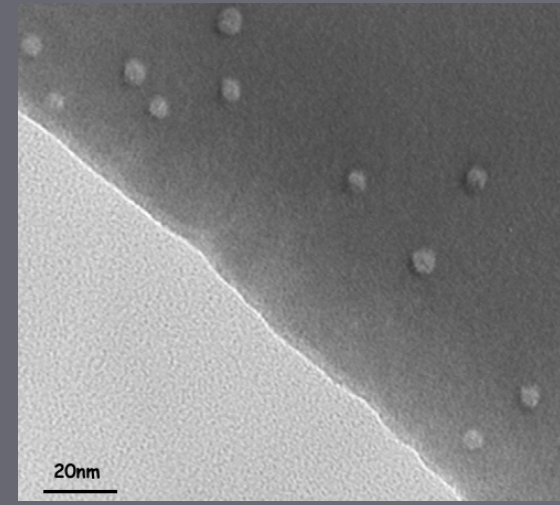
$Nd_0: \Phi t \approx 10^{11} \text{Kr.cm}^{-2}$



$Nd_0: \Phi t \approx 0,8 \cdot 10^{11} \text{Pb.cm}^{-2}$



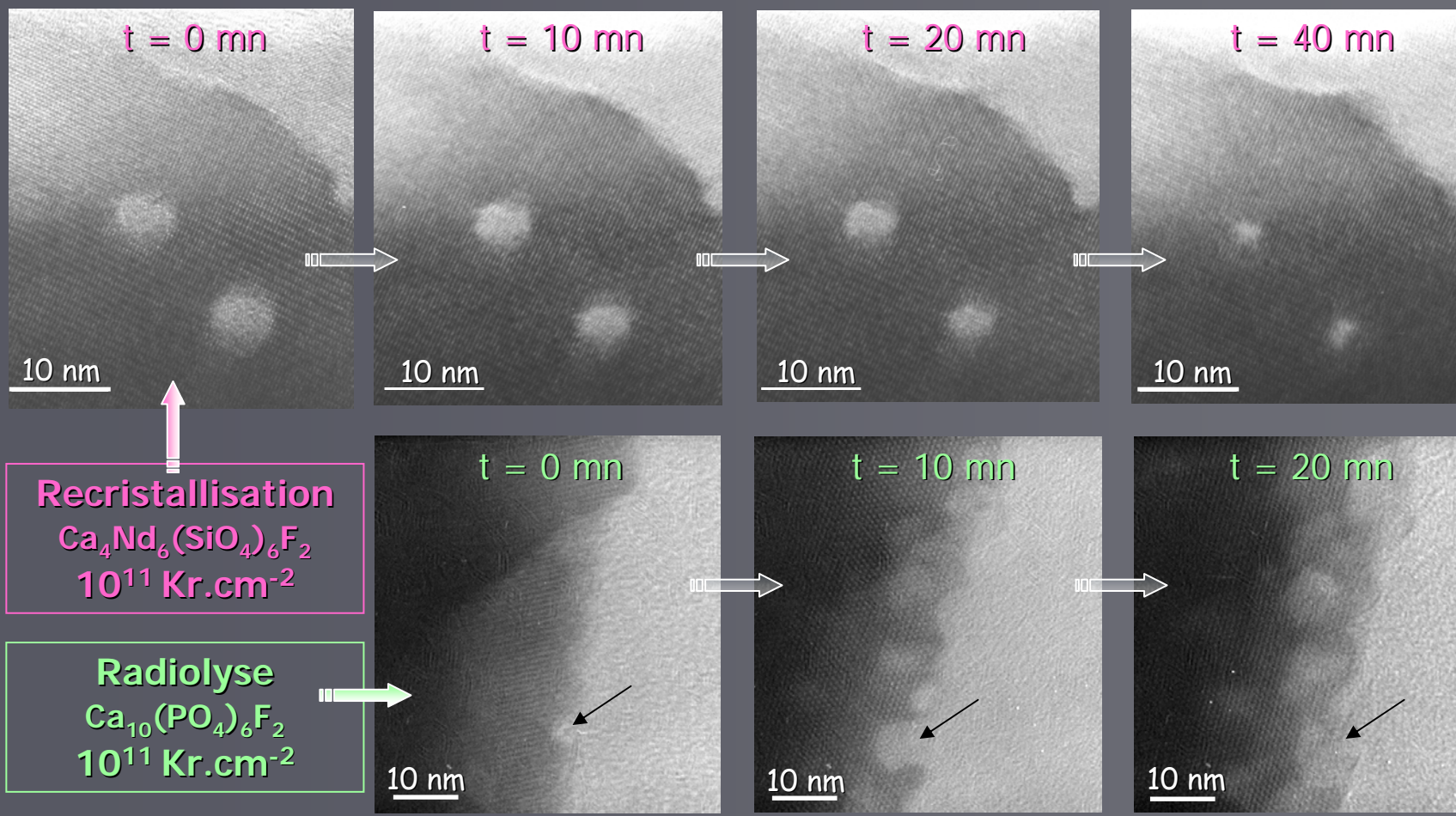
$Nd_6: \Phi t \approx 10^{11} \text{Kr.cm}^{-2}$



Rayons des traces et endommagement ↗ avec $(dE/dx)_e$ et avec la substitution

M.E.T. : Recristallisation et radiolyse

RECRISTALLISATION
AMORPHISATION



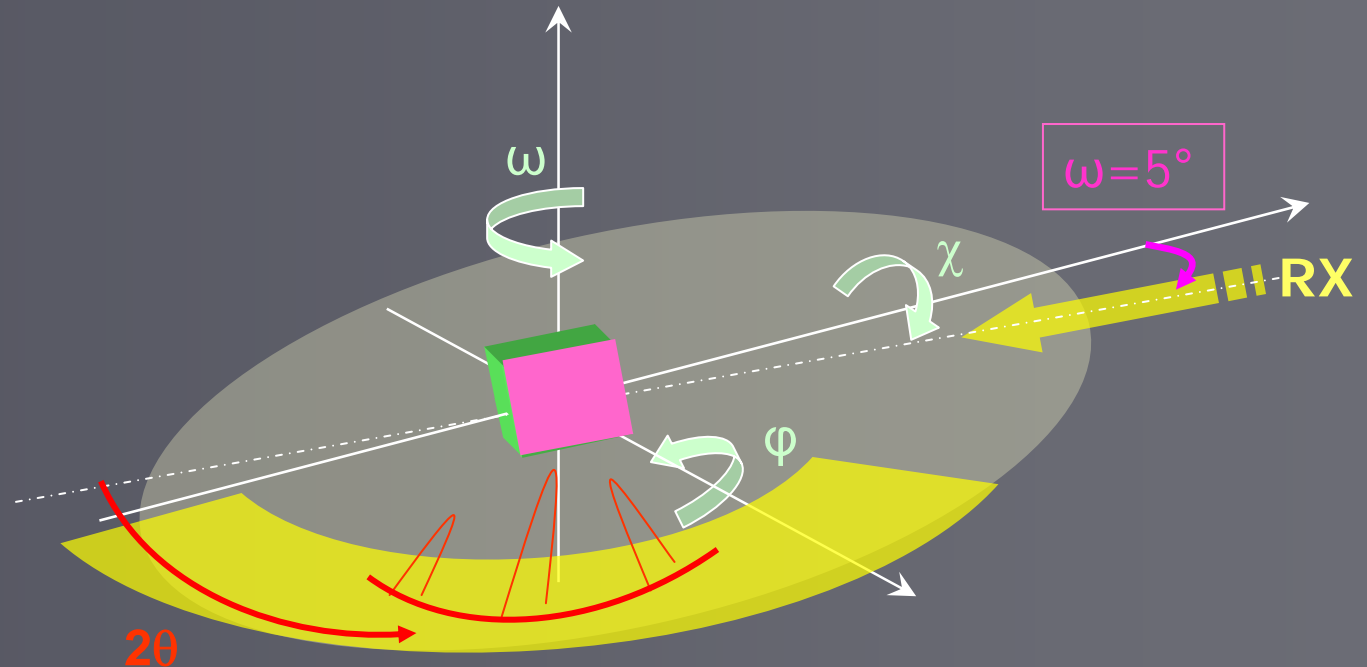
Recristallisation
 $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$
 $10^{11} \text{ Kr.cm}^{-2}$

Radiolyse
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
 $10^{11} \text{ Kr.cm}^{-2}$

Recristallisation et radiolyse \searrow avec la substitution
P-O : 6,18 eV/molécule < Si-O : 8,39 eV/molécule

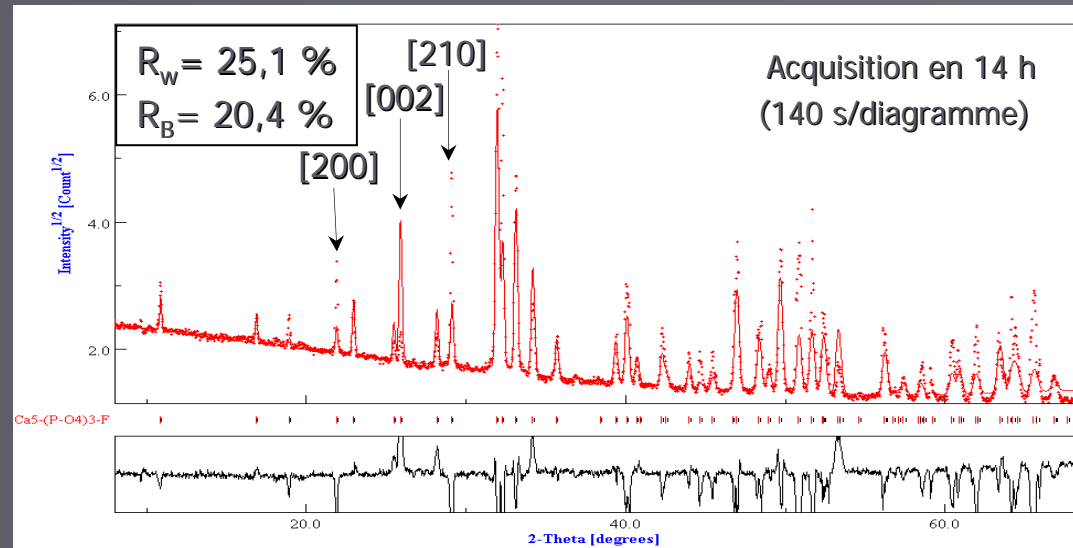
Diffraction X : Protocole expérimental

- Minimisation de l'épaisseur sondée :
Angle d'incidence $\omega = 5^\circ$
- Minimisation de la texture:
Acquisition d'un spectre total en 2θ pour chaque position d'échantillon lors d'une rotation en φ

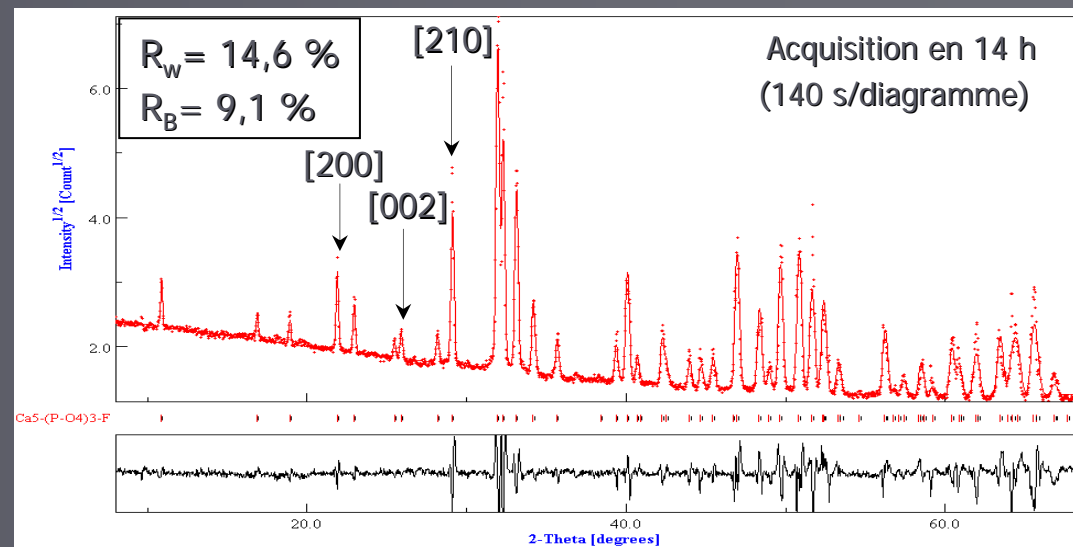


Diffraction X : Diffractogrammes

- Nd₀ vierge sans correction de texture
Approche de Rietveld

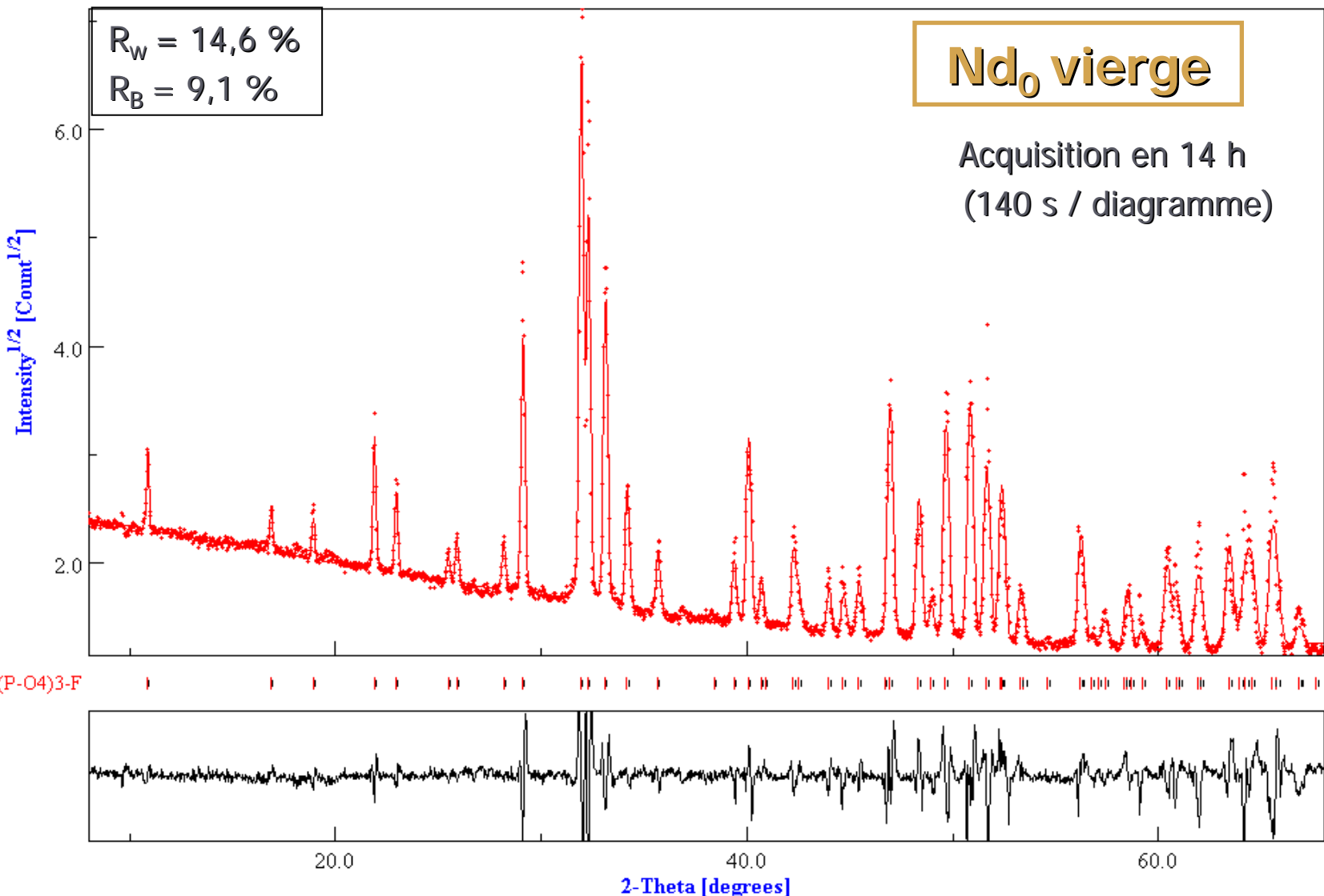


- Nd₀ vierge avec correction de texture
Analyse combinée Maud



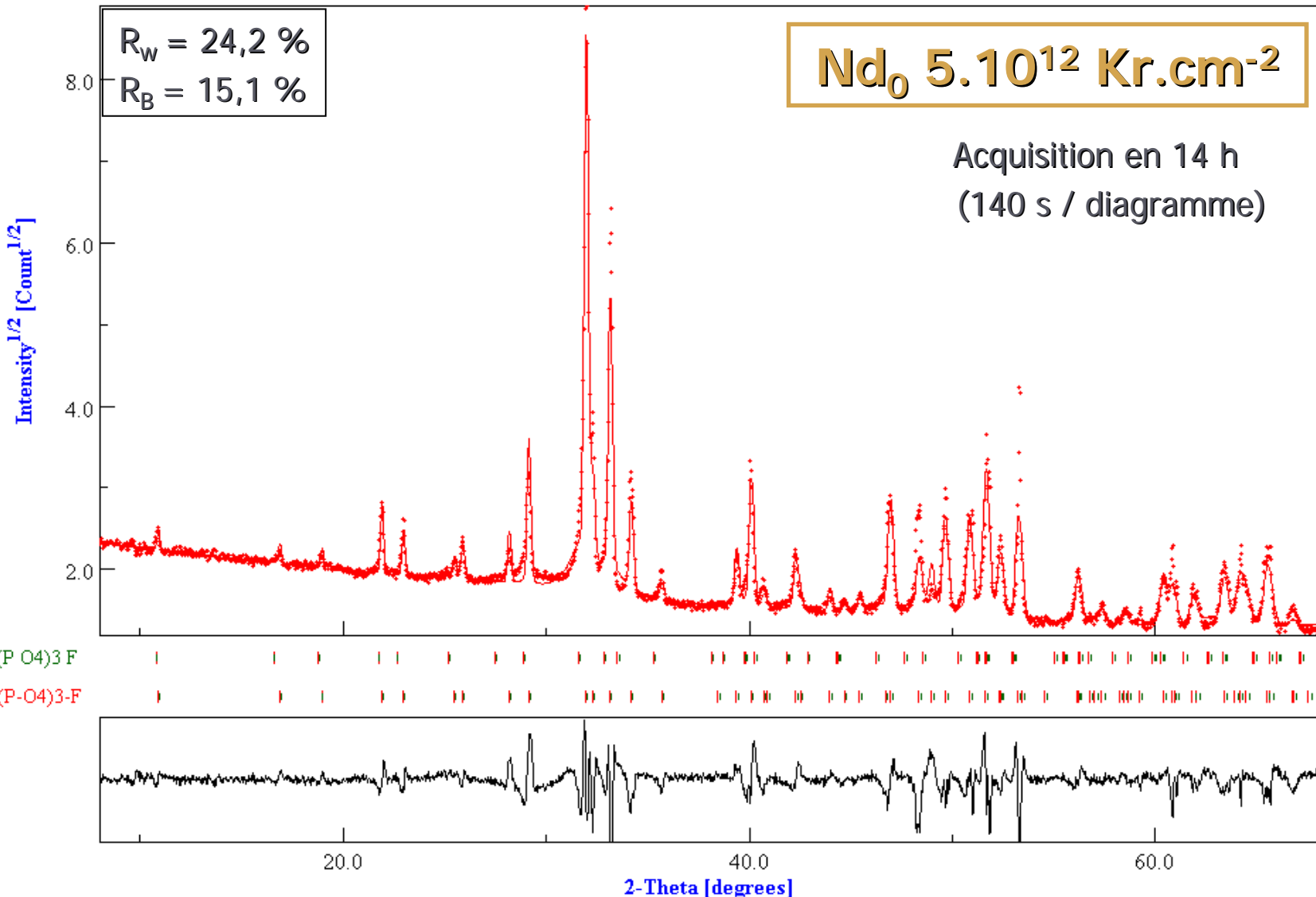
Diffraction X : Diffractogrammes

AMORPHISATION
RECRYSTALLISATION



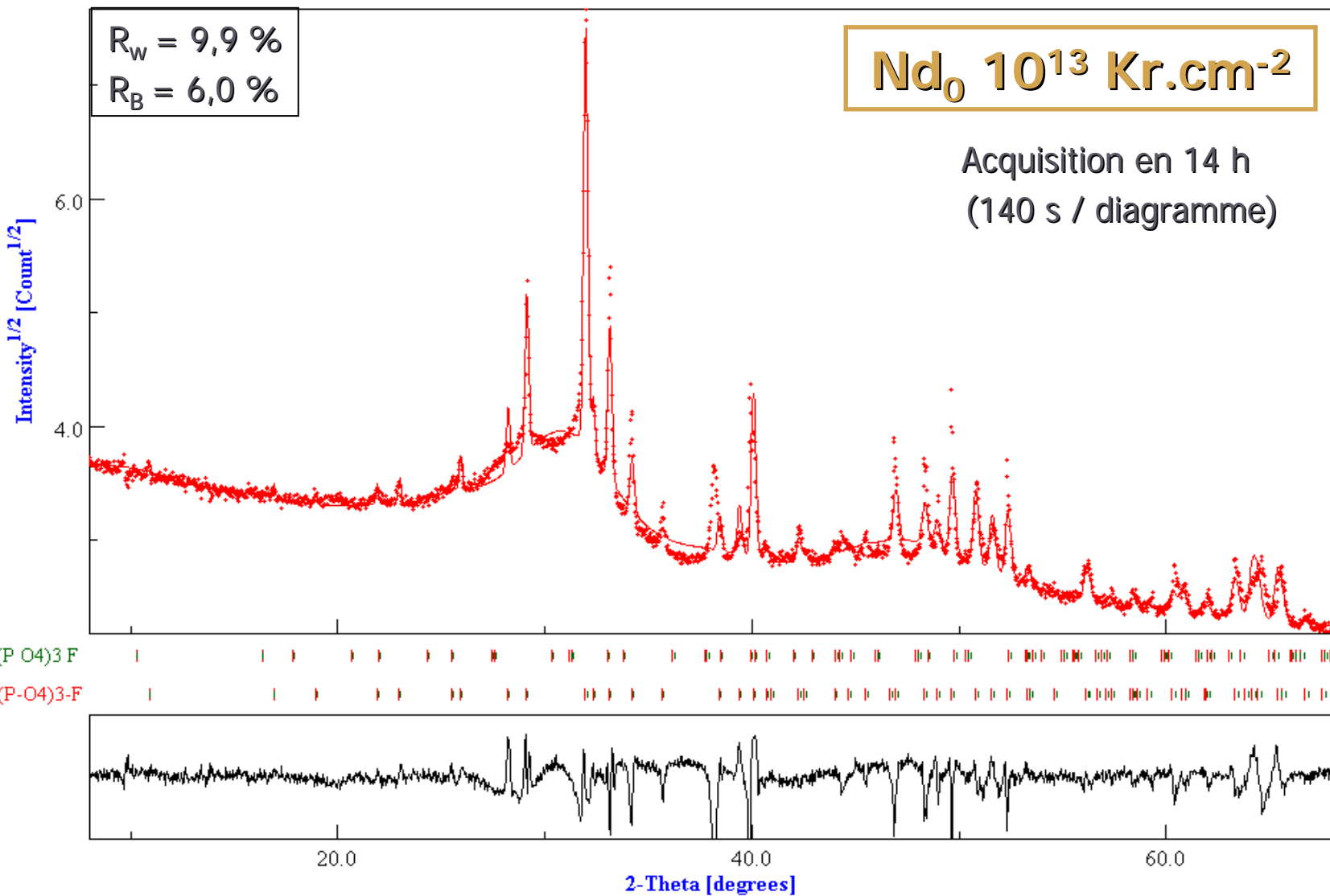
Diffraction X : Diffractogrammes

AMORPHISATION
RECRYSTALLISATION



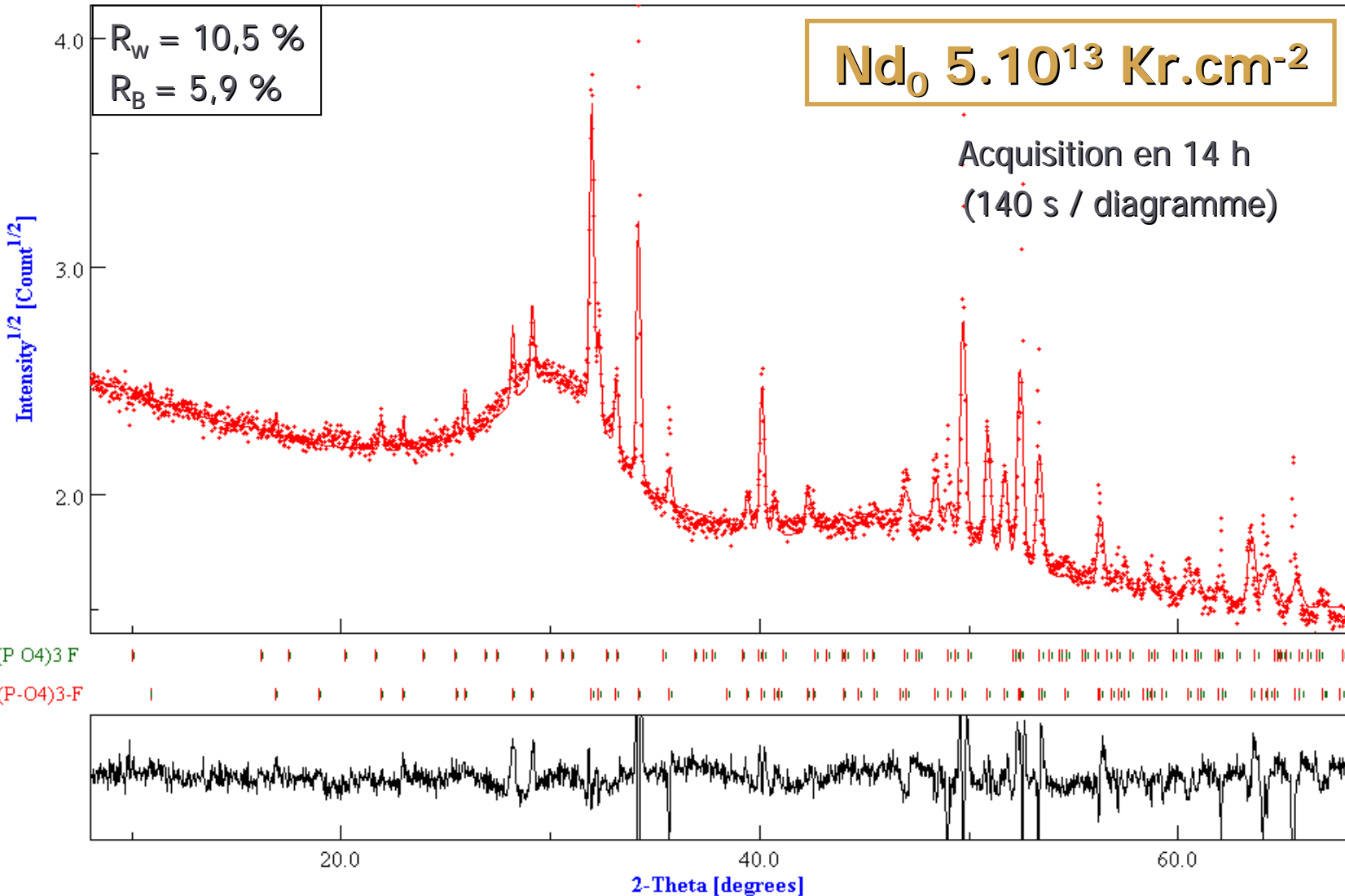
Diffraction X : Diffractogrammes

AMORPHISATION
RECRYSTALLISATION



Diffraction X : Diffractogrammes

AMORPHISATION
RECRYSTALLISATION



Diffraction X : Endommagement

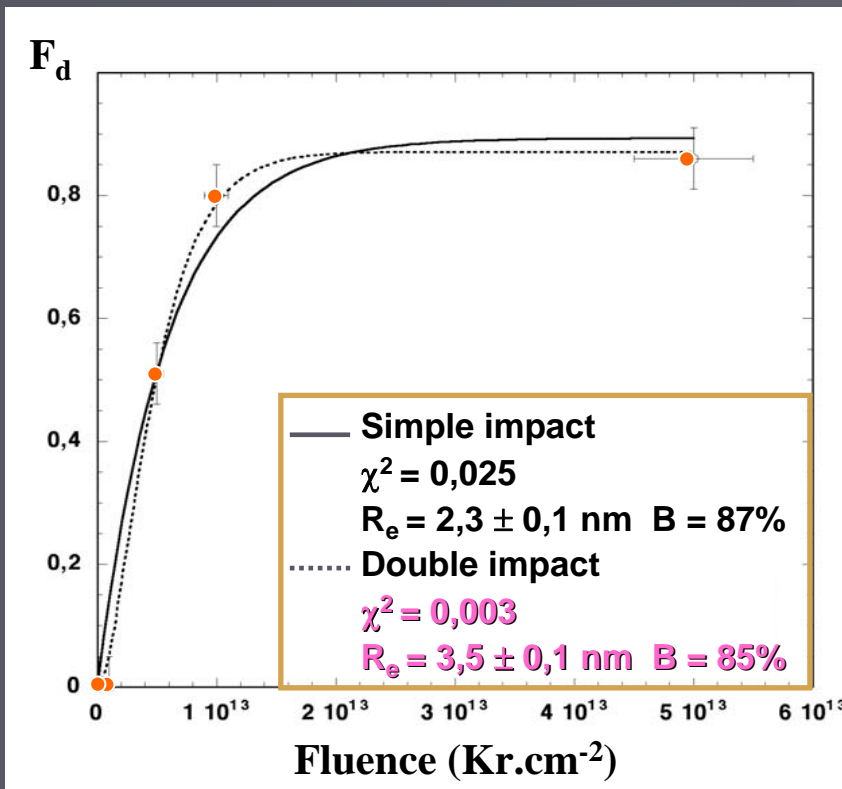
Influence de $(dE/dx)_e : Nd_0$

Simple impact : $F_d = B (1 - e^{-A\Phi t})$

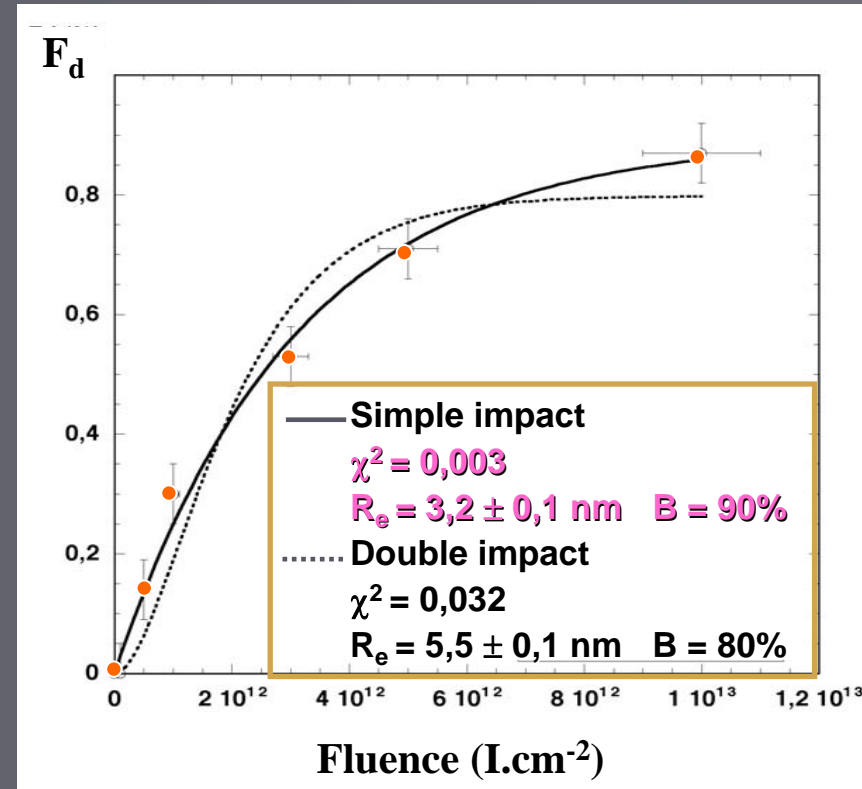
$$A = \pi r^2$$

Double impact : $F_d = B (1 - (1 + A\Phi t) e^{-A\Phi t})$

Irradiation Kr



Irradiation I



Endommagement $\rightarrow (dE/dx)_e$

RECRYSTALLISATION
AMORPHISATION

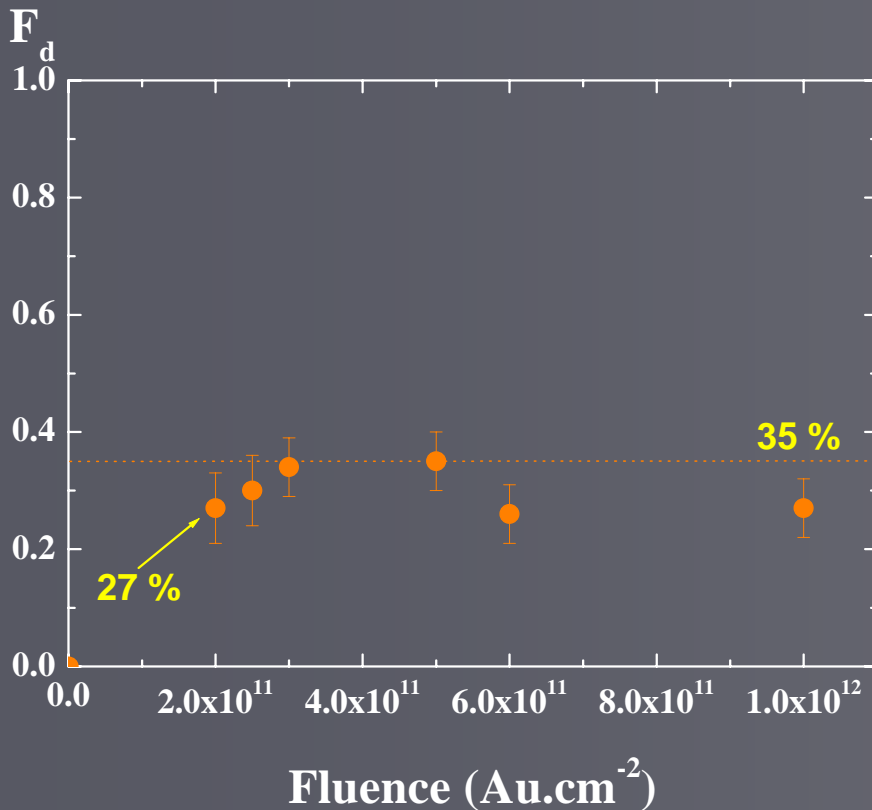


Diffraction X : Endommagement

Influence de $(dE/dx)_e : Nd_0$

AMORPHISATION
RECRISTALLISATION

Irradiation Au



Comparaison des irradiations

Apparition de la phase amorphe:

- Kr : $5 \cdot 10^{12}$ Kr.cm⁻² 52%
- I : $5 \cdot 10^{11}$ I.cm⁻² 14%
- Au : $2 \cdot 10^{11}$ Au.cm⁻² 27%

Saturation:

- Kr : B = 85%
- I : B = 90%
- Au : B = 35%

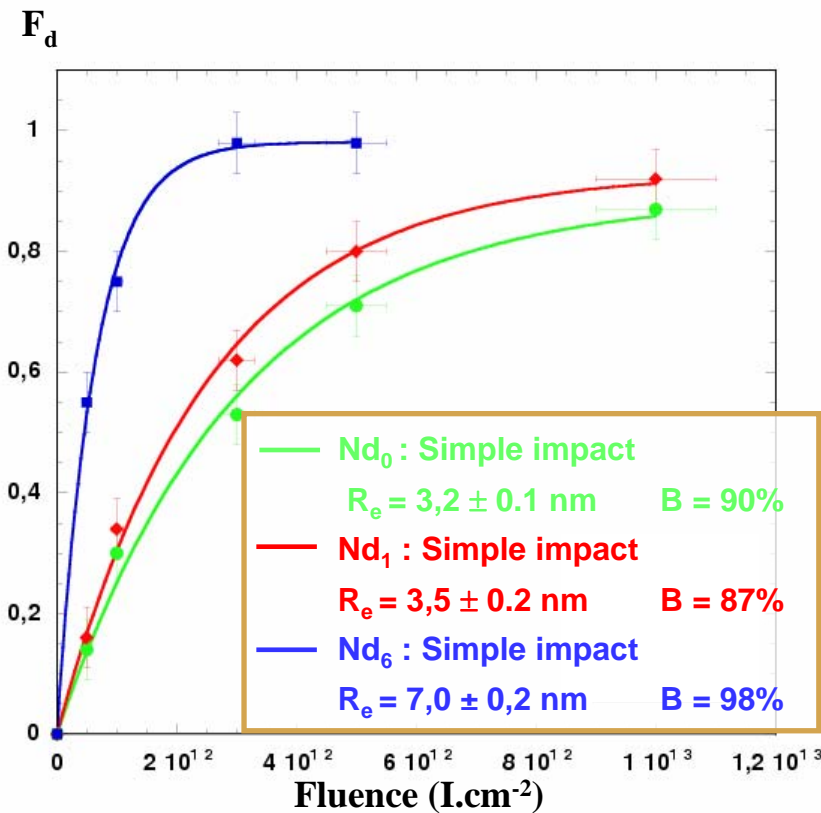
Faibles fluences : Endommagement ➔ avec $(dE/dx)_e$
Fortes fluences : Recristallisation ➔ avec $(dE/dx)_e$

Diffraction X : Endommagement

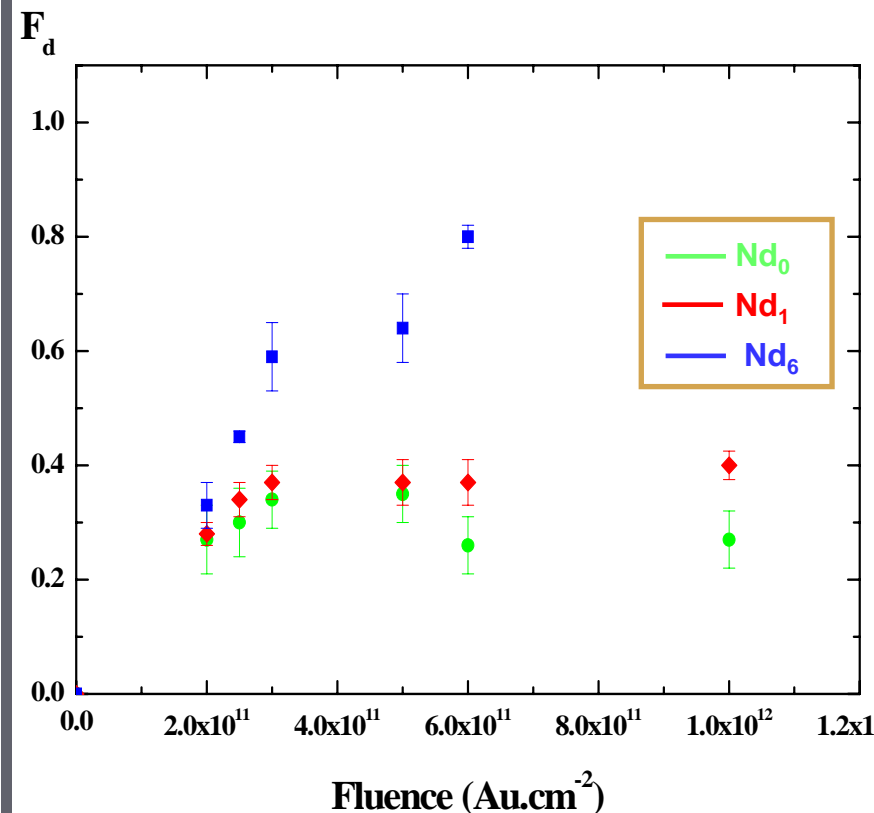
Influence de la composition

RECRISTALLISATION

Irradiation I



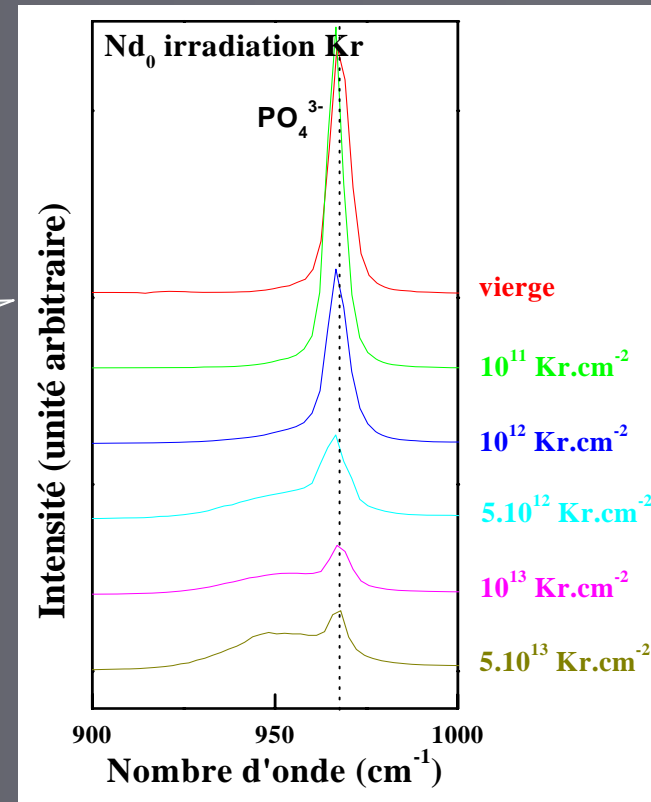
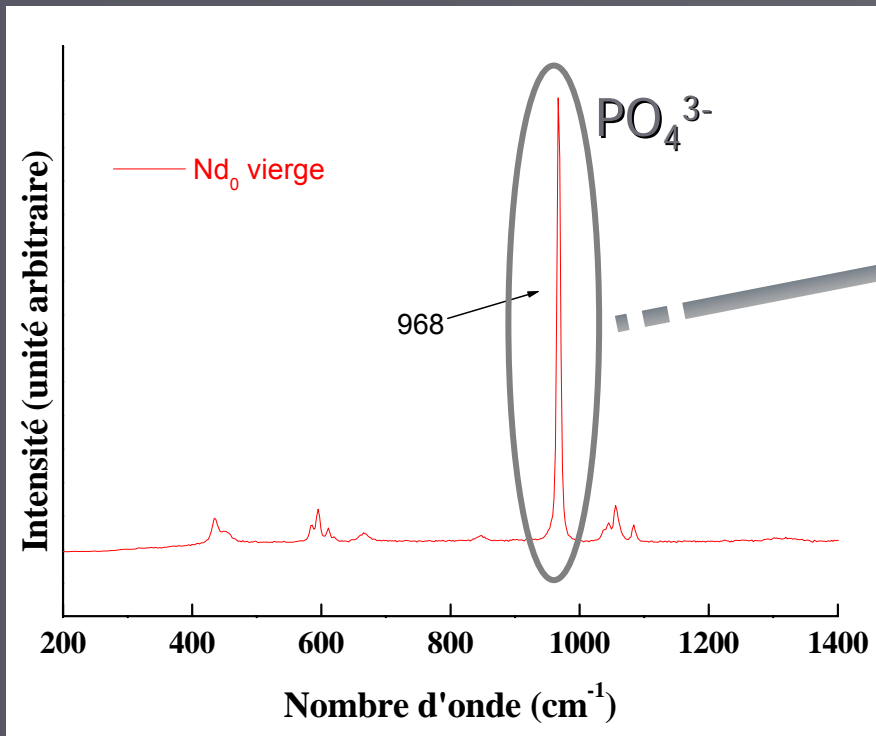
Irradiation Au



- R_e et endommagement ↗ avec la substitution
- Recristallisation ↘ avec la substitution

μ Raman : Evolution du groupement PO_4^{3-}

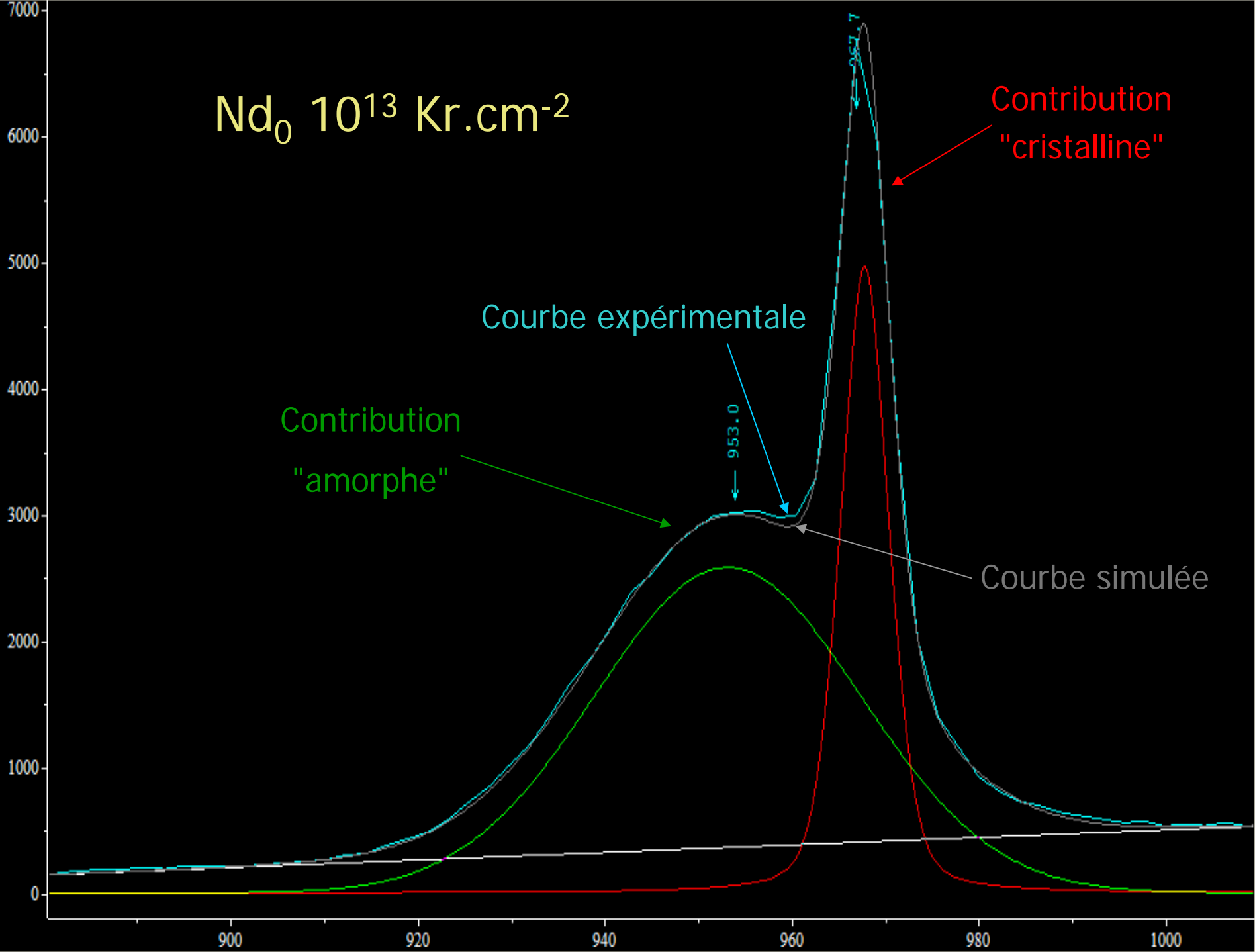
- PO_4^{3-} Symétrie A_g, E_{2g} : - dans Nd_0 968 cm^{-1}
- libre 938 cm^{-1}



- Baisse d'intensité et élargissement ↗ avec la fluence
- Forte asymétrie à partir de $5.10^{12} \text{ Kr.cm}^{-2}$

AMORPHISATION

$\text{Nd}_0 10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$

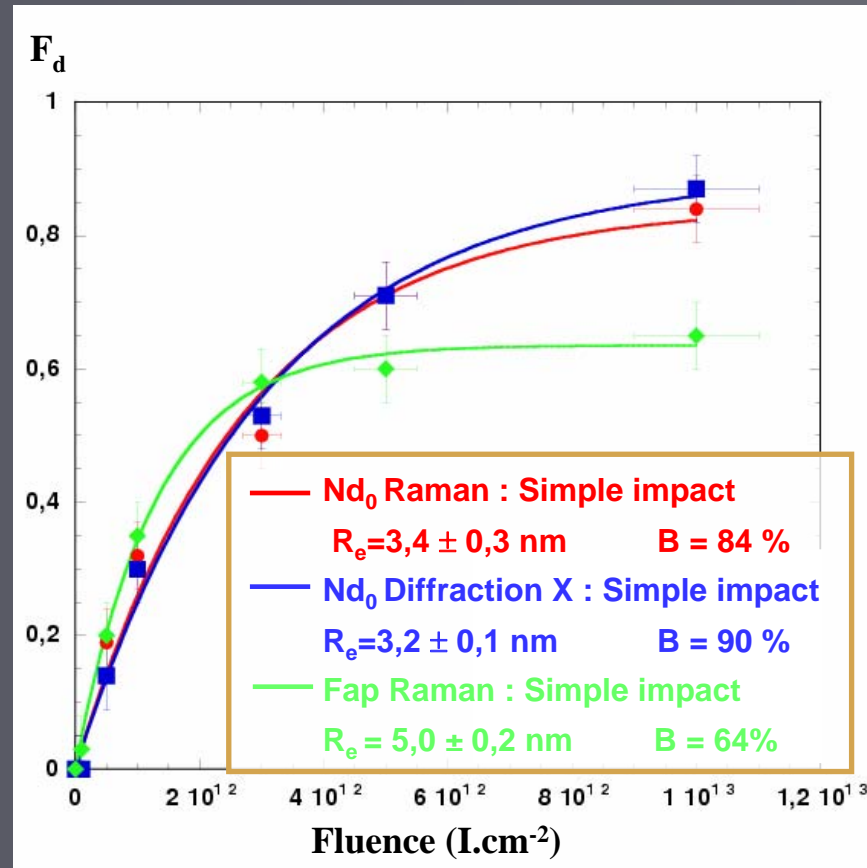


μ Raman : Endommagement

Influence de $(dE/dx)_e$: Nd_0

AMORPHISATION
RECRISTALLISATION

Irradiation I

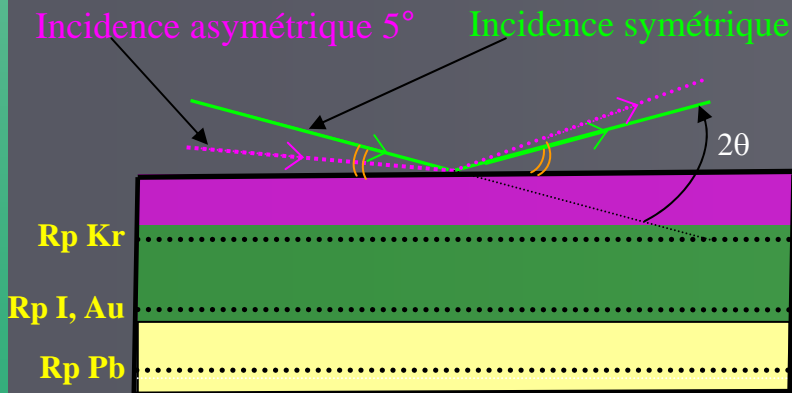


- Bon accord avec la diffraction des rayons X
- Différence de comportement entre mono et polycristaux

Diffraction X sur monocristaux

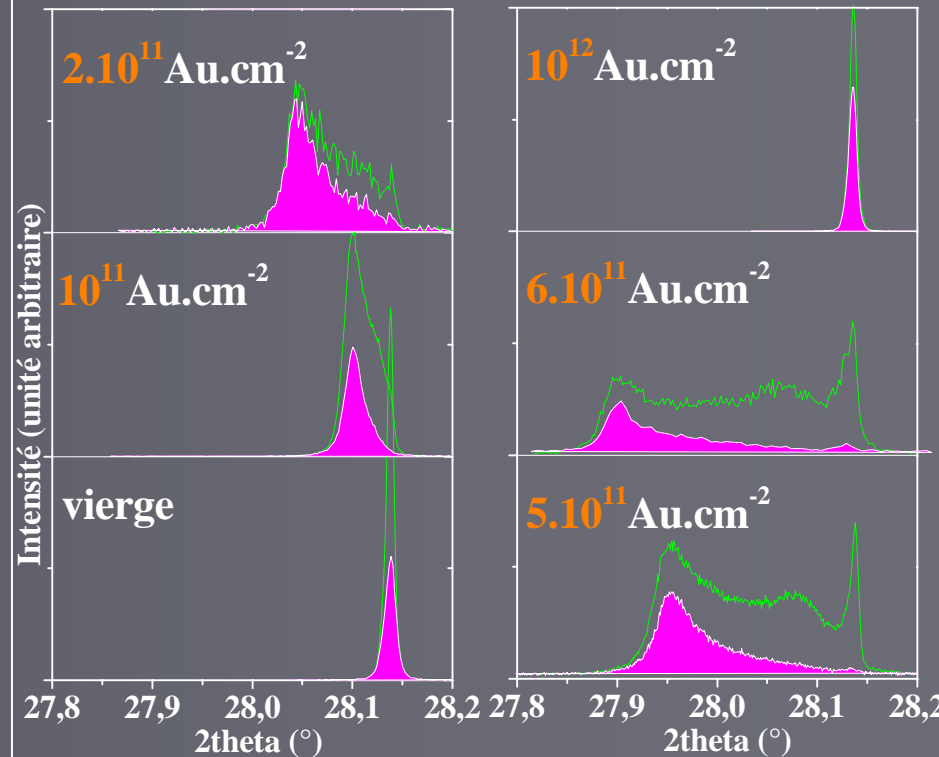
DEFORMATION

- Choix des réflexions
 - Irradiation // c : (002), (102), (222)
 - Irradiation \perp c : (300), (402), (222)
- Choix de l'incidence
 - Symétrique $L_{\max} = 13 \mu\text{m}$
 - Asymétrique de 5° $L_{5^\circ} = 8 \mu\text{m}$



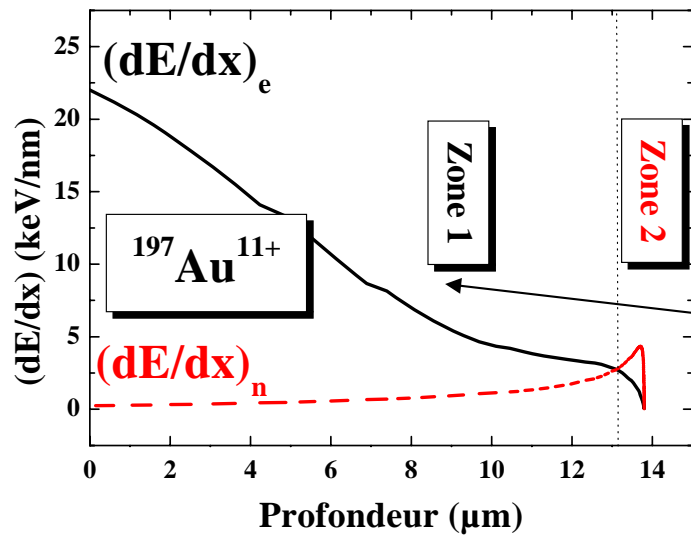
Exemple

Irradiation Au - Réflexion (102)



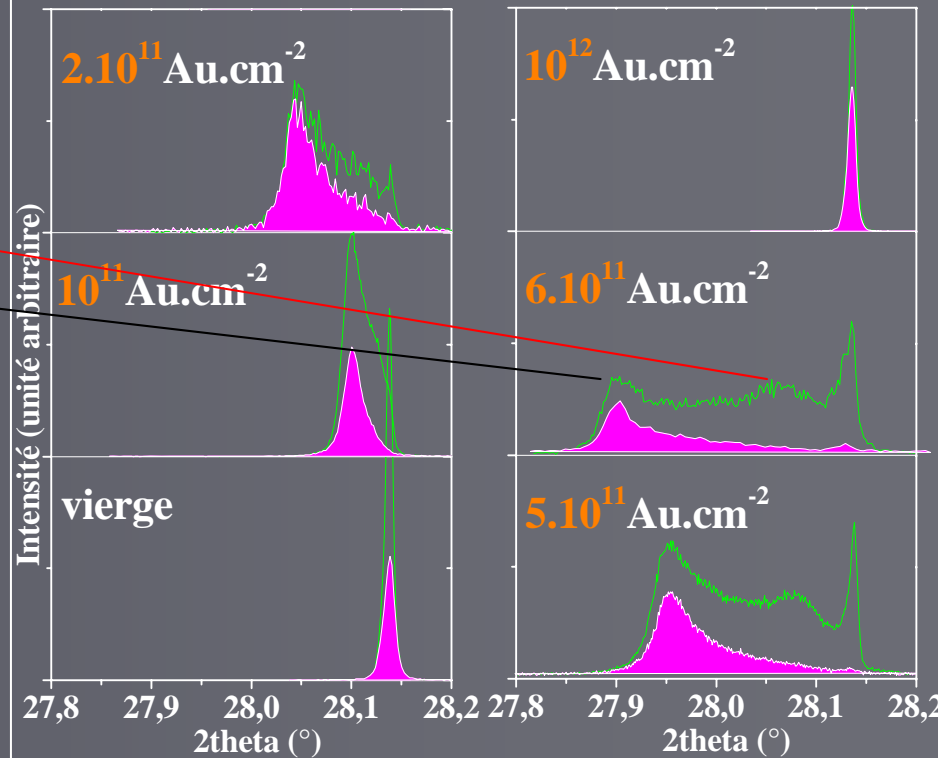
Diffraction X sur monocristaux

DEFORMATION



■ Exemple

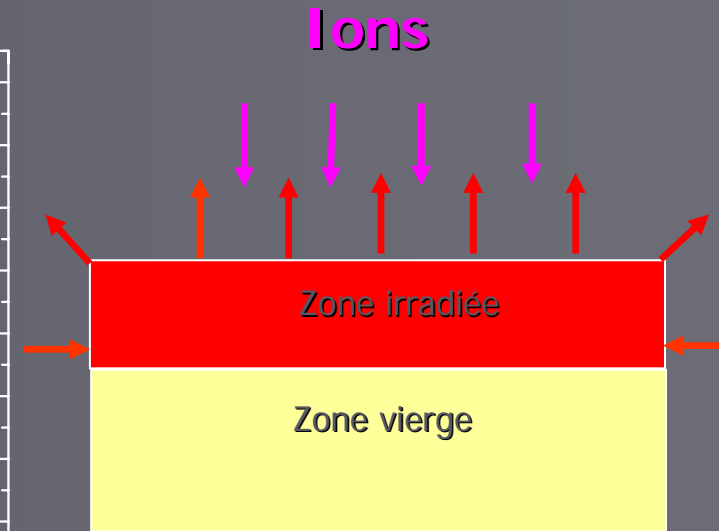
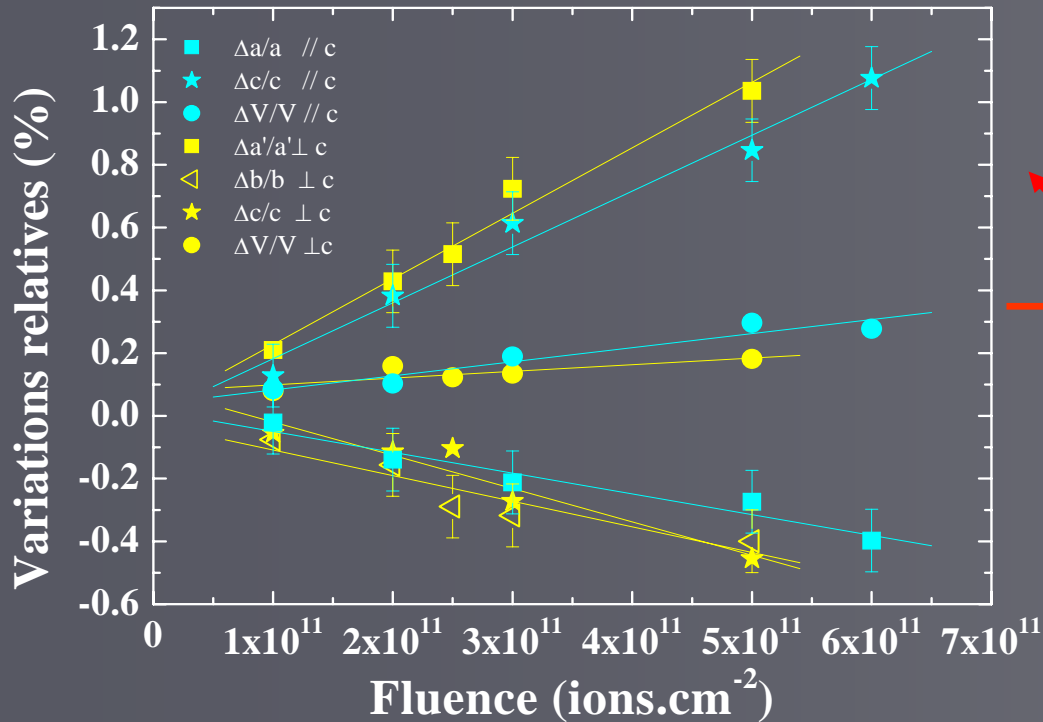
Irradiation Au - Réflexion (102)



Diffraction X sur monocristaux

Influence de l'orientation

Irradiation Au



DEFORMATION

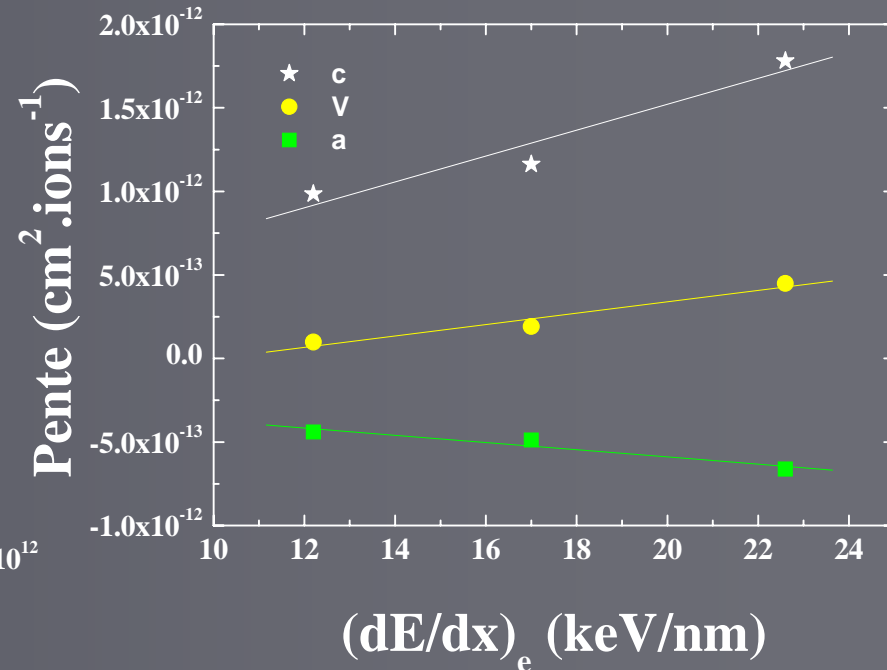
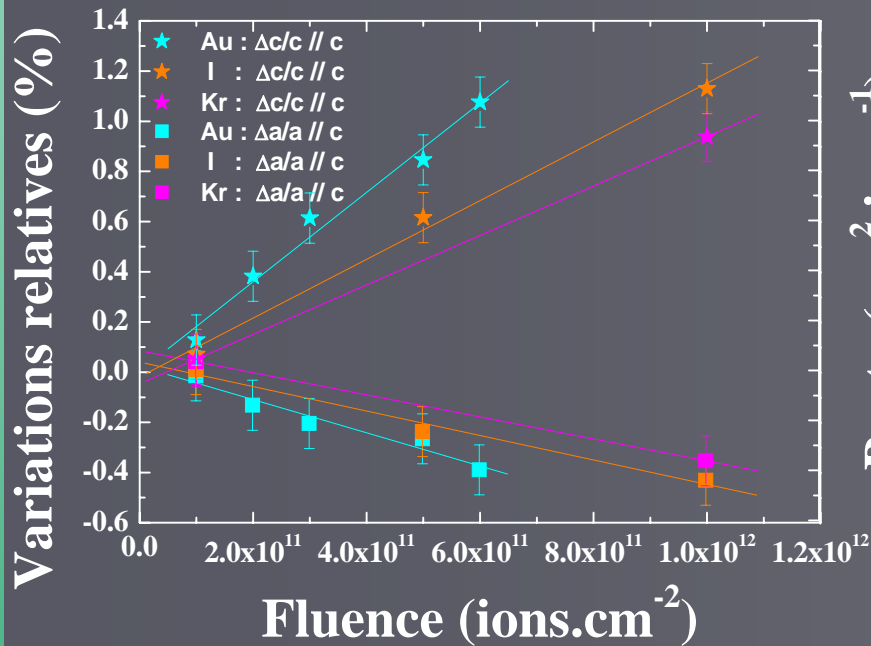


- Expansion // à la direction d'irradiation
- Compression \perp à la direction d'irradiation

Diffraction X sur monocristaux

Influence de $(dE/dx)_e$

FORMATION



- Expansion // à la direction d'irradiation
- Compression \perp à la direction d'irradiation
- Déformations ↗ linéairement avec $(dE/dx)_e$

Conclusions et perspectives

- Amorphisation :
 - sous irradiation aux ions lourds : ↗ $(dE/dx)_e$ ↗ substitution (diffraction X, μ Raman, T.E.M.) et différent suivant l'orientation (μ Raman)
 - sous faisceau électronique ↘ substitution (T.E.M.)
- Recristallisation : sous irradiation aux ions lourds et sous faisceau électronique ↘ substitution (diffraction X, μ Raman, T.E.M.)
- Déformations : ↗ $(dE/dx)_e$ et différentes suivant l'orientation (diffraction X)
- Travaux complémentaires : modèle d'affinement de la fraction d'endommagement (diffraction X)