

PRÉSIDENCE DU CONSEIL

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**MODIFICATION DE MATERIAUX  
NON METALLIQUES SOUS L'INFLUENCE  
DES RAYONNEMENTS ET RETROGRADATION  
THERMIQUE DE CES MODIFICATIONS**

G. MAYER, P. PERIO, J. GIGON et M. TOURNARIE

Rapport C.E.A. n° 433

1955

Centre d'Études nucléaires de Saclay

Service de Documentation

Boîte postale n°2 Cdf sur Yvette (S et O)

- Rapport C.E.A. n° 433 -

Service de Chimie physique

MODIFICATION DE MATERIAUX NON METALLIQUES SOUS L'INFLUENCE DES  
RAYONNEMENTS ET RETROGRADATION THERMIQUE DE CES MODIFICATIONS

par

G. MAYER, P. PERIO, J. GIGON et M. TOURNARIE

Communication du C.E.A. à la Conférence de Genève

Août 1955 -

S. 5

MODIFICATION DE PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES SOUS L'IMPACT DES  
RAYONNEMENTS ET RÉTROGRADATION THERMIQUE DE CES MODIFICATIONS.

par G. MAYER (1), P. HUBERT (2), J. GIGON (3), M. TOURNARIE (4)

1. L'action des rayonnements sur les solides constitue un domaine extrêmement vaste dont l'étude, au Commissariat à l'Energie Atomique, commence à peine. Il n'y a pas très longtemps, en effet, que nous disposons de flux relativement intenses ( $6 \cdot 10^{12}$  neutrons thermiques par  $\text{cm}^2$  et s. au centre de la pile de Saclay), encore que très faibles vis à vis de ceux de réacteurs comme NRX et MTR. D'autre part les piles à eau lourde n'offrent que des volumes limités à des besoins expérimentaux très divers, et les études sur l'état solide exigent de nombreuses mesures sur des échantillons multiples.

Aussi ne disposons-nous que des premiers résultats obtenus dans un ensemble de recherches qui s'impose à tous les établissements chargés d'études sur l'énergie nucléaire.

2. Dans les matériaux soumis au rayonnement nous suivons l'évolution d'un certain nombre de propriétés physiques et nous étudions la rétrogradation thermique des modifications provoquées par l'irradiation.

Celle-ci est effectuée à température modérée, car nous n'avons pas encore dans nos piles d'espace réfrigérable ou chauffable dans une région de flux élevé. Les modifications dont le recuit s'opère rapidement au dessous de  $35^\circ\text{C}$  environ nous échappent encore complètement.

Suivant le cas, nous mesurons une ou plusieurs des propriétés suivantes : densité optique; résistance électrique; vitesse du son (5); constante piézo-électrique; paramètres cristallins; dimensions. Nous avons également effectué des mesures de susceptibilité magnétique, de pouvoir thermoélectrique, de coefficient de dilatation, ainsi que quelques déterminations calorimétriques.

---

(1)(2)(3)(4) Service de Chimie physique, Département de Physico-Chimie, Commissariat à l'Energie Atomique.

(5) MAYER G., GIGON J.

Mesures de constantes élastiques

J. de Physique (à paraître).

3. Une étude optique sur des verres et sur la silice vitreuse a été publiée antérieurement (6). M. ALLAIN a fait sur le fluorure de calcium des recherches analogues qui seront publiées ultérieurement. Nous nous bornerons ici à exposer nos expériences sur le graphite et le fluorure de lithium.

#### 4. Moyens d'irradiation

La plupart des irradiations ont été effectuées dans la gaine centrale de la pile de Saclay, tube d'aluminium plongeant dans l'eau lourde. La température y est de 35°C environ ; le flux de neutrons thermiques, variable avec la puissance de la pile et la nature et le nombre des échantillons irradiés, n'a pas dépassé  $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ; le flux de neutrons rapides atteint quelques centièmes de cette valeur.

Parfois aussi nous avons placé nos échantillons dans des "convertisseurs", cylindres creux d'uranium placés l'un à la place d'une barre de la pile (convertisseur vertical, flux rapide maximum de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{12}$ ), l'autre dans un canal tangentiel (convertisseur horizontal, flux rapide maximum voisin de  $10^{12}$ ). Etant donné la difficulté d'une dosimétrie des neutrons des diverses énergies nous exprimerons les diverses irradiations en dose totale de neutrons thermiques, admettant entre l'efficacité des neutrons des convertisseurs et celle des neutrons de la gaine centrale un facteur de proportionnalité constant. L'erreur sur les doses totales reçues par les échantillons peut être considérable (50 %) et les courbes représentant l'altération en fonction de la dose n'ont donc qu'une valeur d'illustration.

#### 5. GRAPHITE

Les barres de graphite employées dans la construction des piles ont des propriétés variables avec le détail des conditions de fabrication. L'examen systématique de la relation entre ces conditions et la sensibilité au rayonnement du produit est à peine entamée. Dans les échantillons sur lesquels nous avons opéré, la densité apparente ( $d$ ), la résistivité à 0°C ( $\rho_0$ ) ; la vitesse du son à température ordinaire ( $v$ ) avaient pour valeurs extrêmes :

$d \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	1,53 et 1,65
$\rho_0 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ et $9,8 \cdot 10^{-4}$
$v \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$	$1,9 \cdot 10^5$ et $2,4 \cdot 10^5$

Les doses maxima reçues par nos échantillons étaient de  $4 \cdot 10^{19}$  neutrons thermiques  $\text{cm}^{-2}$ .

#### 6. Résultats qualitatifs

1°/ Aucun échantillon n'a montré de variation de dimension linéaire atteignant  $10^{-4}$ .

2°/ La résistance électrique et la vitesse du son augmentent dès le début de l'irradiation, sans période d'induction décelable par nos moyens (nous ne faisons pas de mesures in situ). Cette augmentation est très lente dès que la dose totale atteint  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  ; la résistivité à température ordinaire est à peu près doublée, tandis que la vitesse du son est multipliée par 1,5 environ.

3°/ Ces modifications semblent d'autant plus précoces que le graphite est mieux cristallisé. Comme indices de cet état de cristallisation nous avons utilisé :

- l'aspect des diagrammes de diffraction X ;
- le module d'Young (qui décroît lorsque la graphitisation est meilleure) ;
- la valeur du coefficient de température de

.../...

---

(6) MAYER G., GERON J.

Cinétique de recoloration du verre et de la silice irradiée dans une pile  
J. Chim. phys. 49, 204 (1952).

- la résistivité (7) ;
- le pouvoir thermoélectrique (cf. ci-dessous).

4°/ Des graphites différents présentent un pouvoir thermoélectrique de sens tel que, à la jonction chaude, les électrons passent du produit le moins bien cristallisé au produit le mieux graphité. Sur un échantillon irradié à  $4 \cdot 10^{18}$  le pouvoir thermoélectrique par rapport à un témoin non irradié était de  $2,4 \cdot 10^{-6}$  v/°C dans un sens tel que la baguette irradiée se comportait comme moins graphitée que le témoin.

5°/ La susceptibilité magnétique diminue par irradiation.

6°/ Par recuit la résistivité électrique et la vitesse du son tendent à reprendre leurs valeurs primitives. En ce qui concerne la résistance électrique cette rétrogradation est décelable au voisinage de 100°C. Mais nous avons pu faire des mesures dès 80°C sur certains échantillons tandis que d'autres n'accusaient pas de changement avant 120°C.

7°/ La rétrogradation n'est complète qu'à température très élevée, mais l'essentiel s'en effectue à relativement basse température. La résistivité électrique et la vitesse du son ne se suivent pas exactement, la première rétrogradant à température plus basse que la seconde.

## 7. Résultats quantitatifs

En parlant, dans ce qui suit, de "centres" créés par le choc des neutrons et détruits par recuit nous voulons dire que, localement, des atomes en nombre limité forment une configuration géométrique différente, en moyenne dans le temps, de celles qu'ils formaient avant le choc. Mais tandis que seules sont modifiées les positions moyennes d'un nombre d'atomes limité, les oscillations thermiques (ou de zéro absolu) de tous les atomes du grain autour de leur position moyenne s'en trouvent changées, puisque les fréquences des modes normaux le sont (8). Les observations rapportées ci-dessus, en particulier la dernière, donnent à penser qu'un seul type de centres ne saurait expliquer l'ensemble des modifications provoquées par les rayonnements.

8. 1°) A l'aide des mesures de résistance électrique de KINCHIN (7), JOHNSTON (9) estime à  $10^{20}$  par  $\text{cm}^3$  le nombre de défauts piégeant des électrons produits par une irradiation de  $5 \cdot 10^{19}$  neutrons thermiques dans la pile BEPO.

La théorie de l'augmentation de la vitesse du son est loin d'être aussi avancée. Il semble raisonnable de penser que c'est la variation du module d'Young  $E$  qui pour des irradiations faibles est proportionnelle au nombre de centres créés.

$$d \text{ étant la densité, on a } v = \sqrt{\frac{E}{d}}$$

Supposons qu'un seul type de centres agisse fortement sur la vitesse du son ; soient  $n$  le nombre de ces centres par  $\text{cm}^3$  et  $N$  le nombre d'atomes de carbone par  $\text{cm}^3$  de graphite ( $N \approx 8 \cdot 10^{22}$ )

$$E = E_0 \left(1 + \alpha \frac{n}{N}\right)$$

$$d (v^2 - v_0^2) = \alpha \frac{n}{N} \cdot v_0^2 d \quad \frac{c^2}{c_0^2} = 1 + \alpha \frac{n}{N}$$

(7) KINCHIN G.H.

Changes in the electrical properties of graphite due to neutron irradiation.  
J. Nuclear Energy, 1, 124 (1954)

(8) STRIPP V.F., KIRKWOOD J.G. - Lattice vibrational spectrum of imperfect crystals - J. Chem. Physics, 22, 1579 (1954).

(9) JOHNSTON D.F. - A calculation of the density of electron-trapping defects in neutron irradiated graphite from measurements of the temperature variation of the Hall coefficient  $\frac{2}{3}$  J. Nuclear Energy (à paraître)

On voit (fig. 1) que  $\alpha \frac{n}{N}$  atteint la valeur de 0,1 pour une dose thermique de l'ordre de  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , ce qui donnerait un nombre énorme de centres, sauf si  $\alpha$  est très grand ; or, a priori on serait tenté de penser que  $\alpha$  est de l'ordre de grandeur de 0,1 à 10. (Un "centre" peut se composer de  $10^3$  ou  $10^4$  atomes (10)).

9. 2°) La saturation peut se produire pour deux raisons distinctes :

a) par compensation entre création et destruction des centres par les neutrons :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \varphi - \beta \varphi n \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi \text{ flux} \\ n \text{ nombre de centres} \\ \alpha \text{ et } \beta \text{ constantes dans lesquelles intervient la} \\ \text{section efficace des atomes de carbone} \end{array} \right.$$

b) par compensation entre création de centres par les neutrons et destruction due à l'agitation thermique :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \varphi - K(T) f(n) \quad T \text{ température}$$

10. Ces deux effets ne sont pas absolument distincts car il se peut que la destruction par l'effet des neutrons se fasse par l'intermédiaire d'une élévation locale de température ; la température elle-même n'est jamais définie que par l'agitation quelle que soit sa cause.

Les fonctions  $K(T)$  et  $f(n)$  sont précisément l'objet des études de cinétiques de guérison dont l'exposé va suivre.

11. 3°) Une plaquette de graphite irradiée à  $1 \cdot 10^{19}$  neutrons  $\text{cm}^{-2}$  au canal central puis à  $1,1 \cdot 10^{19}$  en convertisseur horizontal montre, par rapport à un témoin, une variation des paramètres déterminés par diffraction X :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = 0 \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ mesuré sur la réflexion } 1120$$

$$\frac{\Delta c}{c_0} = 10 \pm 1 \cdot 10^{-4} \quad " \quad " \quad " \quad 0006$$

La dilatation macroscopique est inférieure à  $10^{-4}$ . Ceci ne vient pas seulement de ce que le graphite n'est pas parfaitement orienté. En effet la dilatation thermique du graphite industriel est inférieure à celle du graphite cristallin. NELSON et RILEY (11) donnent, pour ce dernier

$$\frac{\Delta a}{a} = -0,01 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C} ; \frac{\Delta c}{c} = 0,28 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C} ,$$

donc, en volume  $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta c}{c} + 2 \frac{\Delta a}{a} = 0,26 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C} .$

Or notre échantillon, avant irradiation, a des coefficients de dilatation linéaire respectivement égaux à  $0,025 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$  dans la direction du filage et à  $0,035 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$  à angle droit de celle-ci, donnant, en volume  $0,095 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ . La comparaison de cette valeur avec celle du graphite cristallin fait penser que, dans les produits industriels, une part de la dilatation des cristallites est compensée par

.../...

(10) BERMAN - The thermal conductivities of some dielectric solids at low temperatures. - Proc. of the Roy. Soc. London series A vol. 208, p.30 (1951).

(11) NELSON J.B. et RILEY D.F. - The thermal expansion of graphite from 15° to 800° - Proc. Phys. Soc. London, 57, 477 (1945).

un rétrécissement des pores ou par une compression du ciment intercrystallin.

Il est tentant de poursuivre l'hypothèse de travail consistant à assimiler la dilatation des grains produite par irradiation à une dilatation thermique. La dilatation en volume des cristallites est égale à

$$2 \frac{\Delta a}{a_0} + \frac{\Delta c}{c_0} = 10 \cdot 10^{-4}$$

elle entraînerait une dilatation cubique de l'ensemble égale à

$$10 \cdot 10^{-4} \times \frac{0,095}{0,26} = 3,7 \cdot 10^{-4}$$

qui se répartirait, linéairement, entre la direction de filage et les directions perpendiculaires dans les rapports respectifs de 0,025 et 0,035 à 0,095. Dans cette hypothèse on attendrait donc une dilatation linéaire de notre échantillon irradié de l'ordre de

et de

$$3,7 \cdot \frac{25}{95} \cdot 10^{-4} = 10^{-4} \text{ dans la direction de filage ,}$$

$$3,7 \cdot \frac{35}{95} \cdot 10^{-4} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ à angle droit de filage.}$$

Comme nous l'avons dit plus haut, aucune dilatation atteignant  $10^{-4}$  n'a été décelée. Des dilatations environ moitié ont été observées par M. J.L. DELCROIX sur un échantillon ayant reçu une dose un peu plus forte. L'irradiation de cet échantillon continue. Nous n'avons donc pas pu prélever de spécimen pour l'examen par rayons X.

## 12. Expériences de guérison

Nous avons étudié la "guérison" par chauffage de plusieurs baguettes irradiées à  $3,4 \cdot 10^{19}$  n cm<sup>-2</sup> en convertisseur et d'une baguette irradiée à  $6 \cdot 10^{18}$  n cm<sup>-2</sup> en canal central.

Après chaque période de réchauffage, nous avons mesuré la résistivité et la vitesse du son à 20°C et dans certains cas, la résistivité à 77°K. Dans chaque série de mesures, la baguette irradiée est associée à deux baguettes témoins non irradiées, prises côte à côte dans le même graphite. Une de celles-ci reste auprès de l'appareillage de mesure et sert à le contrôler ; l'autre accompagne la baguette irradiée dans le four de recuit et est mesurée en même temps que celle-ci pour vérifier que les changements observés sont bien des effets d'irradiation. Au-dessus de 350° les échantillons sont réchauffés sous vide.

Par traitement à 900° la vitesse du son dans la baguette témoin non irradiée change suffisamment pour rendre difficile une interprétation quantitative. Mais les variations observées nous permettent cependant de conclure que  $v$  décroît constamment jusqu'à 1500°. Pour pouvoir préciser numériquement, une étude détaillée de  $v$  dans le graphite non irradié en fonction de son histoire thermique antérieure sera nécessaire.

La fig. 2 est l'histoire d'une guérison à différentes températures suivie par  $\rho$  et  $v$ .

La fig. 3 compare les courbes de guérison de deux baguettes inégalement irradiées subissant les mêmes réchauffages. La fig. 4 donne, pour ces mêmes échantillons, le rapport  $\rho_{77^\circ K} / \rho_{293^\circ K}$ .

La fig. 5 montre la guérison observée par la vitesse du son dans un échantillon irradié à  $2,2 \cdot 10^{19}$ , la mesure étant faite sans sortir l'échantillon du four dont la température croissait à peu près linéairement dans le temps, jusqu'à 400° en 55 heures.

### 13. Interprétation de l'analyse thermique différentielle

La fig. 6 représente l'analyse thermique différentielle, c'est à dire la différence de température entre deux échantillons de mêmes dimensions, l'un irradié à  $2 \cdot 10^{18}$ , l'autre non irradié, et réchauffés jusqu'à  $475^\circ\text{C}$  dans une même enceinte en atmosphère d'azote.

Après avoir obtenu la courbe en trait plein, par chauffage jusqu'à  $475^\circ$ , nous avons laissé refroidir le four, puis, sans rien modifier au montage, nous avons fait subir à l'ensemble le même cycle thermique (courbe en pointillé). La comparaison de ces deux courbes montre deux bosses correspondant à un dégagement de chaleur dans le graphite irradié, l'une vers  $125^\circ$ , l'autre autour de  $225^\circ$ . Dans la deuxième expérience le graphite irradié est guéri quant aux centres qui disparaissent au dessous de  $475^\circ$ , et les différences de température entre les deux échantillons indiquent simplement l'imperfection du montage.

Ayant déterminé approximativement la fuite thermique entre le graphite et l'enceinte (constante de temps  $\tau$  de l'ordre de cinq minutes), nous relevons sur la fig. 6 la durée moyenne  $t$  de chaque "bosse d'exothermie" et l'écart moyen de température  $\Delta T$  qui la manifeste. Remplaçant l'intégrale exacte par la surface d'un rectangle, la quantité de chaleur  $\Delta Q$  qui provoque une bosse est donnée par :

$$\Delta Q \approx M C_p \times \Delta T \times \frac{t}{\tau}$$

M étant la masse de l'échantillon.

Ainsi  $\Delta U$ , variation de l'énergie interne par  $\text{cm}^3$ , vaut environ  $\Delta Q \frac{d}{M}$  soit  $0,5 \text{ cal/cm}^3$  pour le phénomène voisin de  $125^\circ\text{C}$ , et  $0,3 \text{ cal/cm}^3$  pour la guérison qui s'effectue vers  $125^\circ\text{C}$ .

Ces valeurs nous donnent en principe les produits  $n_1 w_1$  et  $n_2 w_2$  des nombres de centres par l'énergie que libère leur annihilation.

En supposant  $w_1 = 3 \text{ eV}$  (12), soit  $5 \cdot 10^{-12} \text{ ergs}$  on trouve  $n_1 \sim 4 \cdot 10^{18}$  centres/ $\text{cm}^3$ .

Chaque  $\text{cm}^3$  de cet échantillon n'avait reçu que  $3 \cdot 10^{18}$  neutrons thermiques, soit au maximum  $6 \cdot 10^{17}$  neutrons rapides dont  $6 \cdot 10^{16}$  au plus avaient cogné un atome de carbone. Après l'importance de l'altération du module d'Young, c'est une deuxième indication qu'un choc primaire peut modifier les positions moyennes de nombreux atomes.

Nous procédons actuellement à des applications plus précises de cette méthode sur des échantillons plus irradiés du même graphite et de graphite naturel et nous étendrons le domaine de température jusqu'à  $800^\circ$  au moins, température à laquelle la résistivité se met à croître de nouveau (fig. 2 et 3).

### 14. Analyses des courbes de guérison

En se reportant aux figures 2, 3 et 5, on constate qu'à partir de  $120^\circ$   $\rho$  décroît rapidement et  $v$  lentement mais nettement ; à  $220^\circ$  c'est le contraire qui se produit.

Continuant à parler en termes de "centres" nous avons cherché à préciser la cinétique de la disparition de ces deux espèces de centres : la première qui disparaît avec une vitesse mesurable autour de  $120^\circ$  et agit beaucoup sur la résistivité et peu sur la vitesse du son ; la seconde disparaissant à  $220^\circ$  et agissant fortement sur  $v$  et peu sur  $\rho$ .

Si on suppose que les centres disparaissent suivant la loi différentielle

$$\frac{dn}{dt} = K(T) f(n) \quad t \text{ étant le temps et } T \text{ la température,}$$

et que  $K(T)$  est le produit d'une fonction  $e^{-\frac{W}{kT}}$  par une fonction  $\varphi(T)$

---

(12) La chaleur de vaporisation du carbone (graphite) est de  $6,5 \text{ eV}$  environ.

qui varie peu avec la température en comparaison de l'exponentielle, la seule quantité que nous avons pu calculer à partir de nos courbes  $\rho(t)$  et  $v(t)$  est l'énergie  $W$ .

En effet on ignore a priori la nature de  $f(n)$  et on ignore la correspondance entre  $n$  et la variable mesurée. Mais si on part de deux échantillons également irradiés, on peut, avec les hypothèses faites sur  $K(T)$ , obtenir  $W$  en comparant les temps  $t_1$  et  $t_2$  qu'il faut pour arriver, à deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2$ , au même degré de guérison d'une même variable physique

$$\frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \log_e \frac{t_1}{t_2} \quad k \text{ étant la constante de Boltzmann}$$

Une autre méthode, en pratique moins précise, est de mesurer sur un seul échantillon la variation de la pente  $\alpha$  de la courbe de guérison quand on passe de  $T_1$  à  $T_2$  :

$$\frac{W}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \log_e \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Aucune de ces méthodes appliquées entre  $80^\circ$  et  $170^\circ$  ne permet de définir correctement une énergie d'activation. On trouve pour  $W$  une gamme continue de valeurs allant de  $0,75$  eV à  $1,5$  eV selon la température à laquelle on opère.

Au contraire, pour la zone de guérison à vitesse mesurable entre  $210^\circ$  et  $250^\circ$ , on trouve par l'une ou l'autre méthode une valeur voisine de  $2,1$  eV.

Les valeurs expérimentales nécessaires ont été obtenues de la façon suivante: une baguette irradiée à  $1,6 \cdot 10^{19}$  n. cm<sup>-2</sup> a été chauffée 20 heures à  $160^\circ$ , pour éliminer les centres de la première zone de guérison. Elle a ensuite été coupée en trois morceaux d'égale longueur. Un des morceaux a été chauffé à  $212^\circ$  pendant des durées variables. Le deuxième a été guéri à  $232^\circ$  pendant 400 minutes puis chauffé à  $254^\circ$ . Le troisième a été guéri à  $254^\circ$ .

15. La vitesse du son a été mesurée, à  $20^\circ\text{C}$ , dans les intervalles des chauffes ; les courbes des figures 7 et 8 représentent ces expériences.

La comparaison des vitesses au début des courbes II et III donne  $W = 2,16$  eV ; en comparant de même les courbes I et II, on trouve  $W = 2,02$  eV ; la méthode du changement de pente appliquée à la courbe II donne  $W = 2,14$  eV.

Nous avons pris la précaution de nous servir des trois morceaux d'une même baguette pour augmenter nos chances d'opérer sur trois échantillons identiques avant et après irradiation.

En effet, des graphites de propriétés physiques assez voisines avant irradiation, montrent parfois des différences profondes dans leur cinétique de guérison.

La fonction  $e^{-\frac{W}{kT}}$  intervenant dans  $K(T)$  étant ainsi définie et valant à  $232^\circ\text{C}$  environ  $10^{-21}$ , on peut tenter de chercher l'ordre de la réaction.

En appelant  $v$  la vitesse du son qu'on obtient par un réchauffage de 50 heures à  $260^\circ$  on peut poser

$$\frac{v^2 - v_0^2}{v_0^2} = \alpha \frac{n}{N}$$

Les courbes de la figure 7 ne sont pas très différentes de courbes d'équation

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_0} + \lambda t \quad \text{solutions de} \quad \frac{dy}{dt} = -\lambda y^2$$

16. Indépendamment de toute théorie microscopique de ces effets, on peut faire les

remarques suivantes :

$$\text{à } 232^\circ, \text{ sur la courbe II prise à l'origine}$$
$$\frac{dn/dt}{n} \simeq 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

(La mesure de la vitesse de guérison n'est matériellement possible que si  $\frac{dn/dt}{n}$  est compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )

a) Supposons  $\frac{dn}{dt} = -K(T)n$ , avec  $K(T) = \psi(T) e^{-\frac{w}{kT}}$ , cela nous donne à  $232^\circ$

$$\psi(T) \cdot 10^{-21} \simeq 1,5 \cdot 10^{-5}$$
$$\psi(T) \simeq 1,5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

valeur un peu élevée pour un facteur de fréquence "normalement" voisin de  $10^{13}$ .

Il faut alors admettre qu'un acte élémentaire que l'on peut supposer exothermique, déclenche la guérison que l'on sait exothermique d'un grand nombre de centres, ou renoncer à une loi du premier ordre.

b) Supposons  $\frac{dn}{dt} = -K(T)n^2$ , on a alors une autre interprétation de la valeur expérimentale :

$$\frac{dn/dt}{n} = -K(T)n$$

En supposant  $n \simeq 10^{20}$  on trouve  $\psi(T) e^{-\frac{w}{kT}} \simeq 1,5 \cdot 10^{-25}$

$$\psi(T) \simeq 1,5 \cdot 10^{-4}$$

Une loi de disparition du 2ème ordre peut s'interpréter en termes de rencontres de deux types de centres mais là encore une théorie microscopique nous manque pour pouvoir juger si cette valeur de  $\psi(T)$  est acceptable.

Pour le problème évoqué plus haut de savoir si l'effet de saturation observé au voisinage de la température ordinaire sur la vitesse du son pour des doses de l'ordre de  $5 \cdot 10^{19}$  est dû à la guérison thermique, on peut conclure par la négative.

## 17 FLUORURE DE LITHIUM (13)

Des poudres et des monocristaux de LiF ont été exposés aux neutrons thermiques à des doses allant de  $5 \cdot 10^{16}$  à  $10^{19} \text{ n/cm}^2$  (14).

- 
- (13) Avec la collaboration de Mlle M. GANCE, Service de Protection contre les Radiations, Commissariat à l'Energie Atomique.
- (14) La comparaison de nos résultats avec ceux de BINDER et STURM (15) et de KEATING (16), semble indiquer que nos évaluations de flux sont deux à trois fois supérieures à celles de ces auteurs. Cette discordance fait l'objet d'études.
- (15) BINDER D. et STURM W.J. - Equivalence of X ray lattice parameters and density changes in neutron irradiated LiF - Phys. Rev. 96, 1519 (1954)
- (16) KEATING D.P. - Effect of neutron irradiation on LiF - Phys. Rev. 97 832 (1955).

## I - Variation du paramètre cristallin

L'étude aux rayons X, sur poudre et cristaux, a permis de mettre en évidence 3 stades dans l'évolution en cours d'irradiation :

a) jusqu'à environ  $3 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>, le réseau se dilate de façon sensiblement proportionnelle à la dose et sans distorsion détectable. La largeur du pouvoir réflecteur ("rocking curve") reste inférieure à  $0,7' [2 \theta]$ , valeur comparable à la largeur instrumentale du spectromètre à double cristal utilisé. L'accroissement maximum du paramètre  $a_0$  atteint

$$\frac{\Delta a}{a_0} = 1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$$

b) de  $3 \cdot 10^{17}$  à  $2 \cdot 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>, le pouvoir réflecteur s'analyse en une raie non élargie qui se détache sur un socle élargi, dissymétrique et déplacé du côté des grands angles, de largeur à mi-hauteur à peu près constante (20'). L'intensité de ce socle augmente avec la dose. Dans les clichés de poudre seuls ont été pointés les centres de gravité de l'ensemble raie fine plus socle élargi. Ils indiquent une contraction par rapport au stade de dilatation maximum atteint antérieurement ; on a

$$\frac{\Delta a}{a_0} = (6 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ pour la dose de } 1 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$$

c) Pour des doses encore supérieures, les raies élargies deviennent sensiblement symétriques et la dilatation diminue encore :

$$\text{pour } 7 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2 : \frac{\Delta a}{a_0} = (0,5 \pm 2) \cdot 10^{-4}$$

D'après ce schéma, les résultats de BINDER et STURM (15) correspondraient au premier stade d'irradiation, et ceux rapportés par KEATING (16) pour une dose de  $7 \cdot 10^{17}$ , au troisième, avec une réserve pour la faiblesse de la dilatation indiquée par cet auteur.

## 18. II - Guérison thermique

Au cours de la guérison thermique, le pouvoir réflecteur retrouve progressivement sa finesse initiale : le cristal entièrement guéri par traitement entre 470 et 500°C est aussi parfait qu'avant irradiation. Il n'y a aucune trace de polygonisation des échantillons étudiés. Notons que pour des doses de  $3 \cdot 10^{17}$  à  $10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> (zone b ci-dessus) le recuit à 350° amène d'abord la fusion du pic et de son socle en une raie élargie ; avant de ramener la raie à son aspect primitif, les diagrammes de poudre mettent en évidence deux stades de guérison. Le premier est sensible dès 150°C. Sans évolution de la couleur (cf. infra) on assiste à la restauration du réseau accompagnée d'une contraction rapide. Pour des doses supérieures à  $3 \cdot 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> le paramètre devient inférieur à celui du produit initial, sans qu'il semble y avoir de relation entre le taux d'irradiation et la contraction observée. Pour une dose de  $2 \cdot 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>, nous avons noté

$$\frac{\Delta a}{a_0} = - (2,5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$$

Le second stade de guérison ne se manifeste qu'au-dessus de 350°. Le paramètre cristallin revient à sa valeur initiale à mieux que  $0,5 \cdot 10^{-4}$  avec disparition de la coloration (cf. infra).

### 19. III - Interprétations

Pour les doses inférieures à  $2$  ou  $3 \cdot 10^{17}$  le mécanisme prépondérant de la guérison paraît être l'annihilation mutuelle des lacunes et des interstitiels.

Aux doses supérieures, les phénomènes semblent plus complexes. On peut attribuer la contraction du réseau à une coalescence d'interstitiels, les distorsions étant liées au gradient de concentration de ceux-ci autour des centres de coalescence. La guérison au-dessous de  $350^\circ$  correspond à la coalescence totale de ce type de défauts ponctuels et disparition consécutive de tout gradient. La contraction du réseau à ce stade est attribuée aux lacunes qui restent dispersées dans le cristal, un certain nombre d'entre elles ayant pu déjà disparaître par annihilation mutuelle avec les interstitiels en cours de rassemblement. Le dernier stade de guérison caractérisé par le retour au paramètre initial doit comporter des mécanismes plus compliqués faisant disparaître simultanément des agrégats et des lacunes et pourrait présenter des analogies avec le phénomène de régression dans les alliages à durcissement structural.

Cette interprétation est conciliable avec les résultats de l'étude de la diffusion centrale des RX effectuée sur nos échantillons par GUINIER et LAMBERT (17).

### 20. IV - Effets divers

Le fluorure de lithium se colore par irradiation. Les couleurs obtenues semblent liées aux dimensions cristallines, les particules de plus de  $50 \mu$  se comportant comme les monocristaux de grande taille, qui prennent une couleur rouge pure de plus en plus intense. Au-dessus de  $2 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$  la densité optique des monocristaux de  $0,3 \text{ mm}$  d'épaisseur atteint  $5$  dans tout le domaine de longueurs d'onde de  $0,2$  à  $30 \mu$ , ce qui rend toute mesure impossible.

Pour des doses égales ou supérieures à  $10^{18}$ , le traitement thermique au-dessous de  $350^\circ\text{C}$  n'a aucun effet détectable sur la couleur. Aux températures supérieures, les échantillons évoluent à travers une gamme de couleurs de violet à jaune-vert non rencontrées en cours d'irradiation. Chaque coloration paraît propre à un domaine de température, et la guérison totale n'est obtenue qu'au-dessus de  $470$  ou  $480^\circ\text{C}$ .

Il convient de noter également que les échantillons irradiés non recuits présentent un pouvoir oxydant mis en évidence par libération d'iode après mise en solution en présence de nitrate d'Aluminium. Ce pouvoir oxydant semble disparaître dans le premier stade de guérison.

La résonance paramagnétique n'a permis de mettre en évidence aucun paramagnétisme de  $g = 2$  qui aurait pu être lié à la présence de centres F. Ceci n'a rien d'étonnant, les irradiations ayant lieu sans refroidissement alors que la puissance libérée sous un flux de  $10^{12} \text{ n/cm}^2$  est de l'ordre de  $2 \text{ watts/cm}^2$ .

---

(17) GUINIER et LAMBERT - communication personnelle.

Fig. 1

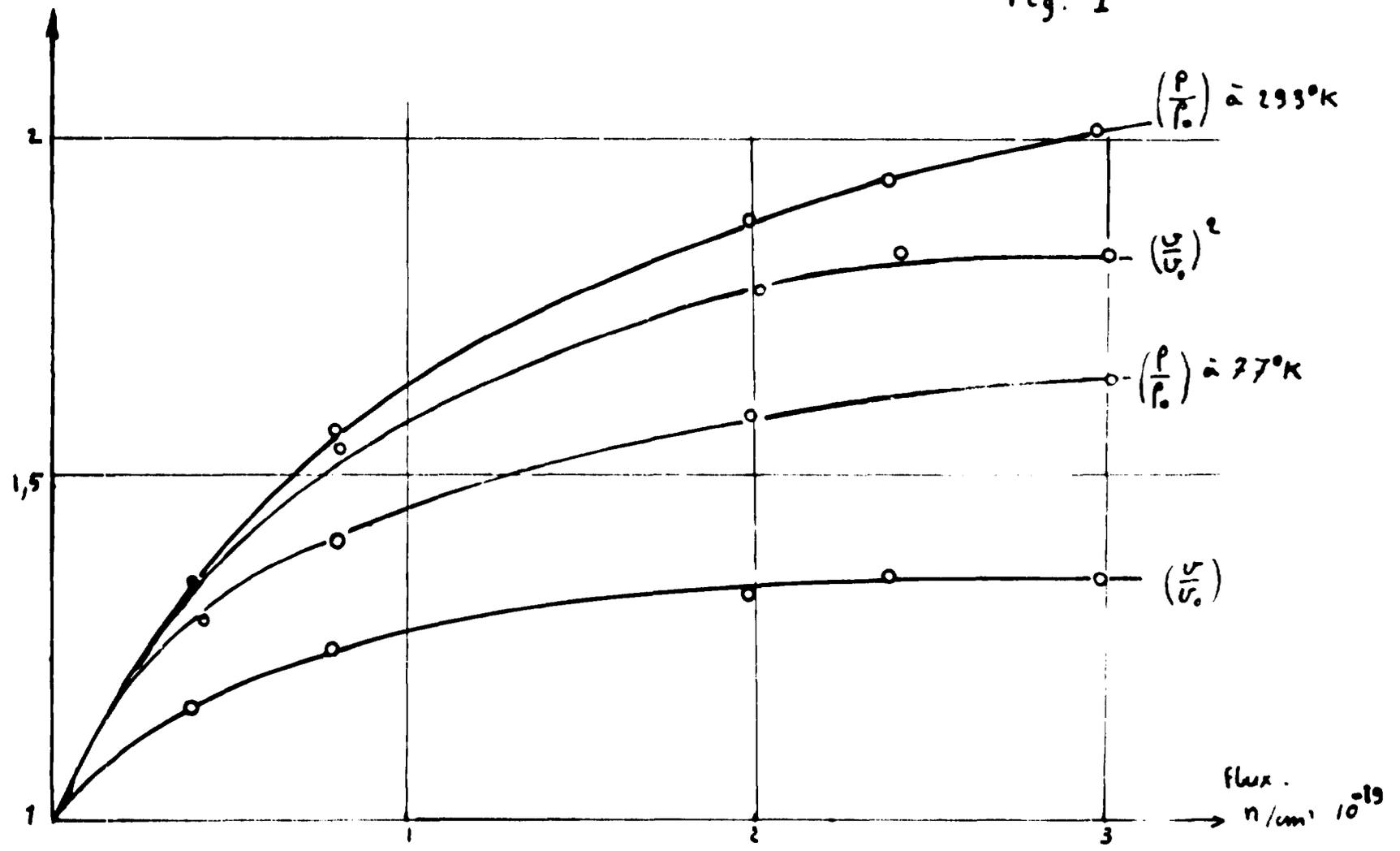
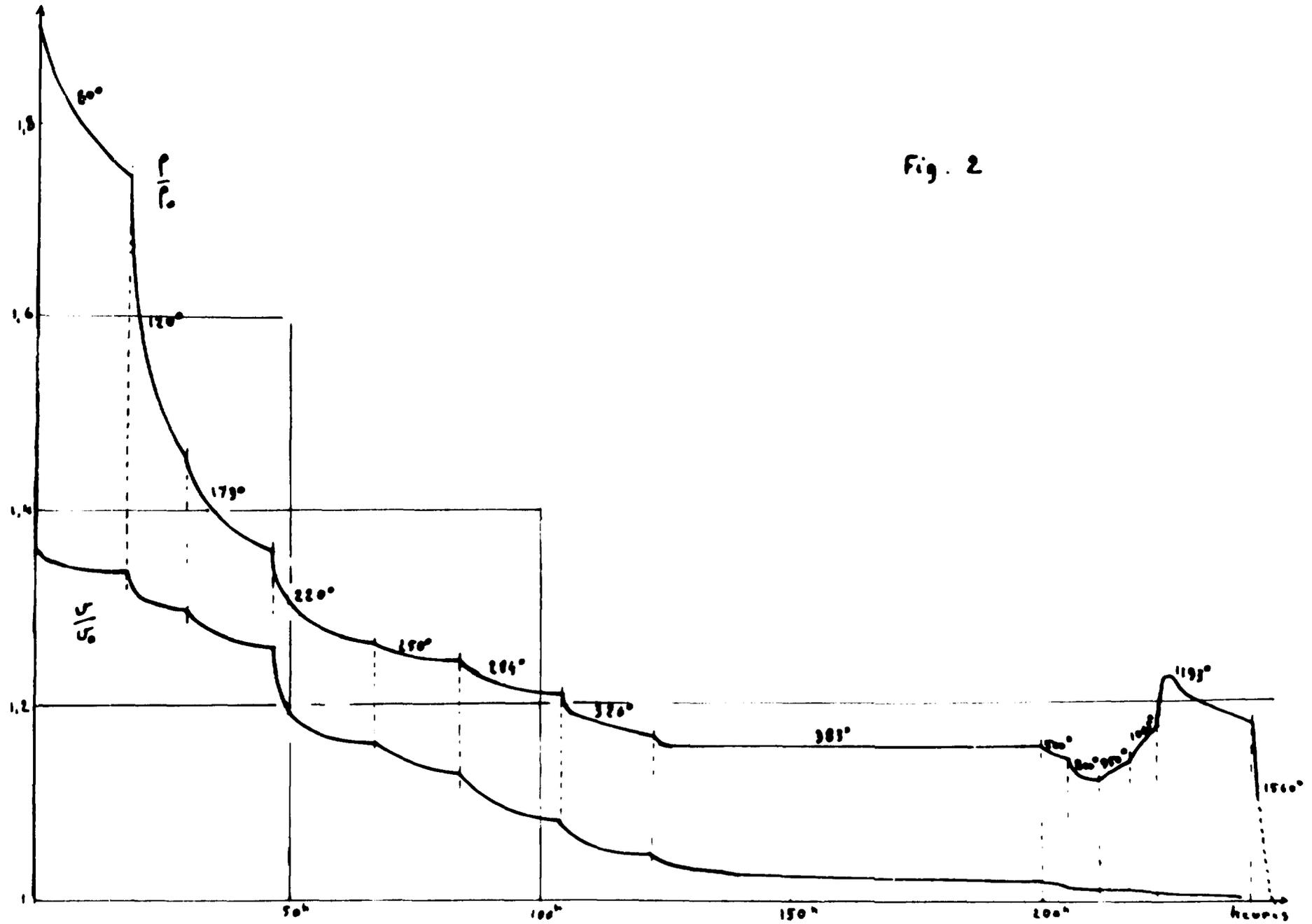


Fig. 2



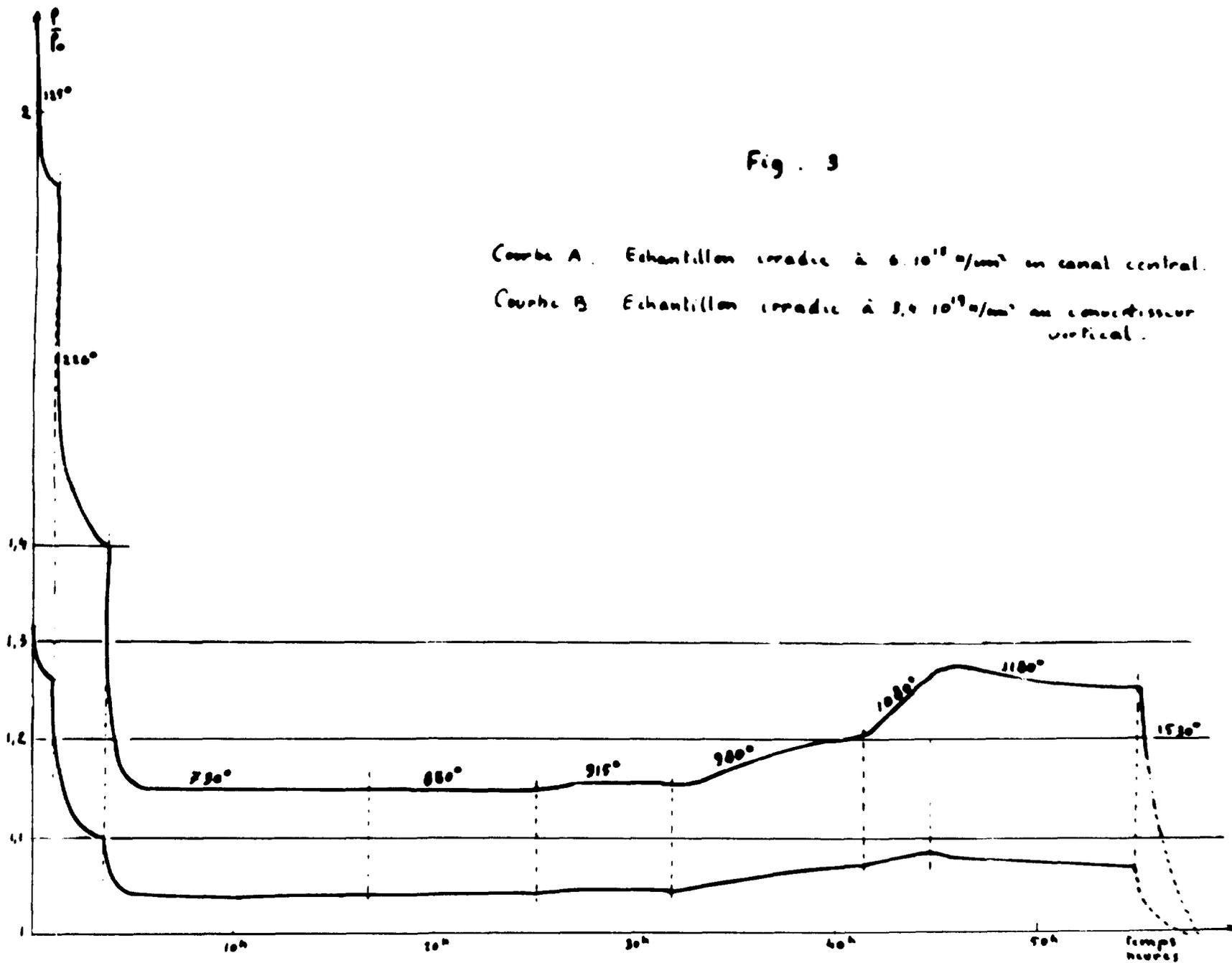
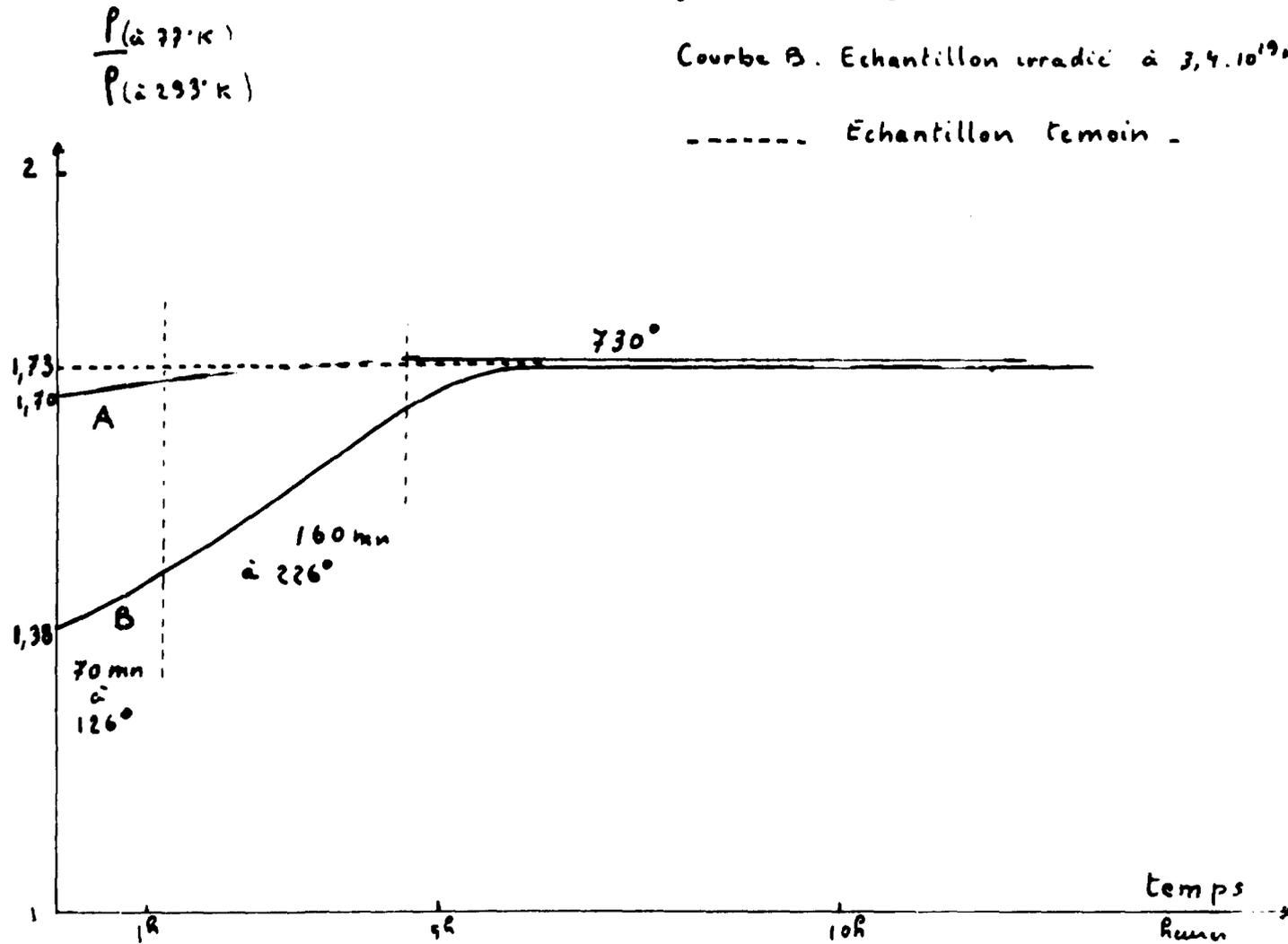


Fig. 4

Courbe A. Echantillon irradié à  $6 \cdot 10^{18} \text{ n/cm}^2$  en canal central.

Courbe B. Echantillon irradié à  $3,4 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$  au convertisseur vertical.

----- Echantillon témoin -



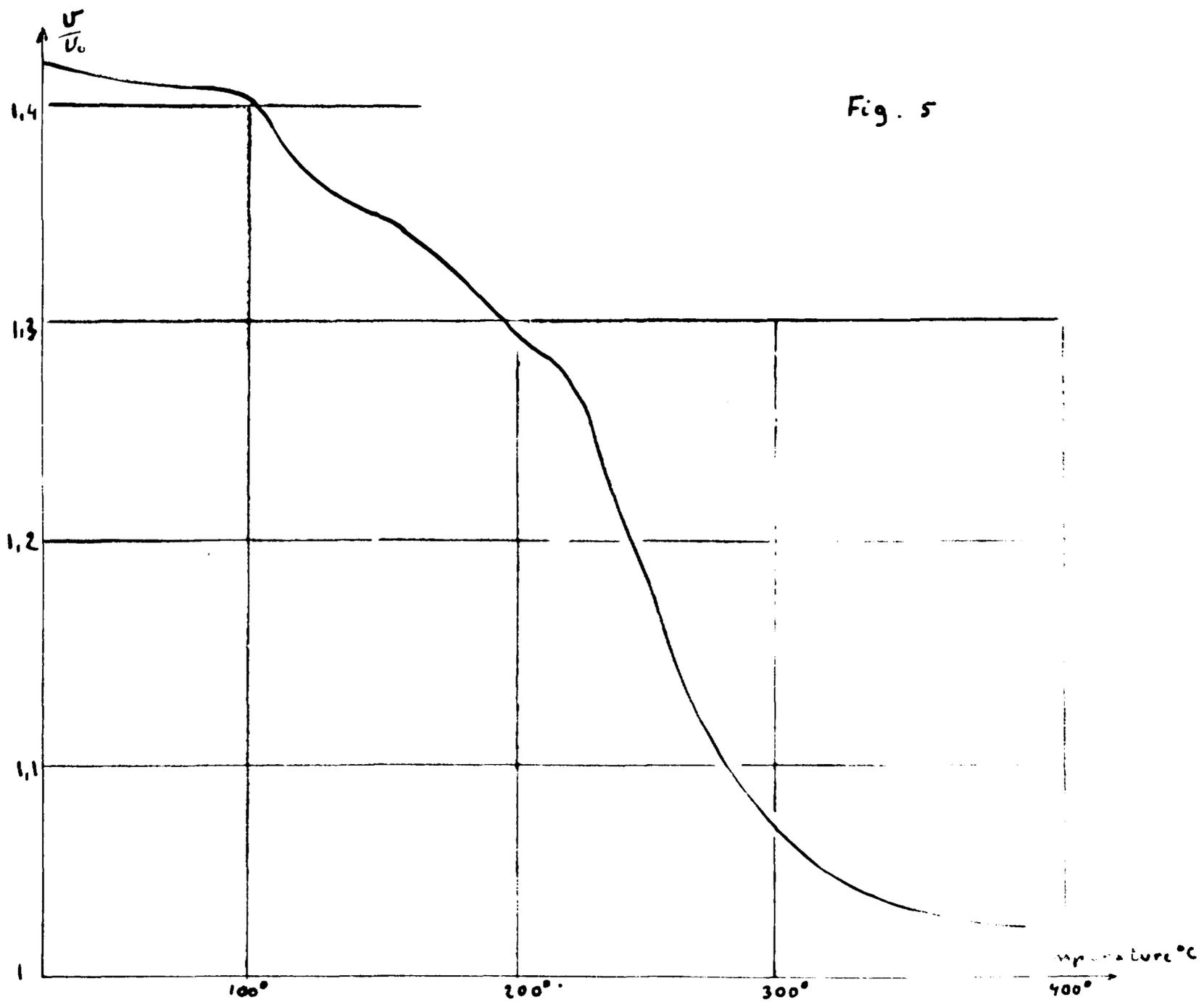
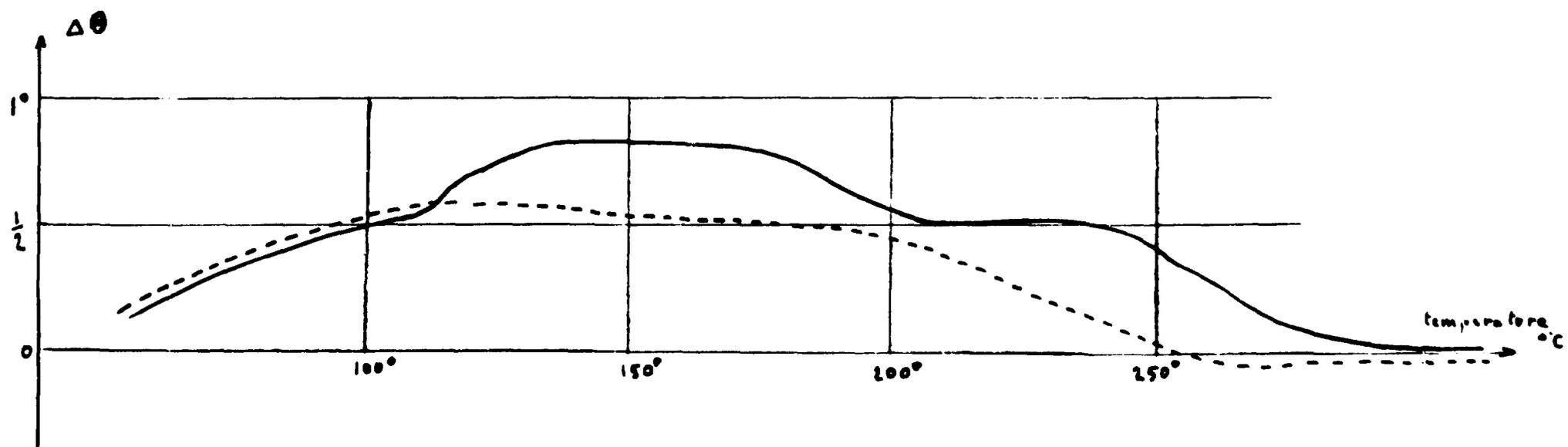


Fig. 6



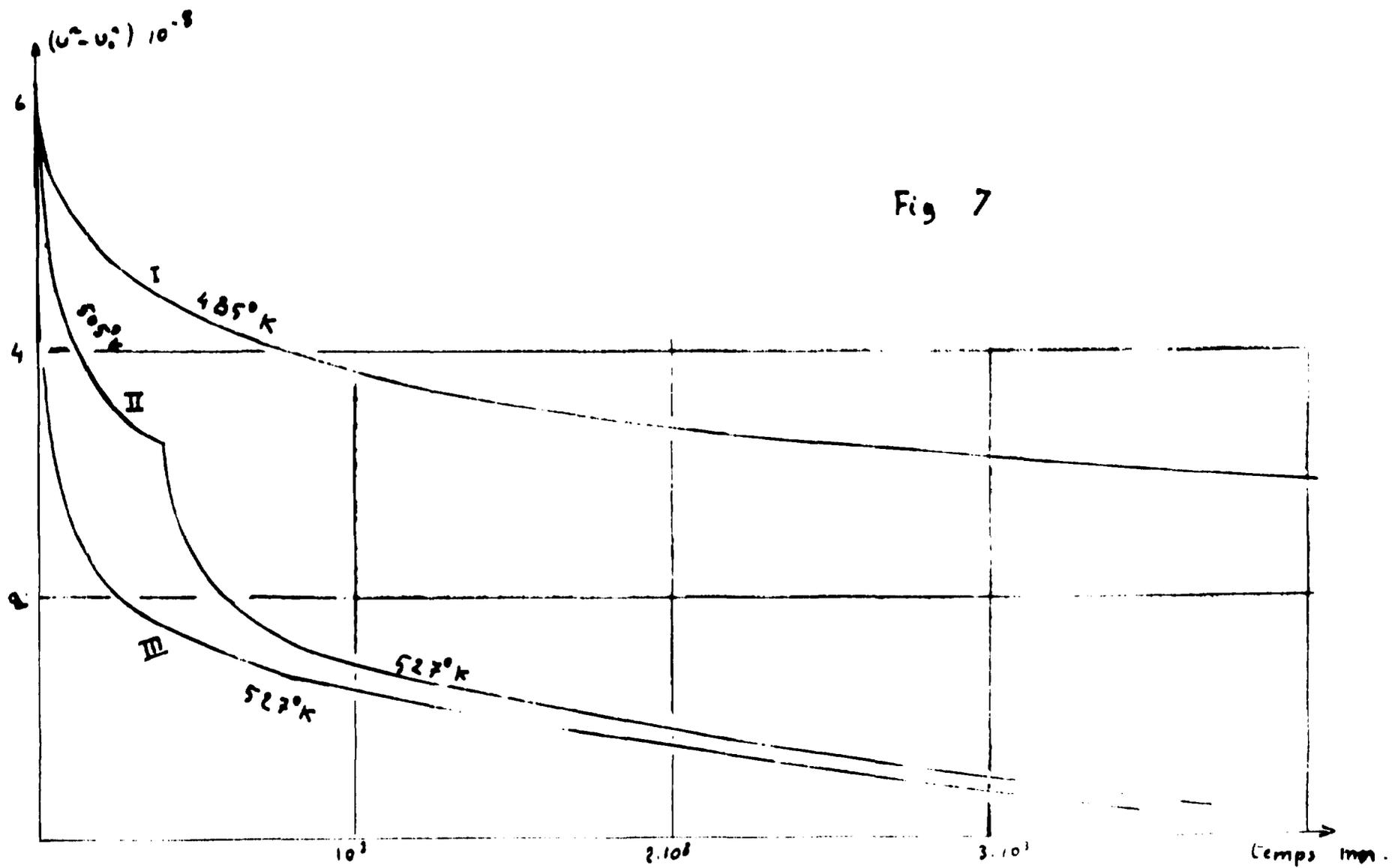


Fig 7

**FIN**