



**HAL**  
open science

# Influence de la microstructure de la thorine yttrée sur sa tenue au sodium, en vue de réaliser des sondes à oxygène dans les réacteurs au sodium de IVème Génération.

Yanis Hacene Cherkaski

## ► To cite this version:

Yanis Hacene Cherkaski. Influence de la microstructure de la thorine yttrée sur sa tenue au sodium, en vue de réaliser des sondes à oxygène dans les réacteurs au sodium de IVème Génération.. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONT126 . tel-02281827

**HAL Id: tel-02281827**

**<https://theses.hal.science/tel-02281827v1>**

Submitted on 9 Sep 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative Matériaux et Procédés

École doctorale 459 : Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)  
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

**Influence de la microstructure de la thorine yttrée sur sa tenue au sodium, en vue de réaliser des sondes à oxygène dans les réacteurs au sodium de IV<sup>ème</sup> Génération**

Présentée par Yanis HACENE CHERKASKI

Le 20 Avril 2018

Sous la direction de Nicolas DACHEUX

Devant le jury composé de

Pr. Olivier CAMBON, Professeur, Université Montpellier

Pr. Christine BLANC, Professeur, ENSIACET

Pr. Michel VILASI, Professeur, Université de Lorraine

Dr. Denis HORLAIT, Chercheur CNRS, CENBG

Dr. Marlu César STEIL, Ingénieur de Recherches CNRS, LEPMI

Pr. Nicolas DACHEUX, Professeur, ICSM

Dr. Laurent BRISSONNEAU, Ingénieur, CEA Cadarache

Dr Nicolas CLAVIER, Chercheur CNRS, ICSM

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Encadrant de thèse

Encadrant de thèse



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



*À mon grand père*



## Remerciements

*Je souhaite, avant tout, adresser mes plus sincères remerciements au professeur Nicolas Dacheux qui m'a accueilli au sein du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (LIME) à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Je ne saurais comment expliquer toute la reconnaissance que j'ai envers le « Chef » ou celui que nous appelions « Tonton Dacheux » lors du Master et qui m'a fait confiance tout au long de ces trois années. Une personne qui a toujours été présente pour m'apporter ses conseils, son expertise, son savoir et surtout se rendre disponible malgré un agenda déjà rempli jusqu'en 2032, paraît-il. Un grand merci pour avoir dirigé ces travaux.*

*Bien évidemment, je remercie tout autant Nicolas Clavier qui a co-encadré cette thèse pour son soutien sans faille tout au long de ces trois années. Je le remercie énormément pour son implication, ses conseils avisés, sa patience et sa grande disponibilité. Un grand merci pour tous ces bons moments passés, notamment à Budapest ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eues (je suis certain que l'année prochaine, la malédiction de l'OM face aux girondins à Bordeaux se brisera, victoire 3-0).*

*Un grand merci également à Laurent Brissonneau, qui a co-encadré ces travaux au CEA Cadarache, pour sa disponibilité, sa bonne humeur et sa confiance. Il a toujours su se montrer patient et m'apporter son aide et son expertise sur les résultats obtenus notamment sur la corrosion et la spectroscopie d'impédance.*

*Merci encore à ces trois personnes en or pour leur encadrement tout au long de ces trois années.*

*Je remercie sincèrement Madame Christine Blanc et Monsieur Michel Vilasi pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que Monsieur Olivier Cambon, Monsieur Denis Horlait et Monsieur Marlu César Steil de faire partie de mon jury de soutenance.*

*Cette thèse s'est déroulée en partenariat entre deux laboratoires. C'est donc tout naturellement que je remercie tout d'abord toute l'équipe du LIME à l'ICSM qui m'a parfaitement intégré lors de ma première année de thèse. Un grand merci à Laurent Claparède et Stéphanie Szenknect pour leur bonne humeur et leur sourire permanent et aussi à Adel Mesbah pour son aide et expertise notamment sur les affinements Rietveld.*

*Je voudrais remercier de manière générale l'ensemble du personnel de l'ICSM pour leur sympathie mais également leur disponibilité et leur aide lorsque nous faisons appel à eux.*

*J'adresse aussi de très sincères remerciements à Renaud Podor pour sa patience, son expertise et pour tout le temps qu'il m'a consacré au MEB, et cela dès 7h du matin. Un immense merci à lui.*

*Un énorme merci à mon second laboratoire d'accueil, le LMCT au CEA Cadarache pour la très bonne ambiance générale. Merci à Jean-Pierre Feraud, Pierre Trabuc, Anna Martin-Garin, Aurelien Chassery, Karine Liger, Michèle Troulay, Thierry Gilardi, Vincent Lavoine et Stéphanie Rastello. Merci à Serge Trambaud, Josselin Gousseau, Aurore Mathieu et Cyril Chabert pour leur bonne humeur au quotidien et mes plus sincères remerciements à Brigitte Tormos pour sa patience, sa gentillesse et son aide.*

*Un immense merci aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer de près (Sophie Costis, Gautier Verduyn et Smaïl El Hannaoui) ou de loin (Florent Bernard et Sandra Olivier).*

*Un immense merci à tous mes collègues et amis des deux laboratoires avec qui j'ai eu la joie de partager ces trois belles années : Florent, Clémence, Galy, David, Anaïs, Nur, Mira, Pietro, P'tit Pierre, Alice, Victor, Solène, Thomas (même s'il n'a pas dit bonjour) et bien d'autres... Une première mention spéciale à « The » Coloc : la discoTresques (Yannis, Théo, Brossard, Thomas et Germain) avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Une seconde à Vincent Beau pour son soutien, pour nos interminables conversations et pour tous les moments partagés, notamment dans ce merveilleux stade Vélodrome.*

*Enfin, je souhaiterais remercier du plus profond de mon cœur ma mère et ma sœur pour avoir toujours cru en moi, pour m'avoir toujours supporté et aussi pour leur soutien infini tout au long de mes études. Un gros clin d'œil et remerciements aussi à ma famille également (Mamy, Doudou, Lolo, Bobby ...).*

*Je souhaite exprimer ma plus grande reconnaissance pour ma compagne, Clémence, qui m'a toujours aidé, poussé, motivé et soutenu tout au long de ce travail. Elle m'a énormément apporté et je la remercie infiniment. Tout cela aurait été très difficile sans ces personnes.*

*Je souhaite également remercier ma belle-famille Magali et Daniel pour leur soutien, leur gentillesse et leur attention au quotidien.*

*J'aimerais finir mes remerciements par une très forte pensée à mon grand-père, qui aurait été très fier et à qui je dédie ce manuscrit ainsi qu'à Claude et Maurice qui nous ont quittés bien trop tôt hélas mais resteront à jamais avec nous.*





# *Sommaire*



<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>5</b>
<b>INDEX DES FIGURES.....</b>	<b>17</b>
<b>INDEX DES TABLEAUX .....</b>	<b>23</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>25</b>
<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>37</b>
<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>39</b>
1.1 SYNTHÈSE DES PRECURSEURS D'OXYDES MIXTES .....	39
1.2 PRÉCIPITATION OXALIQUE ET OXALATE A BASE DE THORIUM.....	41
1.3 CONVERSION THERMIQUE DES OXALATES EN OXYDES .....	42
1.4 OXYDE DE THORIUM ET SOLUTIONS SOLIDES ASSOCIEES .....	47
<b>2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PRECURSEURS <math>(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{NH}_2\text{O}</math> .....</b>	<b>50</b>
2.1 PRÉPARATION DES PRECURSEURS PAR CO-PRÉCIPITATION OXALIQUE .....	50
2.2 CARACTÉRISATIONS DES PRECURSEURS OXALATE .....	52
2.2.1 <i>Diffraction des rayons X par la poudre</i> .....	52
2.2.2 <i>Caractérisation morphologique des précurseurs oxalate</i> .....	53
2.2.3 <i>Détermination de la surface spécifique</i> .....	54
<b>3. CONVERSION DES PRECURSEURS ET CARACTÉRISATIONS DES OXYDES MIXTES.....</b>	<b>56</b>
3.1 COMPORTEMENT DES PRECURSEURS EN TEMPERATURE .....	56
3.1.1 <i>Analyse ThermoGravimétrique (ATG)</i> .....	56
3.1.2 <i>Analyse de la teneur en carbone résiduel</i> .....	57
3.1.3 <i>Diffraction des RX</i> .....	59
3.2 CARACTÉRISATION DE LA PHASE OXYDE .....	66
3.2.1 <i>Caractérisation structurale par DRX</i> .....	66
3.2.2 <i>Caractérisation microstructurale par MEBE</i> .....	66
3.2.3 <i>Surface spécifique</i> .....	67
<b>4. IMPACT DES IMPURETES SUR L'ÉLABORATION DE <math>\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}</math> .....</b>	<b>69</b>
4.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PRECURSEURS OXALIQUES DE $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{NH}_2\text{O}$ DOPES.....	69
4.1.1 <i>Préparation des précurseurs par co-précipitation oxalique</i> .....	69
4.1.2 <i>Caractérisation des précurseurs oxalate</i> .....	70
4.2 CONVERSION DES PRECURSEURS ET CARACTÉRISATIONS DES OXYDES MIXTES CONTENANT DES IMPURETES .....	73
4.2.1 <i>Caractérisation structurale par DRX</i> .....	73
4.2.2 <i>Caractérisation microstructurale par MEBE</i> .....	74
<b>RESUME DU CHAPITRE I.....</b>	<b>76</b>
<b>CHAPITRE II.....</b>	<b>85</b>

<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>87</b>
1.1 GENERALITES SUR LE FRITTAGE.....	87
1.1.1 Définition.....	87
1.1.2 Etude des différents mécanismes de croissance granulaire : généralités.....	88
1.2 COMPORTEMENT AU FRITTAGE DES DIOXYDES A BASE DE THORIUM.....	89
1.2.1 Etude des paramètres influant sur le frittage de $\text{ThO}_2$ .....	89
1.2.2 Etude du rôle des dopants au cours du frittage.....	90
1.2.3 Etude du frittage de la thorine yttrée.....	91
1.3 CARTE DE FRITTAGE ET ETUDE DES DIFFERENTS MECANISMES DU FRITTAGE D'OXYDES MIXTES A BASE DE THORIUM.....	92
1.3.1 Carte de frittage.....	92
1.3.2 Etude des différents mécanismes de la croissance granulaire : cas des oxydes mixtes.....	94
<b>2. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE FRITTAGE.....</b>	<b>95</b>
2.1 ETUDE DILATOMETRIQUE.....	95
2.2 ETUDE PARAMETRIQUE DE LA DENSIFICATION.....	97
2.2.1 Détermination de la densité en fonction des conditions de frittage.....	97
2.2.2 Détermination de la taille de grain.....	99
<b>3. CARTE DE FRITTAGE.....</b>	<b>105</b>
<b>4. MECANISMES DE FRITTAGE.....</b>	<b>107</b>
4.1 CROISSANCE GRANULAIRE.....	107
4.2 ENERGIE D'ACTIVATION.....	111
4.2.1 Détermination des valeurs d'énergie d'activation à partir des cinétiques de croissance granulaire.....	111
4.2.2 Détermination par la méthode de Dorn.....	111
<b>5. IMPACT DES IMPURETES SUR LE FRITTAGE DE <math>\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}</math>.....</b>	<b>115</b>
5.1 DENSITE A CRU ET ETUDE DILATOMETRIQUE.....	115
5.2 FRITTAGE ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES.....	117
<b>RESUME DU CHAPITRE II.....</b>	<b>120</b>
<b>CHAPITRE III.....</b>	<b>129</b>
<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>131</b>
1.1 CONDUCTIVITE IONIQUE PAR IONS OXYDES.....	131
1.1.1 Généralités.....	131
1.1.2 Introduction de la conductivité ionique d'oxydes de type fluorine.....	132
1.1.3 Paramètres influençant la conductivité d'un matériau.....	133
1.2 CONDUCTIVITE DE $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR.....	137
<b>2. METHODE DE MESURE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE (SI) SUR DES PASTILLES DE <math>\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}</math>.....</b>	<b>140</b>

2.1	PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....	140
2.1.1	<i>Généralités</i> .....	140
2.1.2	<i>Grandeurs caractéristiques à extraire</i> .....	142
2.2	MONTAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	143
2.2.1	<i>Dispositif expérimental</i> .....	143
2.2.2	<i>Détermination du protocole expérimental</i> .....	144
2.3	ECHANTILLONS RETENUS.....	146
2.4	ASPECT GENERAL DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DES SOLUTIONS SOLIDES $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ .....	147
<b>3.</b>	<b>CARACTERISATION ELECTRIQUE DES GRAINS .....</b>	<b>150</b>
3.1	INFLUENCE DE LA TENEUR EN YTTRIUM SUR LA CONDUCTIVITE.....	150
3.2	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET ENERGIE D'ACTIVATION .....	151
3.3	INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE.....	156
<b>4.</b>	<b>CARACTERISATION ELECTRIQUE DES JOINTS DE GRAINS.....</b>	<b>157</b>
4.1	CARACTERISATIONS ELECTRIQUE DES JOINTS DE GRAINS : COMPORTEMENT OBSERVE POUR LES TENEURS ELEVEES ( $x \geq 0,08$ ) .....	158
4.2	CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DES JOINTS DE GRAINS : COMPORTEMENT A FAIBLE TENEUR EN YTTRIUM ( $x = 0,01$ ).....	159
4.3	DISCUSSION .....	164
4.3.1	<i>Hypothèse liée à la présence d'impuretés</i> .....	164
4.3.2	<i>Modèle parallèle</i> .....	166
4.3.3	<i>Modèle de la charge d'espace</i> .....	167
4.3.4	<i>Résumé</i> .....	168
<b>5.</b>	<b>IMPACT DES IMPURETES SUR LA CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....</b>	<b>169</b>
	<b>RESUME DU CHAPITRE III .....</b>	<b>176</b>
	<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>185</b>
<b>1.</b>	<b>ETAT DE L'ART.....</b>	<b>187</b>
1.1	GENERALITES .....	187
1.1.1	<i>Corrosion des matériaux céramiques par un métal liquide</i> .....	187
1.1.2	<i>Observation des phénomènes de corrosion</i> .....	188
1.2	PHENOMENES DE CORROSION DES OXYDES PAR LE SODIUM .....	189
1.3	PHENOMENES DE CORROSION DE LA THORINE YTTRIEE.....	191
1.4	RECAPITULATIFS DES DIFFERENTS FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION DES CERAMIQUES OXYDES.....	192
<b>2.</b>	<b>COMPATIBILITE DES CERAMIQUES DE THORINE YTTRIEE AU SODIUM LIQUIDE .....</b>	<b>193</b>
2.1	DISPOSITIF ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	193
2.2	ANALYSE DE L'ETAT DE SURFACE.....	197
2.3	OBSERVATIONS APRES FRACTOGRAPHIE .....	200

2.4	DISCUSSION / CONCLUSION.....	205
<b>3.</b>	<b>ETUDE DES PHENOMENES DE CORROSION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....</b>	<b>207</b>
<b>4.</b>	<b>EFFETS DE LA CORROSION SUR LES MATERIAUX PRESENTANT DES IMPURETES .....</b>	<b>215</b>
	<b>RESUME DU CHAPITRE IV.....</b>	<b>222</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>227</b>
<b>1.</b>	<b>ANNEXE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>234</b>
1.1	ANALYSES DES SURNAGEANTS PAR ICP-AES.....	234
1.2	DIFFRACTION DES RAYONS X.....	234
1.3	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	234
1.4	MESURES DE LA SURFACE SPECIFIQUE .....	234
1.5	MESURES DU POURCENTAGE DE CARBONE RESIDUEL.....	235
1.6	ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	235
1.7	ETUDE DILATOMETRIQUE.....	235
1.8	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION .....	235
1.9	DETERMINATION DE LA TAILLE DES GRAINS .....	235
1.10	SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE : METHODE D'AJUSTEMENT .....	236
<b>2.</b>	<b>ANNEXE II : ETUDE THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>237</b>

# *Table des illustrations*



## Index des figures

<b>Figure 1.</b> Représentation de la vitesse de corrosion des aciers inoxydables (● : acier 316 ; ○ : acier 304) en fonction de la température pour des teneurs variables en oxygène [15].	29
<b>Figure 2.</b> Représentation de la structure cristalline monoclinique caractéristique de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $M=\text{Th}$ ) [25].	41
<b>Figure 3.</b> Structures cristallographiques de $\text{ThO}_2$ a) et $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ b) [57].	47
<b>Figure 4.</b> Diagramme de phases obtenu dans le système binaire $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [72].	48
<b>Figure 5.</b> Variation du paramètre de maille déterminé expérimentalement pour les solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ en fonction de la teneur en yttrium incorporé au sein de la structure en comparaison aux valeurs modélisées (d'après Cosentino et al.) [74].	49
<b>Figure 6.</b> Diffractogrammes RX des oxalates $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et comparaison avec $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Zoom détaillé sur le domaine angulaire $15 - 18^\circ$ ( $2\theta$ ). L'étoile indique la présence d'une phase additionnelle pour $x = 0,22$ .	52
<b>Figure 7.</b> Micrographies obtenues par MEBE pour les oxalates de formule escomptée $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	54
<b>Figure 8.</b> Thermogrammes obtenus lors de la conversion thermique des oxalates $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en oxydes.	57
<b>Figure 9.</b> Variation de la teneur en carbone en fonction de la température de conversion pour $x = 0,08$ : $\diamond$ et $x = 0,15$ : $\square$ . Les valeurs de l'unité principale (teneur massique en carbone (%)) sont en rouge et en bleu alors que celles de l'unité secondaire (teneur en ppm) sont en vert et en orange.	58
<b>Figure 10.</b> Diffractogrammes RX obtenus après calcination du précurseur de composition $x = 0,08$ à différentes températures comprises entre $200^\circ\text{C}$ et $1400^\circ\text{C}$ . Les raies correspondantes au support sont illustrées par $\star$ .	60
<b>Figure 11.</b> Comparaison des diffractogrammes RX obtenus pour le précurseur de composition $x = 0,08$ initial ( $90^\circ\text{C}$ ) et celui calciné à $200^\circ\text{C}$ .	61
<b>Figure 12.</b> Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de conversion obtenue lors du traitement thermique du précurseur de composition $x = 0,08$ .	62
<b>Figure 13.</b> a) Diffractogrammes RX des quatre solides de formulation $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ et de $\text{ThO}_2$ (référence). b) Affinement Rietveld obtenu pour $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ après traitement thermique à $600^\circ\text{C}$ . La ligne noire correspond aux données expérimentales alors que les lignes bleue et rouge correspondent aux deux contributions issues de l'affinement. c) Variation du volume de la maille en fonction de la température pour le solide de composition $x = 0,08$ .	63
<b>Figure 14.</b> Variation du volume de maille des solutions solides $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ calcinées à $1400^\circ\text{C}$ en fonction de la teneur en yttrium et comparaison avec les travaux de Cosentino et al. [74].	64
<b>Figure 15.</b> Micrographies MEB obtenues pour les échantillons pulvérulents d'oxydes $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ préparés après traitement thermique des précurseurs à $600^\circ\text{C}$ pendant 4h.	67
<b>Figure 16.</b> Diffractogrammes RX des oxalates $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ dopés à 0,2 mass.% de Si, Zr et Al et du composé exempt d'impuretés. Les bosses de diffusion dues à l'utilisation d'un support anti-contamination sont illustrées par $\star$ .	70

## Table des illustrations

<b>Figure 17.</b>	<i>Diffractogrammes RX des oxalates <math>(H_3O^+)_{0,15}Th_{0,85}Y_{0,15}(C_2O_4)_2</math> dopés à 1 mass.% de Si, Zr et Al et du composé de référence exempt d'impureté. ....</i>	<i>71</i>
<b>Figure 18.</b>	<i>Micrographies obtenues par MEBE pour les oxalates dopés en Zr, Si et Al. ....</i>	<i>72</i>
<b>Figure 19.</b>	<i>Diffractogrammes RX des oxydes <math>(H_3O^+)_{0,15}Th_{0,85}Y_{0,15}(C_2O_4)_2</math> dopés à différentes teneurs en silicium et en comparaison à un composé d'oxyde à 15 mol.% d'yttrium pur. Les pics correspondants au support sont illustrés par ★.....</i>	<i>73</i>
<b>Figure 20.</b>	<i>Micrographies MEB obtenues pour les échantillons pulvérulents d'oxydes préparés après traitement thermique à 600°C pendant 4h à toutes les teneurs en impuretés étudiées. ....</i>	<i>74</i>
<b>Figure 21.</b>	<i>Illustration des différentes étapes du frittage [1]. ....</i>	<i>88</i>
<b>Figure 22.</b>	<i>Trajectoires de frittage de <math>ThO_2</math> obtenues par le modèle MCS [36] (a) et à partir de données expérimentales à droite [38] (b). ....</i>	<i>93</i>
<b>Figure 23.</b>	<i>Variation du retrait linéaire relatif <math>(\Delta L/L_0)</math> relevée pour les pastilles de <math>Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math> en fonction de la température de calcination. ....</i>	<i>96</i>
<b>Figure 24.</b>	<i>Variation de la densité relative obtenue lors du frittage des solutions solides <math>Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math> en fonction de la durée du frittage pour différentes températures et différentes teneurs en yttrium. 1400°C : ■, 1500°C : ●, 1600°C : ▲, 1700°C : ▼.....</i>	<i>98</i>
<b>Figure 25.</b>	<i>Micrographies enregistrées pour les échantillons frittés de <math>Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math> à l'issue d'un traitement thermique à 1600°C pendant 8 heures. ....</i>	<i>100</i>
<b>Figure 26.</b>	<i>Distributions granulométriques obtenues pour des échantillons frittés de <math>Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}</math> (a) et de <math>Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}</math> (b) à l'issue d'un traitement thermique réalisé à 1600°C pendant 8 heures. ....</i>	<i>101</i>
<b>Figure 27.</b>	<i>Observations MET de lames FIB de <math>Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}</math> et de <math>Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}</math> (1600°C pendant 8 heures). ....</i>	<i>102</i>
<b>Figure 28.</b>	<i>Profil de concentration en yttrium observé perpendiculairement à un joint de grain dans un échantillon fritté de <math>Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}</math>. ....</i>	<i>104</i>
<b>Figure 29.</b>	<i>Carte de frittage obtenue lors du frittage des solutions solides <math>Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math> à 1400°C (□) ; 1500°C (Δ) ; 1600°C (◇) et 1700°C (○) pour <math>x = 0,01</math> ; <b>0,08</b> ; <b>0,15</b> et <b>0,22</b>. ....</i>	<i>106</i>
<b>Figure 30.</b>	<i>Représentation de la distribution de la taille des grains obtenue à 1600°C pour plusieurs durées de frittage dans le cas de la solution solide <math>Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}</math>. ....</i>	<i>109</i>
<b>Figure 31.</b>	<i>Variation de <math>\ln(D)</math> en fonction de <math>\ln(t)</math> durant le frittage de <math>Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}</math> à 1400°C (◆) ; 1500°C (■) ; 1600°C (▲) et 1700°C (●). ....</i>	<i>110</i>
<b>Figure 32.</b>	<i>Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Dorn dans le cas de la solution solide <math>Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}</math>. ....</i>	<i>112</i>
<b>Figure 33.</b>	<i>Variation de la densité à cru en fonction de la teneur massique en impuretés : Zr (■), Si (●), Si/Zr (▲) et Al/Si (★). ....</i>	<i>115</i>
<b>Figure 34.</b>	<i>Variation du retrait linéaire relatif <math>(\Delta L/L_0)</math> en fonction de la température de pastilles incorporant un couple d'impuretés en comparaison à une pastille pure. ....</i>	<i>117</i>
<b>Figure 35.</b>	<i>Représentation des données des matériaux impurs reportés sur la carte de frittage de <math>Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}</math> : Al (□) ; Zr (Δ) ; Si (○), non dopé (◇) ; Al/Si ( ) et Si/Zr ( ). En orange : 0,2 mass%, bleu foncé : 0,4 mass.%, rouge : 1 mass.% vert : pure. Couple d'impuretés : bleu clair : 0,5 mass.% et violet : 1 mass.%)... </i>	<i>118</i>

<b>Figure 36.</b>	<i>Diagramme de Brouwer typique pour un oxyde de type MO [18].</i> .....	132
<b>Figure 37.</b>	<i>Comparaison de la conductivité ionique d'oxydes mixtes en fonction de la température [26].</i> ..	134
<b>Figure 38.</b>	<i>Illustration de la variation de la conductivité en fonction de la teneur en yttrium dans ThO<sub>2</sub> selon trois auteurs [21,24,36] à 1000°C (a). Représentation de la variation de la conductivité en fonction de la teneur en yttrium dans CeO<sub>2</sub> et de l'énergie d'activation [41] (b).</i> .....	136
<b>Figure 39.</b>	<i>Evolution de la conductivité de ThO<sub>2</sub> et de solutions solides de thorine yttrée en fonction de la pression partielle de dioxygène à température constante [36].</i> .....	136
<b>Figure 40.</b>	<i>Représentation d'un exemple de diagramme d'impédance de Nyquist d'un conducteur par ions oxyde (3 contributions) (a) et d'un circuit électrique équivalent pour une contribution (b).</i> .....	141
<b>Figure 41.</b>	<i>Illustrations du porte échantillon utilisé pour les mesures en spectrométrie d'impédance : intégralité du porte échantillon avec les connectiques en partie haute (a) et zoom de la partie basse (b).</i> .....	144
<b>Figure 42.</b>	<i>Diagrammes de Nyquist obtenus à 500°C pour des échantillons frittés à 1600°C durant 8 h pour les quatre teneurs étudiées : ensemble des fréquences (a) et zoom aux plus hautes fréquences (réponse des plus fortes teneurs) (b).</i> .....	148
<b>Figure 43.</b>	<i>Variation du logarithme de la conductivité en fonction de la teneur en yttrium pour des échantillons frittés à 1600°C durant 8 h (température de mesure : 400°C (◆), 450°C (■) et 500°C (▲)).</i> .....	150
<b>Figure 44.</b>	<i>Représentation de la variation de <math>\ln(\sigma \times T)</math> en fonction de l'inverse de la température relevée pour des échantillons contenant 15 mol.% d'yttrium et frittés dans différentes conditions : 1600°C pendant 4h (◆), 1600°C pendant 8h (■), 1700°C pendant 2h (▲) et 1700°C pendant 8h (●).</i> .....	152
<b>Figure 45.</b>	<i>Représentation de la variation de <math>\ln(\sigma \times T)</math> en fonction de l'inverse de la température relevée pour des échantillons frittés à 1600°C pendant 8 h pour plusieurs teneurs d'yttrium : <math>x = 0,01</math> (◆), <math>x = 0,08</math> (■), <math>x = 0,15</math> (▲) et <math>x = 0,22</math> (●).</i> .....	153
<b>Figure 46.</b>	<i>Diagramme de Nyquist enregistré à 550°C pour l'échantillon contenant 1 mol.% d'yttrium (frittage à 1600°C pendant 8h). Les cercles rouges représentent les données expérimentales tandis que la courbe verte correspond à la déconvolution réalisée à l'aide de la méthode des circuits équivalents. Les chiffres indiquent la puissance de la fréquence de mesure (valeurs non normalisées par rapport à la géométrie de l'échantillon).</i> .....	157
<b>Figure 47.</b>	<i>Exemple de représentation d'un diagramme de Nyquist obtenu à 500°C dans le cas d'un échantillon fritté de Th<sub>0,85</sub>Y<sub>0,15</sub>O<sub>1,925</sub> et zoom, effectué aux moyennes fréquences, sur lequel est représentée de façon imagée (petit cercle vert) la simulation de la contribution des joints de grains.</i> .....	159
<b>Figure 48.</b>	<i>Représentation d'un diagramme de Nyquist obtenu à 600°C pour des échantillons frittés de Th<sub>0,99</sub>Y<sub>0,01</sub>O<sub>1,995</sub> dans différentes conditions de frittage étudiées : 1600°C pendant 4h (□), 1600°C pendant 8h (○), 1700°C pendant 2h (Δ) et 1700°C pendant 8h (◇) (les chiffres indiquent également la puissance de la fréquence). La représentation des diagrammes de Nyquist tient compte des différents facteurs géométriques.</i> .....	160
<b>Figure 49.</b>	<i>Facteurs de blocage déterminés pour les différentes températures dans le cas d'échantillons dopés avec 1 mol.% d'yttrium et frittés dans différentes conditions.</i> .....	161
<b>Figure 50.</b>	<i>Variation de <math>\ln(\sigma \times T)</math> en fonction de l'inverse de la température obtenue pour des échantillons frittés dopés avec 1 mol.% d'yttrium dans différentes conditions : 1600°C pendant 4h (◆), 1600°C pendant 8h (■), 1700°C pendant 2h (▲) et 1700°C pendant 8h (●).</i> .....	162

## Table des illustrations

<b>Figure 51.</b>	Micrographie MET réalisée sur des lames FIB préparées à partir d'échantillons de $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$ frittés à 1700 pendant 8h (a) et à 1600 pendant 8h (b) au sein desquelles les joints de grains et joints triples ont été visualisés. ....	165
<b>Figure 52.</b>	Représentation schématique du modèle de Kleitz et al. où a) et b) représentent l'évolution du comportement des lignes de champ. ( $\ell$ et $\mathcal{S}$ représente l'épaisseur et la surface du bloquant) [59]. ....	166
<b>Figure 53.</b>	Illustration schématique du modèle de charge d'espace du joint de grain d'après Wang et al. [68] ( $\delta_{gb}$ représente l'épaisseur du joint de grain et $\Delta\phi(0)$ représente le potentiel de charge). ....	168
<b>Figure 54.</b>	Diagrammes de Nyquist enregistrés à 500°C pour des échantillons de $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ frittés à 1600°C durant 8 h et présentant ou non des impuretés en silicium : ensemble des diagrammes (a) et grossissement aux faibles valeurs d'impédances (b). ....	170
<b>Figure 55.</b>	Diagramme de Nyquist enregistré à 600°C pour un échantillon de $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ fritté à 1600°C durant 8h et présentant du silicium en tant qu'impureté à hauteur de 0,4 mass.%. Les points rouges représentent les données expérimentales et la courbe verte représente la modélisation réalisée à l'aide de la méthode des circuits équivalents. Les chiffres indiquent la puissance de la fréquence de mesure (valeurs non normalisées à la géométrie de l'échantillon). ....	171
<b>Figure 56.</b>	Modèle de corrosion inter cristalline d'après Mayer [6]. ....	187
<b>Figure 57.</b>	Observations par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de composition $Th_{0,5}U_{0,5}O_2$ au cours de sa dissolution dans $HNO_3$ 2M à 90°C [15]. ....	189
<b>Figure 58.</b>	Illustration du godet utilisé pour les tests de corrosion (a). Illustration du montage placé dans le sodium avec le porte-échantillon et deux pastilles apparentes (b). ....	194
<b>Figure 59.</b>	Observations de l'aspect d'un échantillon fritté de composition $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$ avant et après test de tenue au sodium à 500°C pendant 100h : pastille avant sodium (a), après sodium et lavage à l'éthanol (b) et pastille après sodium et immersion de 2h à l'eau ultrapure (c). ....	195
<b>Figure 60.</b>	Micrographies de pastilles de $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$ et $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ au voisinage de la marque avant et après test en sodium à 500°C pendant 820 heures. ....	198
<b>Figure 61.</b>	Observations par MEB préalablement et à l'issue des tests de corrosion de $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ par le sodium liquide (500°C, 820 heures). ....	199
<b>Figure 62.</b>	Clichés MEB représentant le faciès de rupture de $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ fritté à 1700°C pendant 8h avant les tests dans le sodium liquide. ....	201
<b>Figure 63.</b>	Clichés MEB des échantillons de composition $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$ (1700°C pendant 8h) immergés durant 100, 200 et 500 heures dans le sodium liquide à 500°C. ....	202
<b>Figure 64.</b>	Observations par MEB de pastilles de $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ frittées à 1600°C pendant 8 heures. Observations d'ensemble, vues des bords, des faciès de rupture de pastilles immergées pendant 100, 200 et 300 heures dans le sodium liquide à 500°C. Image BSE mettant en évidence la présence de sodium après 300 heures (couleur noir dans la pastille). ....	204
<b>Figure 65.</b>	Illustration de la ligne de profil en Na réalisée par EDS sur une zone de 165 $\mu m$ s'étendant sur les deux faciès de ruptures (intergranulaire à droite proche de la surface, transgranulaire à gauche). ....	205
<b>Figure 66.</b>	Diagrammes de Nyquist correspondant aux résultats obtenus préalablement (bleu) et à l'issue (rouge) du passage en sodium à 550°C pour $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$ (a) et à 500°C pour $Th_{0,78}Y_{0,22}O_{1,89}$ (b). ....	208

## Table des illustrations

---

- Figure 67.** Variation de  $\ln(\sigma \times T)$  en fonction de l'inverse de la température où  $\square$  et  $\Delta$  représentent respectivement les données obtenues avant et après passage dans le sodium. Les données en **bleu** et en **bleu clair** représentent la contribution des grains pour  $x = 0,22$ , en **rouge** et en **rouge clair**, la contribution des grains pour  $x = 0,01$  du test n°1 et en **vert** et en **vert clair**, la contribution des joints de grains pour  $x = 0,01$  du test n°1. .... 210
- Figure 68.** Facteurs de blocage calculés aux différentes températures pour des teneurs à 1 mol.% en yttrium où  $\square$  et  $\Delta$  représentent respectivement les données obtenues avant et après passage dans le sodium. Les données en **bleu** et en **bleu clair** représentent les valeurs obtenues après 200h et en **rouge** et en **rouge clair**, après 100 heures. .... 212
- Figure 69.** Micrographies de la surface d'échantillons de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  frittés à 1600°C - 8h à l'issue d'une immersion dans le sodium à 500°C pendant 500 heures pour une teneur en impuretés à 1 mass.% en zirconium et en silicium. .... 217
- Figure 70.** Micrographies des tranches des échantillons de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  frittés à 1600°C - 8h à l'issue de l'immersion dans le sodium à 500°C pendant 500 heures pour des teneurs de 0,4 et de 1 mass.% en zirconium. ... 218
- Figure 71.** Micrographies des tranches des échantillons de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  à l'issue du passage en sodium à 500°C pendant 500 heures présentant des teneurs de 0,4 et 1 mass.% en silicium. .... 219



## Index des tableaux

<b>Tableau 1.</b>	Récapitulatif des différents oxalates contenant du thorium reportés dans la littérature. ....	42
<b>Tableau 2.</b>	Données reportées dans la littérature concernant la décomposition thermique d'oxalates (et d'oxalates mixtes) à base de thorium.....	44
<b>Tableau 3.</b>	Rendements de précipitation du thorium et de l'yttrium déterminés par ICP-AES en fonction des teneurs en yttrium visées ( $x = n_Y / (n_{Th} + n_Y)$ ). ....	51
<b>Tableau 4.</b>	Détermination de la composition chimique des échantillons par analyse ICP-AES à la suite de la dissolution totale des échantillons (les données présentées sont une moyenne de 3 analyses). ....	51
<b>Tableau 5.</b>	Surface spécifique des oxalates de formule escomptée $(H_3O^+)_x Th_{1-x} Y_x (C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . ....	55
<b>Tableau 6.</b>	Paramètres de maille de $Th_{1-x} Y_x O_{2-x/2}$ obtenus à l'issue de la conversion des précurseurs oxalate à 600°C (deux phases) et à 1400°C. ....	65
<b>Tableau 7.</b>	Surface spécifique des oxydes de formule $Th_{1-x} Y_x O_{2-x/2}$ calcinés à 600°C pendant 4h. ....	68
<b>Tableau 8.</b>	Lois de croissance des grains observées au sein de céramiques poreuses [1]. ....	89
<b>Tableau 9.</b>	Valeurs des densités géométriques et des porosités déterminées à partir des études dilatométriques pour les solutions solides $Th_{1-x} Y_x O_{2-x/2}$ . ....	97
<b>Tableau 10.</b>	Densités relatives expérimentales de $Th_{0,92} Y_{0,08} O_{1,96}$ en fonction de la température et du temps de frittage. ....	99
<b>Tableau 11.</b>	Détermination de l'énergie d'activation obtenue pour chaque teneur en yttrium par la méthode de Dorn ainsi que par la méthode de grossissement des grains et comparaison avec les valeurs extraites de la littérature. ....	113
<b>Tableau 12.</b>	Récapitulatif des données expérimentales relatives à la conductivité des solutions solides $Th_{1-x} Y_x O_{2-x/2}$ . ....	138
<b>Tableau 13.</b>	Récapitulatif des densités et tailles de grains des échantillons sélectionnés en fonction des conditions de frittage et de la teneur en yttrium. ....	147
<b>Tableau 14.</b>	Ecart-type moyenné entre les mesures de conductivité des grains pour les différentes pastilles élaborées à partir de lots de poudres identiques pour une composition donnée. ....	149
<b>Tableau 15.</b>	Comparaison des valeurs de conductivité ( $S.m^{-1}$ ) reportées dans la littérature pour plusieurs teneurs en yttrium et différentes températures de mesure. ....	151
<b>Tableau 16.</b>	Energies d'activation (exprimées en eV) associées au phénomène de conduction des grains de $Th_{1-x} Y_x O_{2-x/2}$ en fonction de la teneur en yttrium et des conditions de frittage. ....	153
<b>Tableau 17.</b>	Energies d'activation (exprimées en eV) obtenues au cours de ce travail pour plusieurs teneurs en yttrium et comparaison à celles reportées dans la littérature. ....	155
<b>Tableau 18.</b>	Energie d'activation (exprimées en eV) associées à la contribution des joints de grains au sein d'échantillons de $Th_{0,99} Y_{0,01} O_{1,995}$ frittés dans différentes conditions. ....	163
<b>Tableau 19.</b>	Conductivité ( $S.m^{-1}$ ) des grains et des joints de grains à 500°C mesurées dans le cas de pastilles frittées à 1700°C pendant 8h présentant des impuretés en zirconium et en silicium. ....	171
<b>Tableau 20.</b>	Energies d'activation (exprimées en eV) associées aux phénomènes de conduction des grains et des joints de grains en fonction des conditions de frittage et de la teneur en silicium. ....	173

## Table des illustrations

---

<b>Tableau 21.</b> Energies d'activation (exprimées en eV) associées aux phénomènes de conduction des grains et des joints de grains en fonction des conditions de frittage et de la teneur en zirconium.....	173
<b>Tableau 22.</b> Récapitulatif des tests effectués dans le sodium liquide à 500°C pour les différents échantillons étudiés. ....	196
<b>Tableau 23.</b> Récapitulatif des essais réalisés avant et après sodium à 500°C sur des pastilles identiques de $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ . ....	207
<b>Tableau 24.</b> Conductivité des grains et des joints de grains calculés à 500°C en Ar/H <sub>2</sub> avant et après passage en sodium. ....	209
<b>Tableau 25.</b> Energie d'activation (en eV) de la conduction des grains et joints de grains des échantillons analysés avant et après immersion au sodium liquide à 500°C.....	211
<b>Tableau 26.</b> Enthalpies libres de réactions calculées à 500°C pour Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> et Na <sub>2</sub> ThO <sub>3</sub> associées à la valeur de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide au-delà de laquelle les composés sont susceptibles de se former. ....	213
<b>Tableau 27.</b> Récapitulatif des pastilles contenant des impuretés testées au sodium liquide à 500°C.....	216
<b>Tableau 28.</b> Enthalpies libres de réactions calculées à 500°C, pour différents oxydes ternaires associées à la valeur de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide au-delà de laquelle les composés sont susceptibles de se former. ....	220

# *Introduction*



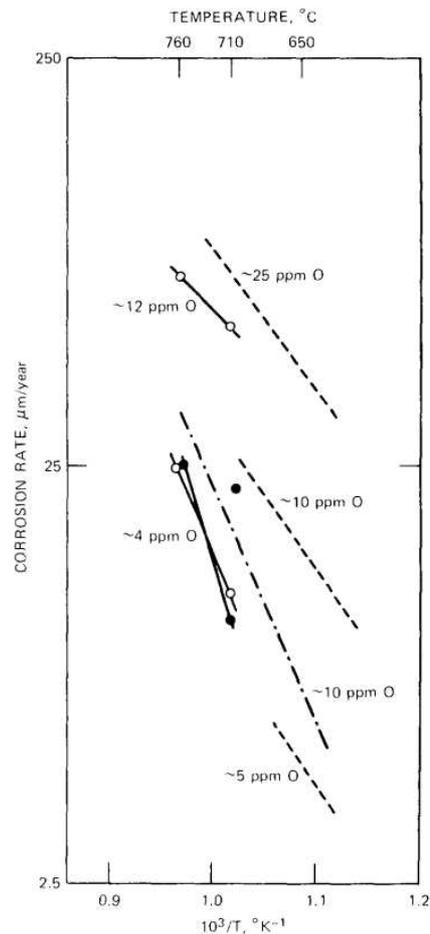
D'ici à 2030, la demande énergétique aura vraisemblablement doublé sous l'effet conjugué de l'augmentation progressive de la population mondiale et de la croissance économique des pays émergents. Afin d'y répondre tout en tenant compte de l'épuisement à moyen ou long terme des ressources, il devient donc indispensable de disposer de sources d'énergie compétitives [1]. Créé en 2000, le Forum International Génération IV, regroupant à ce jour 14 pays membres, est ainsi le cadre d'une coopération internationale en matière de Recherche et Développement pour le nucléaire du futur. Différents objectifs ont été instaurés comme une sûreté renforcée, des réacteurs durables et économes en uranium, l'amélioration de la résistance à la prolifération nucléaire (en brûlant les stocks de plutonium), ainsi que la réduction à long terme de la radiotoxicité des déchets de haute activité et de longue période... Dans ce but, six concepts de réacteurs ont été retenus. Pour certains concepts, il s'agit de réacteurs à neutrons rapides (RNR) associés à différents caloporteurs (gaz, sodium, plomb), ainsi que de réacteurs à eau supercritique (RESC), gaz à très haute température (RTHT) et à sels fondus (RSF) [2].

La France, bénéficiant d'un retour d'expérience conséquent acquis avec les réacteurs Rapsodie, Phénix et Super-Phénix, a fait le choix d'un Réacteur à Neutrons Rapides à caloporteur sodium (RNR-Na), dont un prototype de faible puissance baptisé ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) doit être réalisé [2]. Le futur prototype ASTRID sera soumis à des critères très exigeants en matière de sûreté. Différentes études concernent ainsi cette thématique, comme celles visant par exemple à développer un nouveau concept de cœur de réacteur, un récupérateur de cœur fondu, mais également des instruments d'inspection et de surveillance liés au fluide caloporteur : le sodium [1].

Le sodium, outre le fait qu'il ne ralentit pas les neutrons, possède de très intéressantes propriétés physiques et chimiques telles qu'une conductivité thermique très élevée ( $72 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [3], une faible viscosité ( $0,28 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ) [3], une bonne stabilité thermique en étant sous forme liquide sur une large gamme de températures (entre 98 et 880°C) [3]. Ces propriétés sont également associées à une bonne compatibilité chimique avec les aciers inoxydables et ferritiques des structures du fait de la faible solubilité de Fe, Cr, Ni, Mn...[4], point essentiel quant à son utilisation dans les réacteurs. Cependant, l'existence d'impuretés (oxygène, carbone ...) présentes dans le sodium liquide influence grandement les phénomènes de corrosion. Ces effets, dépendant de la teneur en impuretés, peuvent apparaître même pour de très faibles concentrations, de l'ordre de quelques ppm (partie par million).

Trois impuretés sont principalement présentes dans le sodium liquide : l'oxygène, l'hydrogène et le carbone [5]. Ce dernier peut provenir de fuites ou rejets accidentels d'huile hydrocarbonée des joints des pompes [6,7]. Il peut provoquer une carburation des aciers conduisant à une modification *in fine* de leurs propriétés mécaniques. Même si l'hydrogène, provenant du circuit secondaire, peut également être présent dans le sodium liquide, il ne présente pas de rôle majeur sur les phénomènes de corrosion des aciers inoxydables [6,8]. L'oxygène, quant à lui, représente une impureté importante dans le sodium liquide et est grandement responsable des phénomènes de corrosion généralisée des aciers de structure. Il provient généralement, en très faible quantité, de l'argon de couverture, mais également de la surface des matériaux (oxydation, gaz adsorbés) lors de leur introduction dans le sodium liquide [7]. Lorsqu'il est présent en faible quantité, ( $< 3$  ppm), la vitesse de corrosion demeure relativement faible (quelques  $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ ) [9,10]. Cependant, la vitesse de corrosion augmente proportionnellement à la teneur en oxygène, accélérant alors la dissolution d'éléments constitutifs des aciers inoxydables (**Figure 1**) et au-delà d'une certaine teneur, dépendant de la température et de l'élément, en formant des oxydes ternaires de type Na-M-O (M = Cr, Fe,...) [6,9,11]. A titre d'exemple, l'oxyde ternaire à base de chrome  $\text{NaCrO}_2$  est stable pour des teneurs en oxygène relativement basses (autour de 2,5 ppm à  $600^\circ\text{C}$  [12] tandis que l'oxyde ternaire de fer et de sodium  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  nécessite des concentrations beaucoup plus élevées (plus de 800 ppm à  $550^\circ\text{C}$  [13]).

Ces phénomènes de corrosion sont particulièrement importants sur les gaines de combustible, qui constituent les points chauds du réacteur. Ils entraînent une diminution de leur épaisseur, pouvant *in fine* conduire à une diminution de leurs propriétés mécaniques. Ils provoquent également le relâchement de produits activés des gaines ( $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ...) puis leur dépôt dans les zones froides du réacteur, où leur concentration devient supérieure à leur limite de solubilité, qui contribuent à la contamination des aciers de structures lors du fonctionnement [14].



**Figure 1.** Représentation de la vitesse de corrosion des aciers inoxydables (● : acier 316 ; ○ : acier 304) en fonction de la température pour des teneurs variables en oxygène [15].

Outre le fait d'utiliser un sodium de grande pureté, il va ainsi être important d'en contrôler la teneur en oxygène afin de prévoir et de limiter les cinétiques de corrosion pour éviter tout risque de fragilisation des gaines et maîtriser la pollution par les produits de corrosion dans le réacteur, en particulier la contamination sur les grands composants (pompes primaires, échangeurs intermédiaires, susceptibles d'être retirés du réacteur pour des opérations de maintenance ou réparation).

Le sodium est purifié en réacteur au moyen de pièges froids. Il s'agit d'une dérivation du circuit principal où le sodium est refroidi à de basses températures permettant essentiellement la précipitation des impuretés O et H, respectivement sous la forme de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{NaH}$ , sur les surfaces métalliques du garnissage. Ils permettent alors d'imposer une concentration en oxygène inférieure à 3 ppm en fonctionnement normal, en réglant la température de fonctionnement du piège en dessous de la température d'équilibre de l'oxyde à cette teneur en oxygène. La composition du sodium est mesurée par des « indicateurs de bouchage (IB) » situés en dérivation des pièges froids [16]. La précipitation des impuretés en zone refroidie de l'IB

génère en effet des variations de débit dans des zones de faibles sections de passage. Cependant, cette instrumentation n'étant pas spécifique à la mesure de l'oxygène, la présence d'autres impuretés pourrait engendrer un bouchage à des températures différentes de celle de précipitation de  $\text{Na}_2\text{O}$  et donc conduire à une mesure erronée si celui-ci est attribué uniquement à l'oxygène. Il convient alors de trouver une instrumentation spécifique à l'oxygène pour estimer correctement les phénomènes de corrosion des aciers. Pour ce faire, le CEA souhaite développer, une instrumentation innovante, redondante et complémentaire à l'indicateur de bouchage et spécifique à l'oxygène dissous dans le sodium liquide : une sonde potentiométrique à oxygène.

D'une manière générale, les sondes potentiométriques sont constituées d'une céramique électrolyte (membrane céramique conductrice par les ions oxydes) à l'intérieur de laquelle se trouve un système de référence, un mélange métal-oxyde par exemple, dont l'activité en oxygène est connue. Lors de l'introduction de la sonde dans le sodium liquide et en connaissant la valeur de température à l'aide d'un thermocouple, il sera alors possible de calculer avec précision, par la loi de Nernst (1) l'activité en oxygène du sodium liquide par la mesure de la différence de potentiel.

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(O)Na}}{a_{(O)réf}} \quad (1)$$

Les premières études portant sur les sondes potentiométriques à oxygène ont commencé dans les années 1950 [17]. Par la suite, de nombreuses études et laboratoires de recherche ont élaboré et testé des sondes destinées à être mises en œuvre dans le sodium liquide, principalement entre 1965 et 1990 [5,18–23]. Ces sondes, de géométrie variable, sont généralement composées d'une céramique électrolyte telle que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  et  $\text{HfO}_2$  stabilisée ou dopée avec un oxyde métallique soluble de valence différente comme  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour la rendre conducteur ionique. Cependant, pour des mesures en sodium, les différents tests, résumés dans les travaux de Gabard et Jayaraman [24,25], ont montré de nombreux dysfonctionnements, fréquemment liés à la tenue de la céramique électrolyte par rapport au sodium liquide (fissurations en particulier lors de chocs ou gradients thermiques, corrosion, apparition de microfissures...). Il est donc important et nécessaire de disposer d'un électrolyte solide de bonne qualité et robuste.

De ce fait, et compte-tenu du retour d'expérience des différentes sondes élaborées puis testées par le passé, de nombreuses propriétés requises pour la céramique électrolyte ont été

mises en évidence telles que une bonne compatibilité chimique avec le sodium (elle ne doit pas réagir avec le sodium ni être corrodée), une bonne résistance aux chocs thermiques (elle doit résister aux variations de température plus ou moins brutales), présenter une conductivité purement ionique (propriété nécessaire à la mesure de l'activité en oxygène dissous dans le sodium liquide) et avoir une durée de vie d'environ 18 mois, destinée à éviter des arrêts du réacteur liés à un dysfonctionnement de la sonde.

Afin de répondre à tous les critères et propriétés, le choix d'étude s'est concentré sur la thorine yttrée ( $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ). Même s'il est évident que son utilisation pour l'élaboration d'une céramique électrolyte apparaît contraignante de par sa nature radioactive, le thorium apparaît comme le meilleur choix pour répondre en particulier à la tenue au sodium [25]. De nombreuses sondes potentiométriques à oxygène ont été réalisées en utilisant une céramique à base de thorium. Il apparaît en outre évident que la qualité de la céramique électrolyte dépend de sa microstructure. Compte tenu du retour d'expérience de ces sondes, plusieurs spécifications ont pu être avancées [25].

La céramique doit être très dense ( $> 98\%$  de la densité théorique). L'utilisation d'une céramique peu poreuse limitera la pénétration du sodium au sein de la sonde qui pourrait fausser ou court-circuiter le signal de la sonde. Elle doit également posséder une faible taille de grains ( $< 1 \mu\text{m}$ ). L'utilisation d'une céramique à faible taille de grains a pour objectif d'augmenter la résistance mécanique mais également la tenue au sodium. Enfin, il s'avère nécessaire de limiter et maîtriser les impuretés issues de l'élaboration des céramiques. Leur présence (Si ...) apparaît très néfaste à une bonne tenue au sodium de la céramique [25].

Ce travail de thèse se propose donc de comprendre les effets de différents paramètres sur la microstructure et la tenue de la céramique vis-à-vis du sodium, dont la teneur en yttrium, le temps et la température de frittage, tout en étudiant la conductivité des matériaux et le rôle des impuretés. Elle a été réalisée en partenariat entre deux laboratoires : à l'ICSM au LIME et au sein du LMCT au CEA Cadarache.

Ainsi, la première partie de ce manuscrit est basée sur la préparation de précurseurs d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium obtenus par co-précipitation oxalique. Quatre compositions ont été étudiées afin d'identifier l'éventuel impact de la teneur en yttrium sur la morphologie et la structure des échantillons. L'étude de la transformation des différents précurseurs en oxyde a permis une meilleure compréhension des différentes étapes associées à cette conversion thermique. Au cours d'une deuxième partie, les phénomènes de densification ont été étudiés au moyen de différentes techniques expérimentales. L'élaboration de cartes de

## Introduction

---

frittage a permis de sélectionner les conditions optimales répondant aux spécifications sur la microstructure de la céramique électrolyte. La conductivité des céramiques a été étudiée au cours de la troisième partie de ce manuscrit, la spectroscopie d'impédance a permis d'étudier l'impact de la teneur en yttrium sur la conductivité en fonction des différentes conditions de frittage sélectionnées et de séparer les différentes contributions.

Enfin, la dernière partie illustre l'étude des phénomènes de corrosion des céramiques de thorie yttrée par le sodium liquide. Les différents tests de corrosion ont été réalisés à 500°C à haute teneur en oxygène pendant plusieurs centaines d'heures, à l'aide d'un dispositif spécifique. La spectroscopie d'impédance a alors été utilisée *post-mortem* pour mettre en évidence la corrosion. Une étude de l'effet de certaines impuretés sur les matériaux a également été réalisée et viendra compléter chaque partie du manuscrit.

### Références bibliographiques :

- [1] CEA, dans : "*La sûreté nucléaire*", www.cea.fr, **2015** (consulté le 11 novembre 2017).
- [2] CEA, dans : "*ASTRID, une option pour la quatrième génération*", www.cea.fr, **2017** (consulté le 11 novembre 2017).
- [3] G. Rodriguez, dans : "*Le caloporteur sodium*", bn3680, www.techniques-ingenieur.fr, **2004**.
- [4] R.G. Palmer, A. Platt, dans : "*Fast reactors*", Livre, Temple Press, **1961**.
- [5] D.J. Hayes, *J. Phys.*, **1974**, 7, 69.
- [6] M.R. Hobdell, C.A. Smith, *J. Nucl. Mater.*, **1982**, 110, 125–139.
- [7] R. Ganesan, V. Jayaraman, S.R. Babu, R. Sridharan, T. Gnanasekaran, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2011**, 48, 483–489.
- [8] O.K. Chopra, *J. Nucl. Mater.*, **1983**, 115, 223–238.
- [9] W.F. Brehm, R.P. Anantatmula, dans : "*Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems*", Livre, Springer, **1982**, 193–204.
- [10] L. Brissonneau, *J. Nucl. Mater.*, **2012**, 423, 67–78.
- [11] H.U. Borgstedt, dans : "*Materials Issues for Generation IV Systems: Status, Open Questions and Challenges*", Livre, Springer, **2008**, 461.
- [12] R. Sridharan, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, C.K. Mathews, dans : "*Liquid Metal Systems*", Livre, Springer, **1995**, 269–277.
- [13] N.P. Bhat, H.U. Borgstedt, *Mater. Corros.*, **1988**, 39, 115–123.
- [14] J.-B. Génin, L. Brissonneau, dans : "*Validation Against Sodium Loop Experiments of Corrosion Product Contamination Code OSCAR-Na*", Rapport FR17-380, CEA, 2017.
- [15] D.R. Olander, dans : "*Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*", Rapport TID-26711-P1, Nuclear Engineering, **1976**.
- [16] C. Latgé, J. Guidez, dans : "*Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium*", Livre, CEA, **2014**, 111–117.
- [17] K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, 104, 308–316.
- [18] G.B. Barton, R.F. Keough, J.J. McCown, J.A. Yount, *Nucl. Technol.*, **1982**, 57, 315–319.
- [19] K. Chandran, P. Muralidaran, D. Saisubalakshmi, V. Ganesan, *Nucl. Eng. Des.*, **2014**, 268, 1–9.
- [20] L. Heyne, dans : "*Solid Electrolytes*", Livre, Springer, **1977**, 169–221.
- [21] H. Sato, dans : "*Solid Electrolytes*", Livre, Springer, **1977**, 3–39.
- [22] H. Ullmann, K. Teske, *Sens. Actuators B Chem.*, **1991**, 4, 417–423.
- [23] W.L. Worrell, dans : "*Solid Electrolytes*", Livre, Springer, **1977**, 143–168.
- [24] M. Gabard, dans : "*Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide*", Thèse de l'Université de Grenoble, **2013**.
- [25] V. Jayaraman, T. Gnanasekaran, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163, 395–402.



***Chapitre I :***

***Synthèse et caractérisation***

***d'oxydes mixtes de thorium et***

***d'yttrium***

**Résultats extraits de la publication:** M. Gabard, Y. Cherkaski, N. Clavier, L. Brissonneau, M.C. Steil, J. Fouletier, A. Mesbah et N. Dacheux , *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp 374-382, 2016.



## Chapitre I

<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>39</b>
1.1 SYNTHÈSE DES PRECURSEURS D'OXYDES MIXTES .....	39
1.2 PRÉCIPITATION OXALIQUE ET OXALATE A BASE DE THORIUM.....	41
1.3 CONVERSION THERMIQUE DES OXALATES EN OXYDES .....	42
1.4 OXYDE DE THORIUM ET SOLUTIONS SOLIDES ASSOCIEES .....	47
<b>2. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE PRECURSEURS <math>(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{NH}_2\text{O}</math> .....</b>	<b>50</b>
2.1 PRÉPARATION DES PRECURSEURS PAR CO-PRÉCIPITATION OXALIQUE .....	50
2.2 CARACTERISATIONS DES PRECURSEURS OXALATE .....	52
2.2.1 Diffraction des rayons X par la poudre .....	52
2.2.2 Caractérisation morphologique des précurseurs oxalate.....	53
2.2.3 Détermination de la surface spécifique .....	54
<b>3. CONVERSION DES PRECURSEURS ET CARACTERISATIONS DES OXYDES MIXTES.....</b>	<b>56</b>
3.1 COMPORTEMENT DES PRECURSEURS EN TEMPERATURE .....	56
3.1.1 Analyse ThermoGravimétrique (ATG).....	56
3.1.2 Analyse de la teneur de carbone résiduel .....	57
3.1.3 Diffraction des RX.....	59
3.2 CARACTERISATION DE LA PHASE OXYDE .....	66
3.2.1 Caractérisation structurale par DRX .....	66
3.2.2 Caractérisation microstructurale par MEBE .....	66
3.2.3 Surface spécifique.....	67
<b>4. IMPACT DES IMPURETES SUR L'ELABORATION DE <math>\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}</math> .....</b>	<b>69</b>
4.1 SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE PRECURSEURS OXALIQUES DE $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{NH}_2\text{O}$ DOPES .....	69
4.1.1 Préparation des précurseurs par co-précipitation oxalique.....	69
4.1.2 Caractérisation des précurseurs oxalate.....	70
4.2 CONVERSION DES PRECURSEURS ET CARACTERISATIONS DES OXYDES MIXTES CONTENANT DES IMPURETES .....	73
4.2.1 Caractérisation structurale par DRX .....	73
4.2.2 Caractérisation microstructurale par MEBE .....	74
<b>RESUME DU CHAPITRE I.....</b>	<b>76</b>



### 1. Etat de l'art

#### 1.1 SYNTHÈSE DES PRECURSEURS D'OXYDES MIXTES

De nombreuses méthodes sont recensées dans la littérature concernant la préparation de matériaux céramiques de type oxyde ou oxyde mixte. Elles sont généralement réparties en deux grandes catégories qualifiées de synthèses par voie sèche et de synthèses par voie humide.

La préparation des poudres par voie sèche consiste généralement à mélanger mécaniquement, par exemple à travers une étape de cobroyage, des échantillons pulvérulents sous forme d'oxyde, comme cela est réalisé lors de la fabrication du combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> [1], de composés mixtes (Th,U)O<sub>2</sub> [2,3], (Th,Ce)O<sub>2</sub> [4] ou encore de céramiques électrolytes ThO<sub>2</sub>.Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisées dans des sondes à oxygène [5]. Altas *et al.* ont également démontré la formation d'un dioxyde mixte Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (avec x = 0,2) après calcination, à 400°C, d'un mélange constitué de poudres d'oxalates Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O et U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O [6]. L'avantage des synthèses par voie sèche réside dans leur simplicité de mise en œuvre malgré la possibilité d'ajout involontaire d'impuretés lors du cobroyage. Cependant, les composés obtenus présentent fréquemment une hétérogénéité importante dans la répartition des cations au sein de l'oxyde puisque des îlots enrichis en l'un ou l'autre des constituants sont observés. L'homogénéité et la pureté des poudres étant deux paramètres importants lors de l'utilisation d'une céramique en tant qu'électrolyte, cette voie de synthèse semble donc peu adaptée pour ce travail.

A l'inverse, les synthèses par voie humide ont conduit à l'obtention de solides plus homogènes. Ces techniques sont basées le plus souvent sur la précipitation ou la coprecipitation d'un mélange de cations en solution par ajout d'anions complexants pour former un précurseur qui sera ensuite transformé par calcination pour obtenir le produit pulvérisé désiré. De nombreux paramètres sont alors à prendre compte pour contrôler la nature et la morphologie des précurseurs obtenus, comme la température, le pH, l'excès en agent complexant ou encore le mode d'agitation.

Dans le cadre de la préparation de solutions solides d'oxydes mixtes Th<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>, les méthodes par voie sol-gel ont été largement utilisées. Par exemple, Cosentino *et al.*, Arul Anthony *et al.* ou encore Purohit *et al.* ont utilisé un mélange d'acide citrique et d'éthylène glycol pour la préparation de précurseurs cristallins (« voie citrate ») [7–10]. Différentes étapes de combustion ont été nécessaires pour la transformation en oxyde mixte. Ainsi,

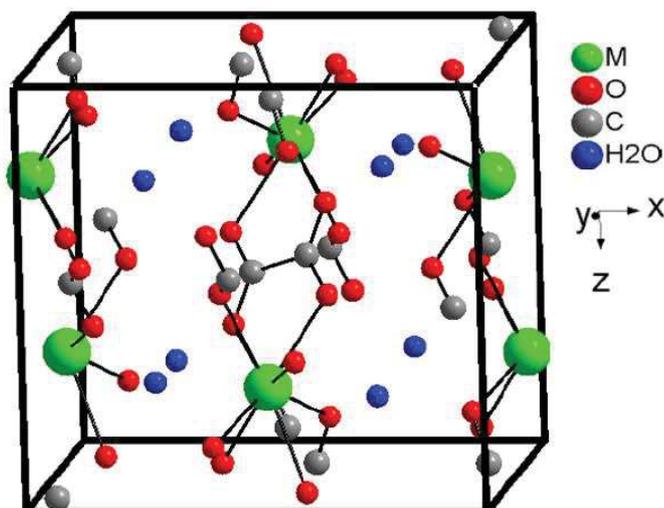
Cosentino *et al.* ont d'abord calciné un mélange de nitrate de thorium et d'yttrium dans de l'acide citrique et de l'éthylène glycol (proportion 60 : 40) à 110°C. A cette température, l'élimination du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> aboutit à la formation d'une résine marron. La transformation de la résine en oxyde est par la suite réalisée en deux étapes : la première à 400°C pendant 6h aboutissant à une poudre noire, suivie d'un recuit à 800°C pendant 24h sous oxygène pour éliminer le carbone résiduel et former la solution solide [8,9]. Purohit *et al.* ont, quant à eux, calciné le mélange à 200°C puis à 600°C pendant 1h [7]. Après différentes étapes de combustion, les précurseurs sont transformés en oxydes mixtes présentant une faible taille de cristallites (10 nm à 70 nm suivant les teneurs en élément dopant étudiées). Cependant, les techniques de combustion impliquent une auto-combustion des poudres de précurseurs polymères en température pouvant devenir très violente suivant les quantités mises en jeu. A ce titre, Ganesan *et al.* ont tenté de s'affranchir de ces éventuels problèmes en utilisant une nouvelle approche de combustion et en comparant trois techniques différentes : le procédé citrate, le procédé Pechini [11] ainsi que le procédé assisté par polyéthylène glycol (PEG) [12]. Ces techniques ont permis d'obtenir une poudre homogène de taille nanométrique.

En parallèle, différents types d'anions complexant ont également été utilisés, dont les ions carbonate [13], hydroxyde [13,14] ou encore oxalate [15,16]. Plus récemment, une nouvelle voie de synthèse a également permis la formation directe de ThO<sub>2</sub> via l'utilisation, en conditions hydrothermales, de l'asparagine et l'acide aspartique comme complexant [12].

Cependant, différents auteurs ont montré que les précurseurs oxalate permettent d'obtenir un composé final mieux cristallisé et avec une taille de particules plus homogène à l'issue du traitement thermique. De plus, cette technique permet d'obtenir une précipitation rapide et quantitative des cations [18–21]. Elle met en jeu le ligand oxalate C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, largement utilisé pour la complexation et la précipitation de nombreux cations, tels que les actinides et les ions terres-rares, notamment du fait de la très faible solubilité des sels à base d'oxalates en milieu aqueux [22,23]. De manière générale, les sels d'oxalates ont pour formule chimique M(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>y/2</sub>, zH<sub>2</sub>O (où y représente la charge du cation et z le nombre de molécules d'eau d'hydratation). Le paragraphe qui suit détaille plus précisément la chimie des oxalates et des oxalates mixtes à base de thorium recensés dans la littérature.

## 1.2 PRECIPITATION OXALIQUE ET OXALATE A BASE DE THORIUM

L'oxalate de thorium est connu dans la littérature sous deux formes principales présentant des taux d'hydratation différents [19]. L'oxalate hexahydraté  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cristallise ainsi dans une maille monoclinique de groupe d'espace  $C2/m$  tandis que le composé dihydraté  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  adopte une structure monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  et présente une transition structurale réversible à environ  $120^\circ\text{C}$  conduisant à la formation d'une forme orthorhombique de groupe d'espace  $Ccca$  [19,24]. Comme illustré sur la **Figure 2**, les cations sont coordonnés par plusieurs groupements oxalate constituant ainsi les feuillets, des molécules d'eau assurant la cohésion de ces derniers. Même si quelques composés ont été recensés dans le **Tableau 1**, peu de données existent dans la littérature concernant les oxalates mixtes à base de thorium et incorporant des éléments lanthanide ou des terres rares.



**Figure 2.** Représentation de la structure cristalline monoclinique caractéristique de  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Th}$ ) [25].

Horlait a toutefois largement étudié la co-précipitation oxalique de mélanges constitués de thorium et d'éléments lanthanide ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Yb}$ ), conduisant à des composés de formule générale  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [25,26]. Pour de faibles taux d'incorporation en éléments trivalents, les solides obtenus se comportent de la même façon que l'oxalate de thorium et adoptent une structure monoclinique. Néanmoins, à partir d'une teneur voisine de  $x = 0,21$ , une seconde phase cristalline de structure hexagonale et de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  a été identifiée, quel que soit l'élément lanthanide étudié. Il s'agit d'un solide de formule  $(\text{H}_3\text{O}^+)_{1-x}\text{Th}_{1-x}\text{Ln}^{\text{III}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , impliquant alors la formation d'un mélange polyphasé pour les fortes teneurs en élément lanthanide [25].

De nombreux autres composés mixtes d'oxalate incorporant des éléments actinide et/ou lanthanide ont été préparés, notamment par Arab-Chapelet *et al.*, qui ont étudié les systèmes mixtes IV/III [27–30] en introduisant un cation monovalent, de type  $H_3O^+$  ou  $N_2H_5^+$ , en tant que compensateur de charge, au sein du milieu réactionnel et stabilisant donc de telles structures, récemment recensées par Abraham *et al.* [20]. Ainsi, le **Tableau 1** regroupe les différents oxalates à base de thorium reportés dans la littérature.

**Tableau 1.** Récapitulatif des différents oxalates contenant du thorium reportés dans la littérature.

Composé	Ref
$Th(C_2O_4)_2, 6H_2O$	[31–34]
$Th(C_2O_4)_2, 2H_2O$	[19,35]
$(Th,U)(C_2O_4)_2, 6H_2O$ – Mélange oxalate (80% Th(IV) et 20% U(IV))	[6]
$Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2, 2H_2O - x = 0 ; 0,5 \text{ et } 1$	[19]
$Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2, 2H_2O - x = 0,11 ; 0,24 ; 0,37 ; 0,53 ; 0,66 ; 0,81 \text{ et } 0,91$	[36]
$Th_{1-x}U_x(C_2O_4)_2, 2H_2O - 0 \leq x \leq 0,8$	[24]
Th(IV) / Pu (III) – rapport molaire : 0,5 / 0,5	[27]
$Th_{1-x}Pu_x(C_2O_4)_2, nH_2O - x = 0,1 ; 0,25 \text{ et } 0,6$	[37]
Th(IV) / Ln (III) avec Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb	[26]
Th(IV) / CaO – x : 0 à 12% en CaO	[38]
Th(IV) / Y(III) – x : 0 à 15% en $Y_2O_3$	[39,40]

### 1.3 CONVERSION THERMIQUE DES OXALATES EN OXYDES

D'une manière générale, les oxydes mixtes sont obtenus par conversion thermique des précurseurs oxalate. La formation de ces oxydes est ainsi obtenue après plusieurs étapes consécutives de déshydratation puis de décomposition. De nombreux travaux ont étudié la décomposition thermique de l'oxalate de thorium, notamment par DRX ou par analyse thermogravimétrique [15,32–35,41]. Le **Tableau 2** regroupe les données de la littérature relatives à la décomposition thermique d'oxalates de thorium et de plusieurs solutions solides

associées. Par souci de lisibilité, seuls les intermédiaires réactionnels formés sont rapportés alors que les dégagements de CO et de CO<sub>2</sub> ainsi que l'élimination des molécules d'eau ont été volontairement omis.

Les différents auteurs suggèrent systématiquement l'existence d'une première étape de déshydratation de l'oxalate hexahydraté conduisant à la formation de l'oxalate dihydraté par l'élimination de quatre molécules d'eau faiblement liées à des températures inférieures à 100°C (excepté pour Subramanian *et al.* qui obtiennent la formation de l'oxalate dihydraté à 152°C [41]).

Par la suite, le composé Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O se décompose en oxalate monohydraté Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O puis anhydre Th(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> par pertes successives d'une molécule d'eau. A plus haute température, le mécanisme de décomposition de l'oxalate anhydre varie légèrement en fonction des atmosphères et des rampes de température utilisées. Ainsi, Padmanabham *et al.* et Oktay *et al.* présentent une décomposition directe sous air de l'oxalate anhydre en oxyde par élimination de molécules de CO et CO<sub>2</sub> [15,42]. A l'inverse, D'Eye et Sellman reportent la formation d'une étape intermédiaire conduisant à un carbonate de formule Th(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [33] tandis que Aybers *et al.* proposent la formation de composés oxocarbonatés de type ThOCO<sub>3</sub> [35]. L'existence de tels intermédiaires réactionnels ne semble pas être dépendante de l'atmosphère utilisée. En effet, Joseph *et al.* et Dash *et al.* ont montré la formation de composés oxocarbonatés sous argon [32,34] alors que Aybers a réalisé les expérimentations sous air [35]. Enfin, Raje *et al.* ont décrit de manière plus complexe la formation de plusieurs intermédiaires carboxylés et hydroxylés sous atmosphère d'argon [43].

Une grande majorité des auteurs s'accorde en revanche sur une gamme de températures de formation de l'oxyde assez semblable, variant de 395 à 430°C [15,34,35,44]. Wendlandt *et al.* et Dash *et al.* reportent néanmoins une température de formation de l'oxyde plus élevée, atteignant 530 – 560°C [32,45], sans toutefois apporter d'explication à cet écart.

## Chapitre I : Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

**Tableau 2.** Données reportées dans la littérature concernant la décomposition thermique d'oxalates (et d'oxalates mixtes) à base de thorium.

Composé formé	Atmosphère	Température (°C)	Réf
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Air	/	[41]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O		152	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		252	
ThO <sub>2</sub>		406	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Air	/	[45]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O		100	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		250	
ThO <sub>2</sub>		560	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[42]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		120	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		230	
ThO <sub>2</sub>		370	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[46]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		205 à 235	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		330 à 365	
ThO <sub>2</sub>		390 à 400	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[25]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		205	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		325	
ThO <sub>2</sub>		385	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[15]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		240 à 260	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		333 à 373	
ThO <sub>2</sub>		450 à 498	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[33]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		270	
Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		330	

## Chapitre I : Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

ThO <sub>2</sub>		370	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	Argon	100	[37]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O			
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
ThO <sub>2</sub>			
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Argon	/	[34]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O		70	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		180	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		297	
ThOCO <sub>3</sub>		327	
ThO <sub>2</sub>		357	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Helium	/	[32]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O		67	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		127	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		327	
Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		427	
ThOCO <sub>3</sub>		477	
ThO <sub>2</sub>		577	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[35]
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		180	
Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		280	
Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		340	
ThOCO <sub>3</sub>		390	
ThO <sub>2</sub>		410	
4Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	Argon	/	[43]
4Th(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O		70 à 165	
Th <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> (OH) <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O		165 à 215	
Th <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> (OH) <sub>3</sub>		215 à 280	
Th(OH) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2Th(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + ThO <sub>2</sub>		280 à 400	

## Chapitre I : Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

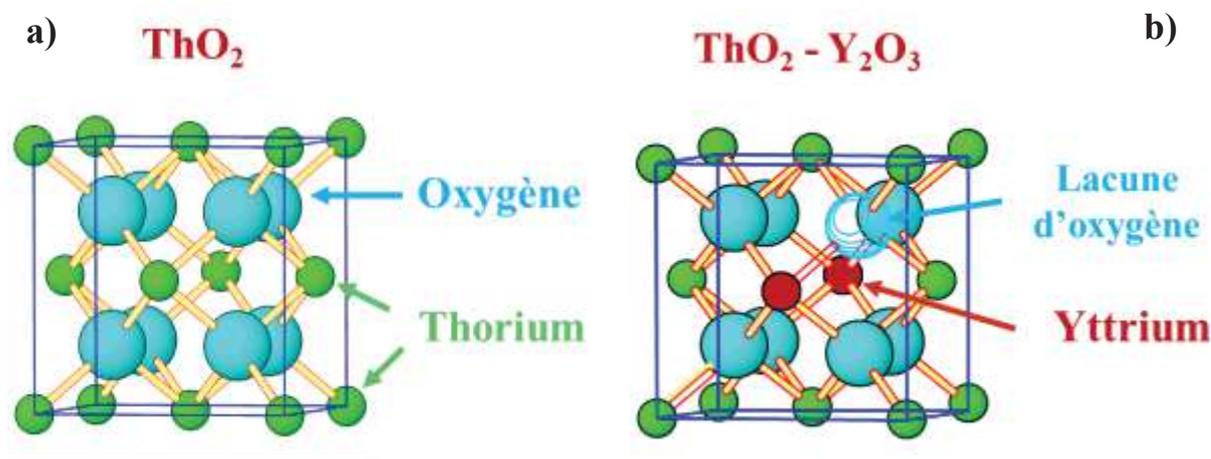
ThO <sub>2</sub>		400 à 720	
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4 à 6H <sub>2</sub> O	Ar / 10% H <sub>2</sub>	/	[24]
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>2</sub>		450 à 500	
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4 à 6H <sub>2</sub> O	Helium	/	[37]
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		100	
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		200	
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		240 à 290	
Th <sub>1-x</sub> U <sub>x</sub> O <sub>2</sub>		350 à 370	
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>0,1</sub> Th <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Air	/	[25]
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>0,1</sub> Th <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O		195	
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>0,1</sub> Th <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		305	
Th <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> O <sub>1,95</sub>		385	
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>v</sub> Th <sub>0,71</sub> Nd <sub>0,29</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> , 5H <sub>2</sub> O	Air	/	[25]
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>v</sub> Th <sub>0,71</sub> Nd <sub>0,29</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> , 3H <sub>2</sub> O		130	
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>v</sub> Th <sub>0,71</sub> Nd <sub>0,29</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> , H <sub>2</sub> O		195	
(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) <sub>v</sub> Th <sub>0,71</sub> Nd <sub>0,29</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>z</sub>		265	
Th <sub>0,71</sub> Nd <sub>0,29</sub> O <sub>1,855</sub>		395	

Enfin, il est également important de souligner que peu d'études concernent la décomposition d'oxalates mixtes d'éléments actinide et/ou de lanthanide. Les études réalisées par Heisbourg et Hingant *et al.* sur les solutions solides Th<sub>1-x</sub>U<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, nH<sub>2</sub>O ont néanmoins permis de mettre en évidence l'influence de la composition chimique sur la température de décomposition [24,37]. L'incorporation d'uranium (IV) au sein de la structure de l'oxalate de thorium entraîne ainsi une diminution de la température de calcination nécessaire à la formation de l'oxyde. A l'opposé, Horlait ne montre pas de modification majeure de cette température lors de l'incorporation d'éléments lanthanide (par exemple le néodyme) au sein de la structure, la décomposition semblant systématiquement s'achever aux alentours de 385 - 395°C [25]. L'obtention de systèmes oxalates polyphasés pour les teneurs les plus élevées en néodyme (0,285 ≤ x ≤ 0,84) ne semble donc pas affecter la température de formation des oxydes mixtes résultant de la conversion.

#### 1.4 OXYDE DE THORIUM ET SOLUTIONS SOLIDES ASSOCIEES

Le thorium est stable au degré d'oxydation (IV). Sous sa forme oxyde  $\text{ThO}_2$ , il adopte une structure cristallographique de type fluorine de groupe d'espace  $Fm-3m$  [47,48] (**Figure 3 a**). Cette structure permet l'incorporation de nombreux cations trivalents jusqu'à différentes teneurs selon le rayon ionique de l'élément considéré [49,50].

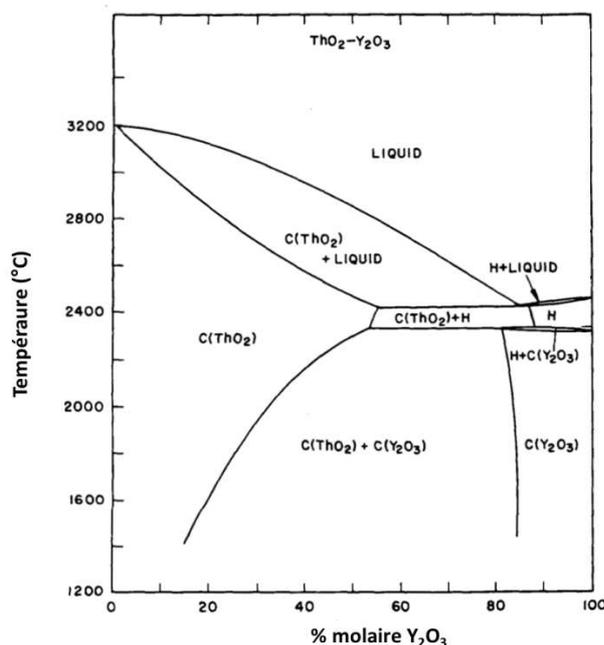
De nombreux travaux concernant les propriétés physico-chimiques des solutions solides d'oxyde de thorium dopé avec des cations trivalents, notamment des ions terres-rares, ont été reportés dans la littérature, notamment pour ce qui concerne les propriétés de photoluminescence de composés incorporant des ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  ou encore  $\text{Tb}^{3+}$  au sein de la structure de  $\text{ThO}_2$  [51–53]. Les propriétés de conduction de tels matériaux ont en outre été particulièrement examinées, du fait de leur potentielle utilisation en tant que céramique électrolyte [54,55]. En effet, l'incorporation d'un cation trivalent au sein de la structure de  $\text{ThO}_2$  conduit à la formation de lacunes d'oxygène. Ainsi, au cours de la substitution du thorium par des éléments trivalents, deux cations trivalents sont intégrés au sein de la structure cristalline de  $\text{ThO}_2$  alors qu'un atome est retiré du sous-réseau oxygène de manière à assurer la compensation de charge [47,56] (**Figure 3 b**). Ces lacunes vont alors générer la conductivité ionique du matériau.



**Figure 3.** Structures cristallographiques de  $\text{ThO}_2$  a) et  $\text{ThO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  b) [57].

Le sesquioxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a souvent été étudié au cours des 50 dernières années pour être intégré dans de nombreux oxydes de structure cubique, tels que la zircone [58-62], la cérine [60,63–66] ou encore la thoria [67–70]. Il possède une grande stabilité chimique, un haut point de fusion ( $2450^\circ\text{C}$ ) et présente une structure cubique unique jusqu'à  $2200^\circ\text{C}$ . L'yttrium apparaît d'ailleurs comme l'un des meilleurs candidats pour la fabrication d'une

céramique électrolyte destinée à être utilisée dans un milieu agressif tel que le sodium liquide. La structure de  $\text{ThO}_2$  peut en effet en accueillir une grande quantité (jusqu'à 50% molaire). Subbarao a ainsi montré la formation, à  $1400^\circ\text{C}$ , d'une solution solide de formule  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  pour une teneur en yttrium comprise entre 20 et 25 mol.% et, à  $2200^\circ\text{C}$ , pour une teneur de 50 mol.% d'yttrium [56]. Hund et Mezger rapportent quant à eux une solubilité de 22 à 30 mol.% d'yttrium à  $1200^\circ\text{C}$  [71] alors que Sibieude et Foex présentent des valeurs légèrement plus faibles (15 mol.% à  $1400^\circ\text{C}$  et 40 mol.% à  $2200^\circ\text{C}$ ) [47]. Ces différents résultats expérimentaux ont permis à Belle *et al.* de tracer le diagramme binaire  $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [72], par la suite mis à jour par Alper en 1995 [73] (**Figure 4**).

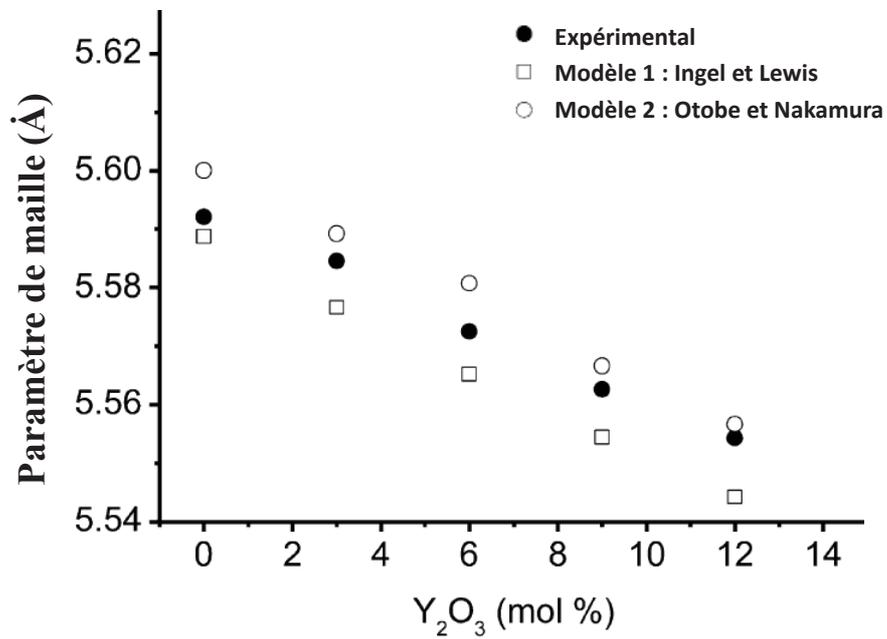


**Figure 4.** Diagramme de phases obtenu dans le système binaire  $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [72].

D'après ce diagramme, l'incorporation d'yttrium au sein de la structure de  $\text{ThO}_2$  est totale en dessous de 12 mol.% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jusqu'à  $2500$  à  $3200^\circ\text{C}$  (selon la teneur considérée). Il existe encore une solution solide monophasée pour une incorporation d'environ 50 mol.% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  à une température de  $2400^\circ\text{C}$ . Au-delà de 25 mol.% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , et à des températures inférieures à  $2400^\circ\text{C}$ , le système apparaît biphasé puisque la formation de sesquioxyde d'yttrium est observée. Il sera donc important de demeurer dans un domaine de température et de teneur où l'incorporation d'yttrium conduit à un système monophasé.

Plusieurs auteurs, comme Cosentino *et al.* ou encore Aizenshtein *et al.*, ont également étudié l'effet de la teneur en yttrium sur la nature du solide obtenu, notamment à travers l'évolution du paramètre de maille [74,75]. Il apparaît ainsi que le paramètre de maille

diminue linéairement en fonction de la teneur en yttrium (**Figure 5**) tandis qu'aucune autre phase n'a été mise en évidence, conformément à ce qui était attendu sur la base du diagramme de phases.



**Figure 5.** Variation du paramètre de maille déterminée expérimentalement pour les solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  en fonction de la teneur en yttrium incorporée au sein de la structure en comparaison aux valeurs modélisées (d'après Cosentino *et al.*) [74].

## 2. Synthèse et caractérisation de précurseurs $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$

### 2.1 PREPARATION DES PRECURSEURS PAR CO-PRECIPITATION OXALIQUE

Plusieurs échantillons de formule générale  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$  (avec  $x = 0,01 ; 0,08 ; 0,15$  et  $0,22$  et défini par le rapport molaire  $n_{\text{Y}}/(n_{\text{Th}}+n_{\text{Y}})$ ) ont été préparés en suivant le protocole décrit par Horlait *et al.* [26]. Celui-ci repose sur le mélange de deux solutions contenant les cations dans l'acide nitrique avec un excès d'acide oxalique (solution de concentration 1 M, préalablement obtenue par dissolution de cristaux de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau). Les solutions mères contenant les cations ont été préparées par dissolution de sels de nitrates de thorium ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ) et d'yttrium ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'acide nitrique 1 M, en considérant une concentration finale en cations d'environ 0,5 M (les produits chimiques utilisés lors des étapes de synthèse étaient de qualité analytique (pureté  $\geq 99\%$ ) et ont été fournis par Sigma-Aldrich). Elles ont par ailleurs été systématiquement titrées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (Annexe I)) et/ou par dosage colorimétrique afin de déterminer précisément la stœchiométrie des mélanges de cations réalisés par la suite. Le précipité formé instantanément à l'issue du mélange, de couleur blanche, est associé à la réaction suivante :



Ce dernier est alors directement séparé par centrifugation à 4500 tr/min, sans passer par une étape de mûrissement. En effet, lors de précédents travaux, Gabard a montré qu'un temps de vieillissement prolongé engendrait une croissance importante des grains [57], pouvant par la suite poser des problèmes lors des étapes de mise en forme et de frittage des poudres. Le précipité est par la suite lavé plusieurs fois avec de l'eau déionisée puis une dernière fois avec de l'éthanol avant d'être séché dans une étuve à 90°C durant une nuit.

En outre, les différentes solutions surnageantes ont été collectées puis analysées par ICP-AES afin d'estimer les rendements de précipitation du thorium et de l'yttrium [78]. Quelle que soit la composition chimique visée, la précipitation des deux cations apparaît quantitative, puisque des rendements supérieurs à 99,8 % sont obtenus pour chacun d'eux (**Tableau 3**). Néanmoins, la concentration en yttrium au sein du surnageant apparaît systématiquement supérieure à celle du thorium, probablement du fait d'une différence entre les vitesses de précipitation des deux cations.

## Chapitre I : Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

**Tableau 3.** Rendements de précipitation du thorium et de l'yttrium déterminés par ICP-AES en fonction des teneurs en yttrium visées ( $x = n_Y/(n_{Th}+n_Y)$ ).

	$x = 0,01$		$x = 0,08$		$x = 0,15$		$x = 0,22$	
	Th	Y	Th	Y	Th	Y	Th	Y
<b>Quantité introduite (mol)</b>	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-3}$
<b>Concentration obtenue (mol)</b>	$4,3 \times 10^{-8}$	< L.D.	$4,4 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-8}$	$4,9 \times 10^{-6}$
<b>Rendement de précipitation (%)</b>	99,99	> 99,99	99,99	99,98	99,99	99,92	99,99	99,82

*L.D. : Limite de détection*

*Incertitude sur les rendements de précipitation :  $\pm 0,05$*

De plus, la composition chimique des précipités a été analysée après dissolution totale d'une aliquote de poudre afin de confirmer les rendements de précipitation. Pour ce faire, quelques dizaines de milligrammes de solide ont été dissous dans un mélange constitué d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés (eau régale), puis dilués (facteur de dilution  $F = 500$ ) avant de procéder à la détermination des concentrations par ICP-AES. Les valeurs obtenues (**Tableau 4**) sont en accord avec les résultats attendus. Elles confirment la précipitation quantitative des cations quelle que soit la teneur en yttrium souhaitée même si l'incertitude pour la teneur à 1 mol.% en yttrium apparait très élevée. Celle-ci peut être expliquée par la présence en très faible quantité d'yttrium par rapport au thorium et par un facteur élevé de dilution (500) conduisant à une valeur de concentration en yttrium proche de la limite de détection.

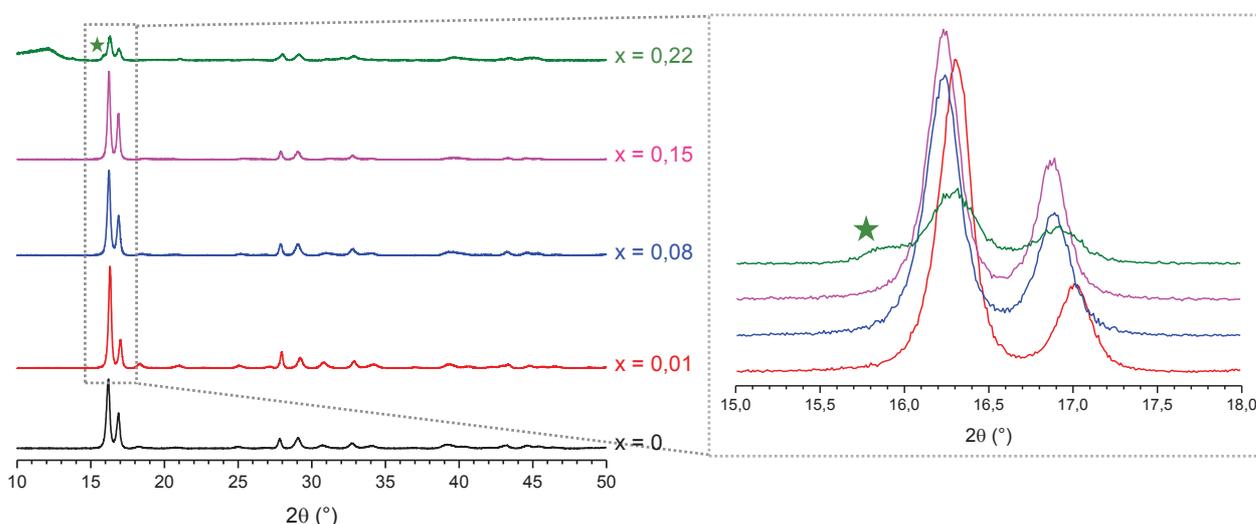
**Tableau 4.** Détermination de la composition chimique des échantillons par analyse ICP-AES à la suite de la dissolution totale des échantillons (les données présentées sont une moyenne de 3 analyses).

	$x = 0,01$		$x = 0,08$		$x = 0,15$		$x = 0,22$	
	Th	Y	Th	Y	Th	Y	Th	Y
<b>Initial (mol)</b>	$2,48 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-7}$	$3,04 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$3,62 \times 10^{-5}$	$9,8 \times 10^{-6}$
$x_{\text{calculé}}$	0,01		0,08		0,15		0,22	
$x_{\text{expérimental}}$	$0,01 \pm 0,01$		$0,08 \pm 0,005$		$0,15 \pm 0,005$		$0,21 \pm 0,01$	

## 2.2 CARACTERISATIONS DES PRECURSEURS OXALATE

### 2.2.1 Diffraction des rayons X par la poudre

Des études de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) (Annexe I) par la poudre ont été réalisées sur l'ensemble des composés synthétisés de manière à vérifier leur structure cristalline et ainsi confirmer la préparation des composés souhaités. Les diffractogrammes RX des oxalates préparés pour les quatre teneurs en yttrium étudiées ( $x = 0,01$  ;  $0,08$  ;  $0,15$  et  $0,22$ ) ainsi que l'oxalate de thorium ( $x = 0$ ) synthétisé à des fins de comparaison sont présentés sur la **Figure 6**.



**Figure 6.** Diffractogrammes RX des oxalates  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$  et comparaison avec  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Zoom détaillé sur le domaine angulaire  $15 - 18^\circ$  ( $2\theta$ ). L'étoile indique la présence d'une phase additionnelle pour  $x = 0,22$ .

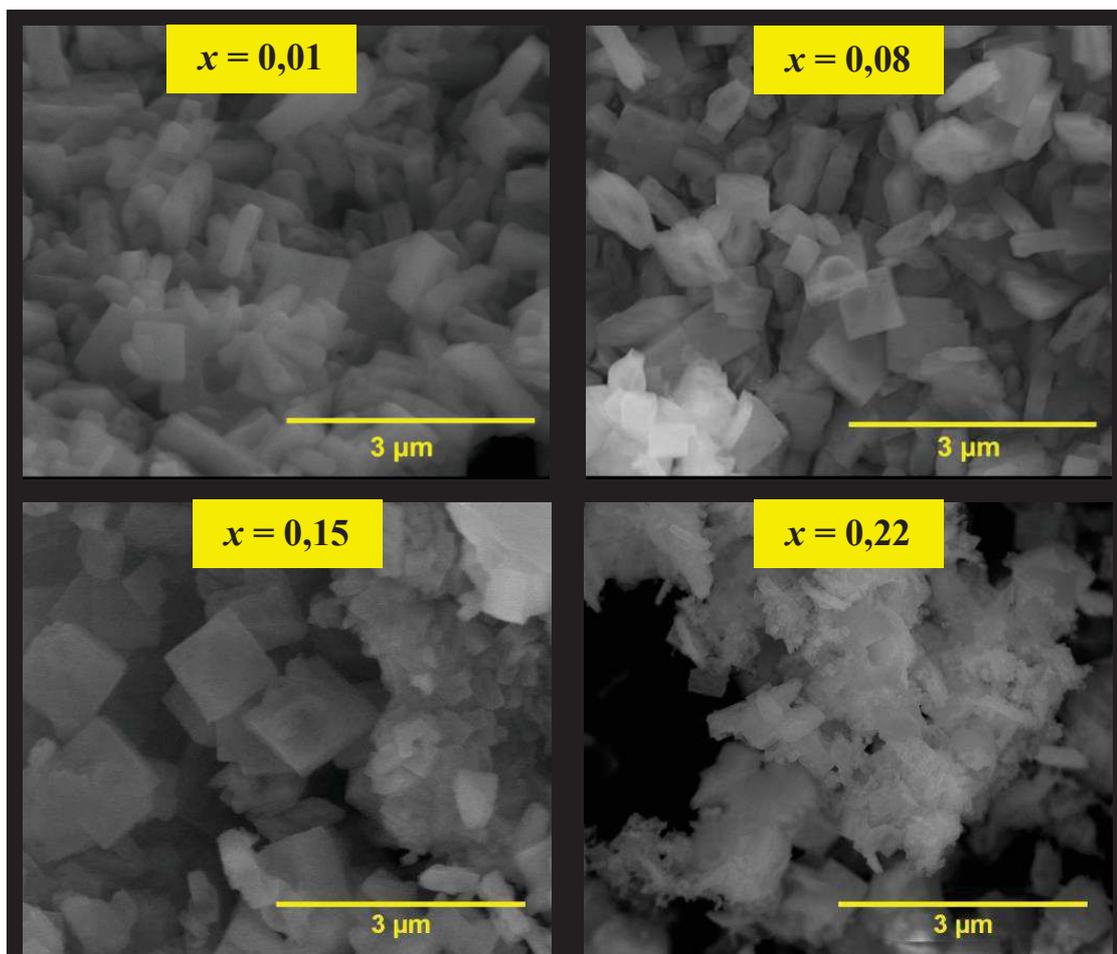
Pour des teneurs en yttrium inférieures ou égales à  $x = 0,15$ , les diffractogrammes RX enregistrés correspondent à celui de l'oxalate de thorium (IV) dihydraté (monoclinique, groupe d'espace  $C2/c$ ) précédemment reporté dans la littérature [19]. L'observation systématique et progressive d'un décalage des pics de diffraction vers les petits angles (comme le montre le zoom présenté sur le domaine angulaire  $15 - 18^\circ$  ( $2\theta$ ) : **Figure 6**) confirme l'incorporation directe de l'yttrium au sein de la structure de l'oxalate de thorium. De plus, les diffractogrammes obtenus ne mettent pas en évidence la formation de  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3, n\text{H}_2\text{O}$ , rapportée par Balakrishnan *et al.* [79]. L'yttrium (III) se substitue donc au thorium (IV) au sein du réseau sur le même site cristallographique, conduisant ainsi à la formation de solutions solides de formulation générale  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Comme

cela a été décrit précédemment dans la littérature [26] et évoqué plus tôt dans le manuscrit, la différence de charge entre le thorium (IV) et l'yttrium (III) est probablement compensée par la protonation de molécules d'eau présentes entre les feuillets formés par les groupements oxalates et les cations.

A l'inverse, l'échantillon préparé pour  $x = 0,22$  présente un léger épaulement pour une position angulaire de  $16^\circ$  ( $2\theta$ ), lequel pourrait être attribué à la formation d'une phase supplémentaire de structure hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) précédemment reportée par Arab-Chapelet *et al.* pour des oxalates mixtes An(IV)/Ln(IV) ou An(IV)/An(III) de formulation générale  $(N_2H_5, H_3O)_{2+x}An^{IV}_{2-x}M^{III}_x(C_2O_4)_5 \cdot 4H_2O$  [27,80]. Ainsi, la formation d'un échantillon polyphasé peut être associée à l'existence d'une limite d'incorporation de l'yttrium (III) au sein de la structure de l'oxalate de thorium (qui serait comprise entre  $x = 0,15$  et  $x = 0,22$ ). Ce résultat est en accord avec les observations de Horlait *et al.* indiquant l'existence de systèmes  $(H_3O^+)_xTh_{1-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  polyphasés pour  $x \geq 0,21$  quel que soit l'élément lanthanide étudié [26]. L'existence de cette limite d'incorporation et par conséquent la formation de précurseurs polyphasés, est alors susceptible de conduire à une distribution hétérogène de l'yttrium à l'issue de l'étape de conversion thermique de l'oxalate en oxyde.

### 2.2.2 Caractérisation morphologique des précurseur oxalate

Les échantillons ont, par la suite, été caractérisés par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) (Annexe I) dans le but d'évaluer l'effet de l'incorporation de l'yttrium sur la morphologie des précipités. La **Figure 7** ne met pas en évidence de modification majeure en fonction de la teneur considérée en élément dopant. La poudre est ainsi composée d'agrégats de plaquettes carrées de taille comprise entre 1 et 2  $\mu m$ . Cette morphologie correspond à celle généralement reportée dans la littérature pour les oxalates de thorium [16,36,81] et d'uranium [82], et décrite comme un agrégat de forme carrée. L'incorporation de l'yttrium dans la structure de l'oxalate ne semble donc pas modifier significativement la morphologie des poudres puisque la taille des plaquettes et le niveau d'agrégation apparaissent inchangés pour tous les échantillons préparés.



**Figure 7.** Micrographies obtenues par MEBE pour les oxalates de formule escomptée  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Cependant, pour  $x = 0,22$ , des agglomérats présentant une morphologie distincte apparaissent en très faible quantité à la surface des plaquettes. Ces agglomérats cristallisent sous la forme de bâtonnets caractéristiques des oxalates de structure hexagonale [83]. Cette observation confirme donc que la phase monoclinique (plaquettes carrées) demeure majoritaire par rapport à la phase hexagonale (bâtonnets), en accord avec la présence du léger épaulement observé par DRX à une position angulaire de  $16^\circ$  ( $2\theta$ ).

### 2.2.3 Détermination de la surface spécifique

En complément des micrographies réalisées par MEBE, les surfaces spécifiques des échantillons ont été systématiquement mesurées par adsorption/désorption d'azote à 77K (méthode BET) (Annexe I). Les résultats obtenus pour les précurseurs oxalate ne montrent pas de forte variation entre les valeurs de surfaces spécifiques et les teneurs en yttrium. Les valeurs, reportées dans le **Tableau 5** sont systématiquement comprises entre 6 et  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces mesures apparaissent ainsi cohérentes avec les observations par MEBE qui n'ont pas mis

en évidence de modification importante de la morphologie. De plus pour  $x = 0,22$ , malgré l'apparition d'une phase hexagonale, la surface spécifique ne semble pas être significativement différente.

**Tableau 5.** Surface spécifique des oxalates de formule escomptée  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Composé	$x = 0,01$	$x = 0,08$	$x = 0,15$	$x = 0,22$
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$10 \pm 1$	$8 \pm 1$	$6 \pm 1$	$7 \pm 1$

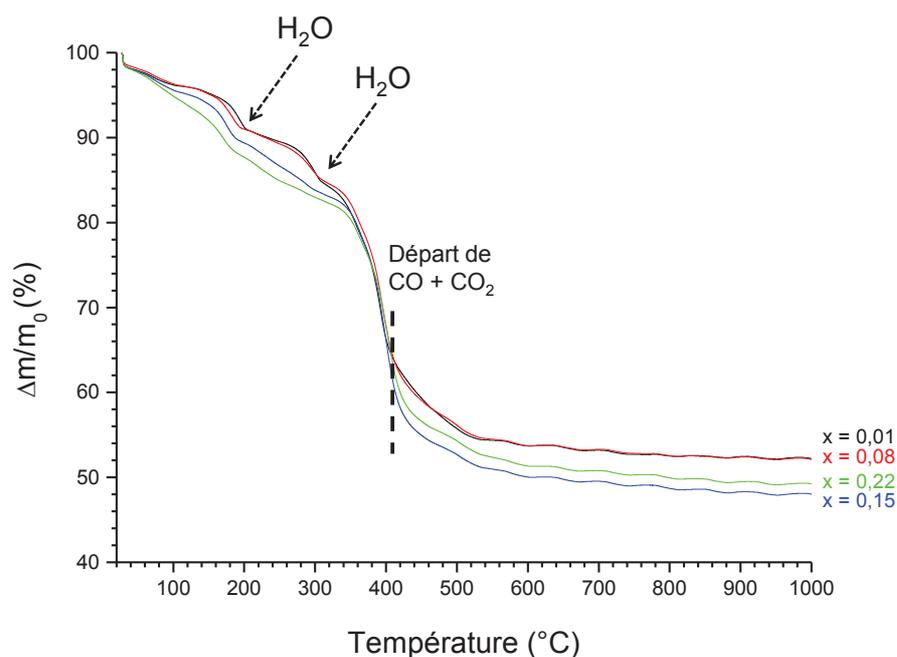
### 3. Conversion des précurseurs et caractérisations des oxydes mixtes

Les différents précurseurs oxalate ont par la suite été convertis en oxydes au moyen d'un traitement thermique. Des méthodes de caractérisation physico-chimiques, à la fois *ex* et *in situ* ont permis une identification des intermédiaires réactionnels et une meilleure compréhension des différentes étapes associées à cette conversion thermique. Les oxydes préparés à haute température ont par la suite été caractérisés par DRX sur poudre puis par microscopie électronique à balayage.

#### 3.1 COMPORTEMENT DES PRECURSEURS EN TEMPERATURE

##### 3.1.1 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

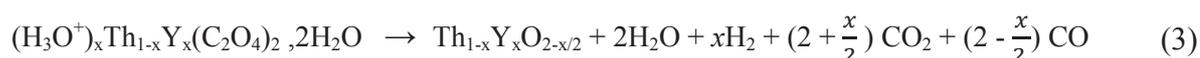
Le suivi par ATG (Annexe I) de la conversion de l'ensemble des précurseurs oxalate  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  préparés est présenté sur la **Figure 8**. D'une manière générale, deux étapes de déshydratation suivies de deux étapes de décomposition ont été mises en évidence durant la conversion de l'oxalate en oxyde quelle que soit la teneur en yttrium considérée. La première, observée entre 150 et 300°C, est associée à la déshydratation du précurseur oxalate, la perte de masse d'environ 9 % étant en accord avec la perte de deux molécules d'eau. La perte de la première molécule d'eau, correspondant au passage de l'oxalate dihydraté en oxalate monohydraté, est ainsi mise en évidence à partir de 150°C tandis que la perte de la seconde (formation de l'oxalate anhydre) intervient aux alentours de 300°C. Par ailleurs, il semblerait que les étapes de déshydratation soient de moins en moins prononcées lors de l'ajout d'yttrium. Cela pourrait être synonyme d'une déstabilisation des formes dihydrate et monohydrate lorsque le cation trivalent est ajouté. Pour  $x = 0,22$ , l'existence d'une seconde phase pourrait engendrer un taux d'hydratation légèrement différent et donc un processus de déshydratation plus complexe expliquant la présence d'une perte de masse plus progressive enregistrée entre 100 et 300°C. En revanche, les très faibles différences visibles lorsque les échantillons sont totalement déshydratés indiquent que les dernières étapes de décomposition dépendent peu de la composition du solide.



**Figure 8.** Thermogrammes obtenus lors de la conversion thermique des oxalates  $(\text{H}_3\text{O}^+)_x\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en oxydes.

A plus haute température (à partir de 350-400°C), une perte de masse supplémentaire d'environ 35% est observée. Elle correspond au départ des molécules gazeuses CO et CO<sub>2</sub> associées à la décomposition des groupements oxalate C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La formation de Th<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> est alors réalisée aux alentours de 400°C avec une quantité importante d'espèces carbonés relâchées jusqu'à 600°C. Ces différentes étapes sont en bon accord avec les mécanismes décrits dans la littérature sur la décomposition de l'oxalate de thorium et rapportés en début de chapitre [25,35,41,46].

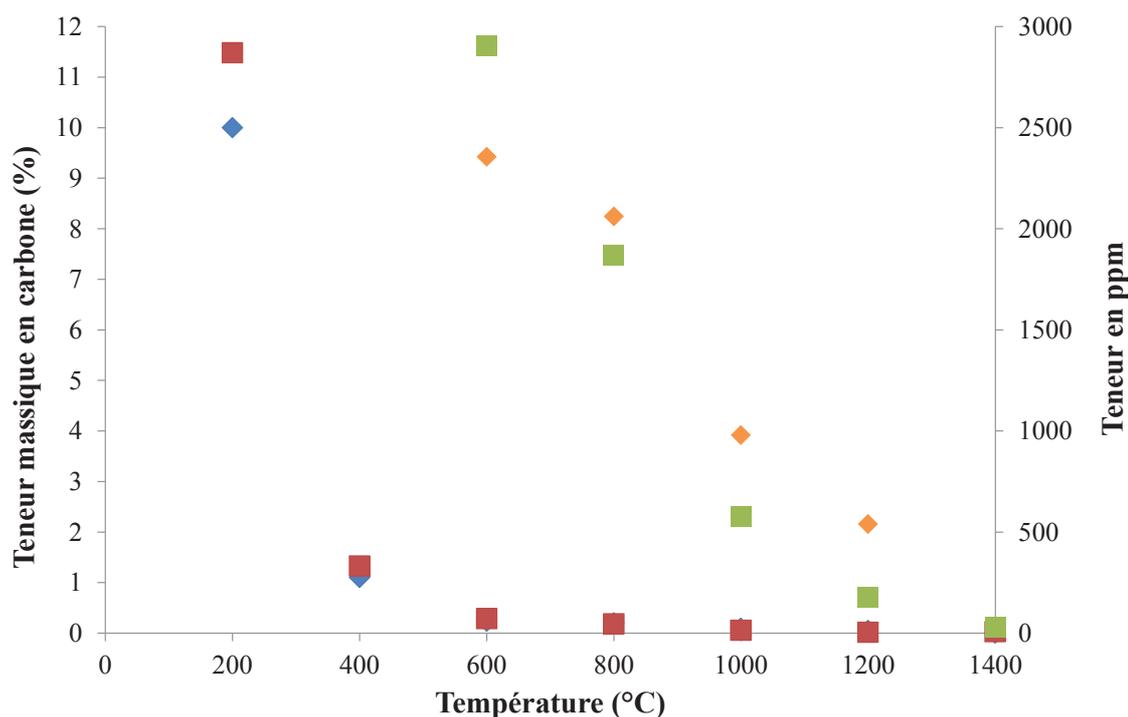
Au-delà de 600°C, aucune perte de masse supplémentaire n'est observée ce qui permet de situer la température de conversion totale des oxalates en oxydes aux alentours de 500 à 600°C. Il est donc possible, d'après les résultats obtenus par ATG, de proposer une équation régissant la transformation de l'oxalate en oxyde selon :



### 3.1.2 Analyse de la teneur en carbone résiduel

Afin de compléter les résultats obtenus par ATG, le suivi de la teneur en carbone résiduel au sein des échantillons a été effectué à l'aide d'un analyseur LECO CS230, par

combustion complète des échantillons suivie d'une mesure par spectrométrie de masse du dioxyde de carbone émis (Annexe I). Malgré le peu d'études menées sur l'effet de traces de carbone sur les propriétés physico-chimique des dioxydes d'actinides, celles-ci semblent en effet fréquemment liées à une dégradation de la densité des échantillons obtenus lors de l'étape de frittage [17,82,84]. Dans ce but, plusieurs échantillons d'oxalates de composition  $x = 0,8$  et  $x = 0,15$ , préalablement calcinés sous air pendant 1 heure entre 200°C et 1400°C, ont été analysés (**Figure 9**).



**Figure 9.** Variation de la teneur en carbone en fonction de la température de conversion pour  $x = 0,08$  :  $\diamond$  et  $x = 0,15$  :  $\square$ . Les valeurs de l'unité principale (teneur massique en carbone (%)) sont en rouge et en bleu alors que celles de l'unité secondaire (teneur en ppm) sont en vert et en orange.

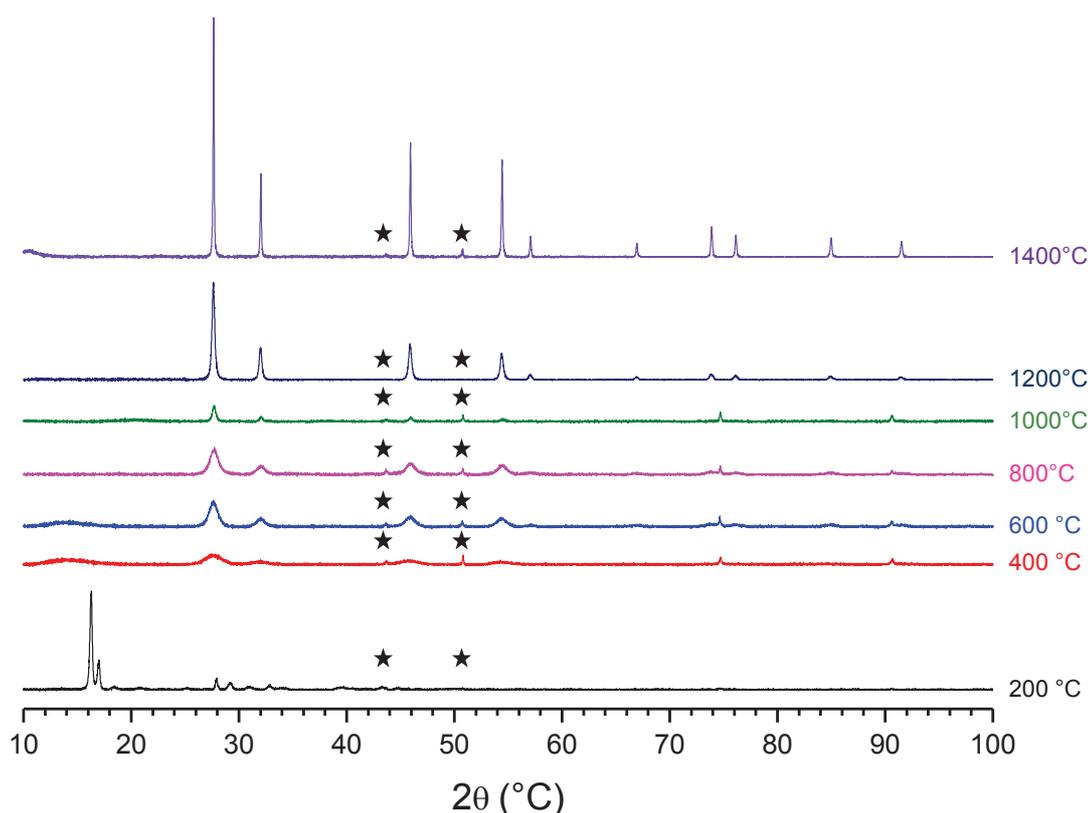
Cette étude montre que les deux échantillons étudiés suivent la même tendance. Par ailleurs, les résultats obtenus apparaissent en bon accord avec ceux rapportés par Martinez et al. [82] lors de la décomposition de  $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Ainsi, une forte diminution est observée entre 200 et 400°C, ce qui correspond au départ des molécules de CO et de CO<sub>2</sub> associées à l'étape de décomposition des groupements oxalate. Une perte supplémentaire d'environ 10 000 ppm est ensuite observée entre 400 et 600°C, et peut être attribuée à l'élimination de potentiels intermédiaires carbonates ou oxocarbonates, comme l'a montré Horlait au cours de son travail de doctorat [25]. En outre, ces résultats confirment ceux

obtenus par ATG qui semblent démontrer la conversion totale des oxalates en oxydes aux alentours de 600°C.

Au-delà de 600°C, la teneur diminue lentement et de façon régulière. Le carbone résiduel peut alors être présent sous forme amorphe et/ou pourrait être inséré au sein de la maille cristalline. Cette hypothèse est également confirmée par comparaison des volumes de maille déterminés pour les oxydes légèrement supérieurs à ceux obtenus par des voies de synthèse exemptes de carbone (voir dans la suite de ce chapitre, § 3.1.3). L'élimination totale du carbone résiduel dépend alors fortement de la température de calcination et ne semble donc réalisable qu'à très haute température ( $\approx 30$  ppm à 1400°C).

### 3.1.3 Diffraction des RX

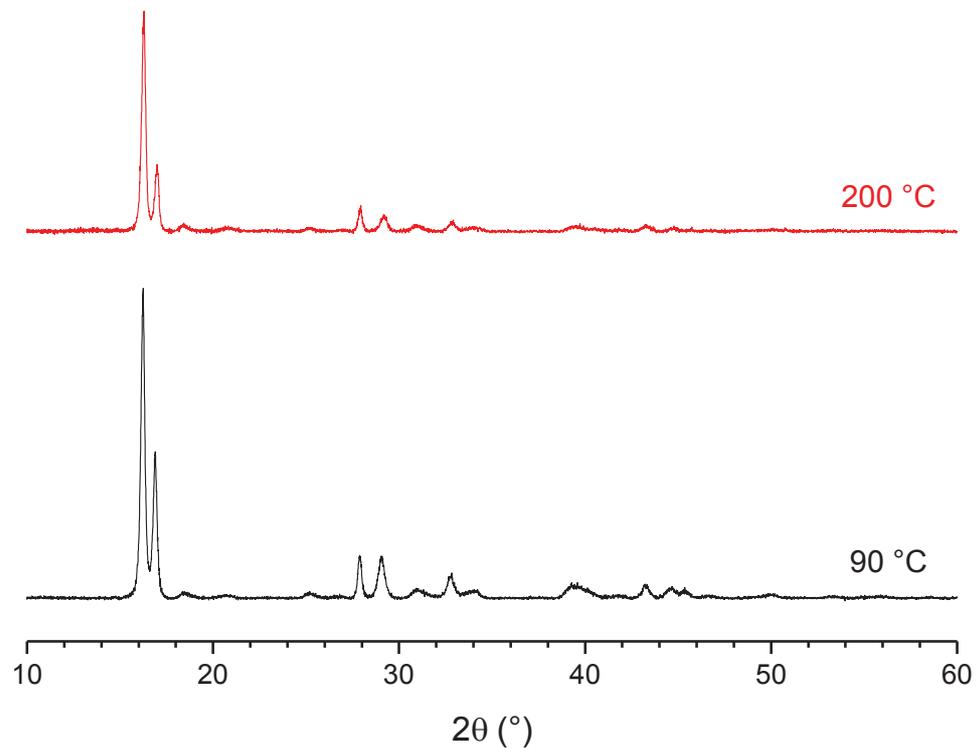
Parallèlement aux analyses d'ATG, la conversion des précurseurs en oxyde a également été suivie par analyses DRX pour lesquelles des affinements Rietveld ont systématiquement été réalisés. Les résultats obtenus en fonction de la température pour l'échantillon de composition  $x = 0,08$  sont présentés sur la **Figure 10**, les autres teneurs étudiées conduisant à des résultats similaires, y compris pour  $x = 0,22$  où plus aucune phase secondaire n'est détectée à partir de 200°C. Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons calcinés à différentes températures (200°C à 1400°C) par pas de 200°C. Cette large gamme de températures a permis de mettre en évidence les différentes étapes de décomposition de l'oxalate puis de cristallisation de l'oxyde et enfin de les comparer avec ceux obtenus par Gabard [57].



**Figure 10.** Diffractogrammes RX obtenus après calcination du précurseur de composition  $x = 0,08$  à différentes températures comprises entre 200°C et 1400°C. Les raies correspondantes au support sont illustrées par ★.

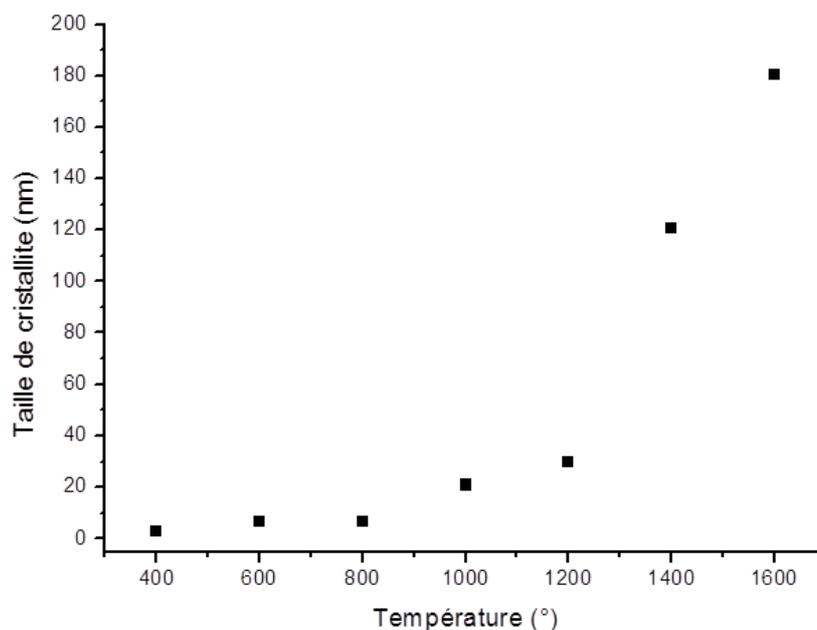
Le diffractogramme RX enregistré à 200°C, bien que peu différent de celui enregistré à 90°C (**Figure 11**), semble davantage correspondre à la structure de l'oxalate monohydraté mise en évidence par Dash *et al.* [32]. L'apparition de pics de très faibles intensités notamment aux alentours de 18 à 22° ( $2\theta$ ) confirme cette tendance. Cette observation apparait donc en bon accord avec les observations réalisées par ATG démontrant que la première étape de déshydratation se situait aux alentours de 150°C pour conduire dans un premier temps au composé monohydraté  $(\text{Th}, \text{Y})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  puis à la forme anhydre  $(\text{Th}, \text{Y})(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [85].

A partir de 400°C, les pics caractéristiques de la structure de type fluorine ( $Fm-3m$ ) sont observés [86], même si leur largeur importante indique une cristallisation imparfaite des échantillons et/ou la présence d'un ensemble de phases de compositions proches. Cette modification cristallographique est ainsi directement corrélée à la décomposition des groupements oxalate, largement reportée dans la littérature pour des systèmes similaires à base de thorium comme les oxalates mixtes Th-U(IV) [81] ou Th-Ce(IV) [87].



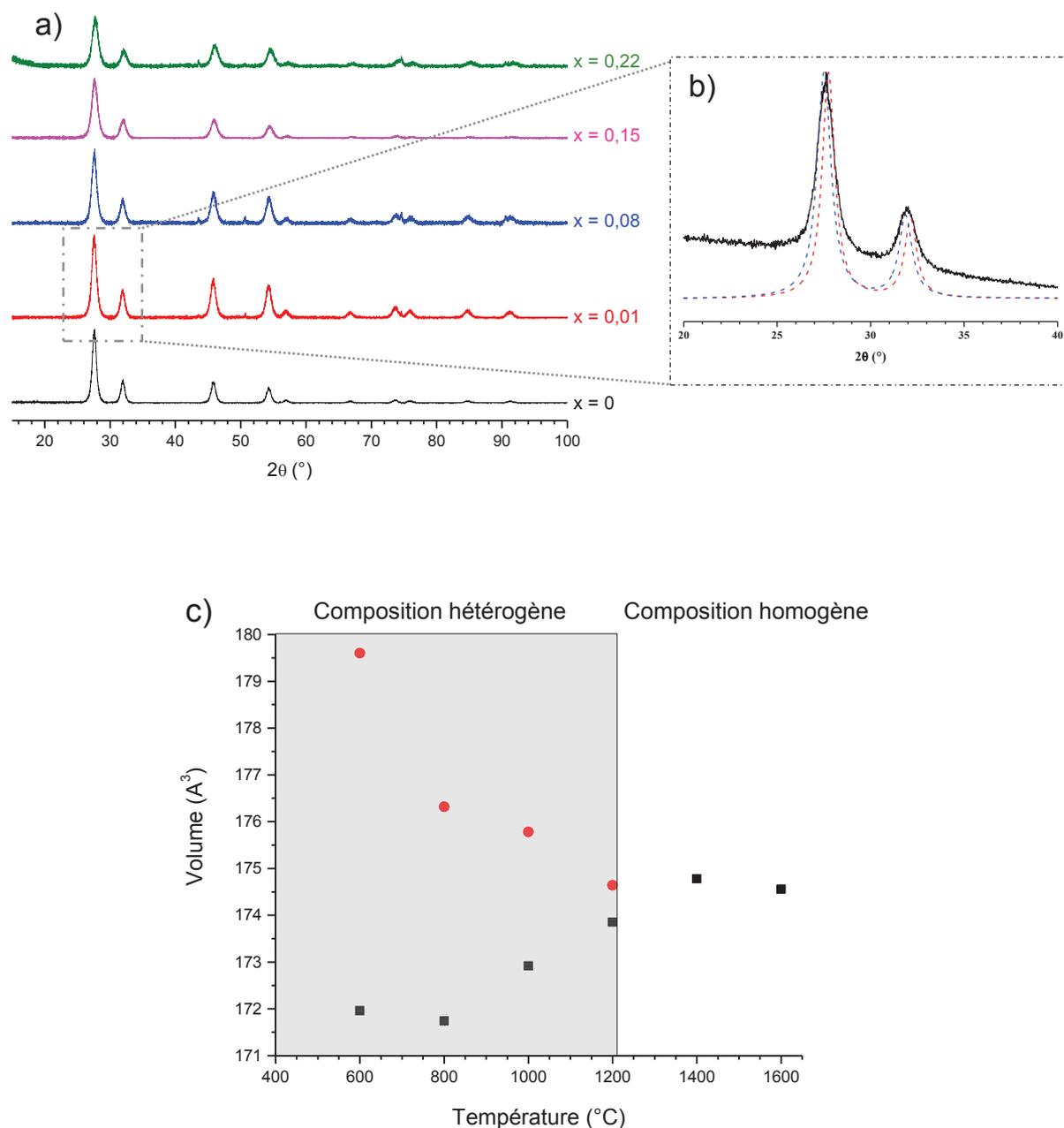
**Figure 11.** Comparaison des diffractogrammes RX obtenus pour le précurseur de composition  $x = 0,08$  initial (90°C) et celui calciné à 200°C.

L'augmentation de la température au-delà de 400°C conduit à la diminution progressive de la largeur de raie à mi-hauteur des pics, liée à l'augmentation de la taille des cristallites (domaines cohérents d'un point de vue cristallographique) (**Figure 12**). Une nouvelle fois, ces résultats apparaissent en bon accord avec ceux reportés par Claparède *et al.* [87]. En effet, ces auteurs ont montré une croissance limitée de la taille des cristallites mais une élimination des défauts cristallins pour des températures inférieures à 900°C tandis que pour de plus hautes températures, la forte augmentation de la taille des cristallites est régie des processus de diffusion de matière [87].



**Figure 12.** Variation de la taille des cristallites en fonction de la température de conversion obtenue lors du traitement thermique du précurseur de composition  $x = 0,08$ .

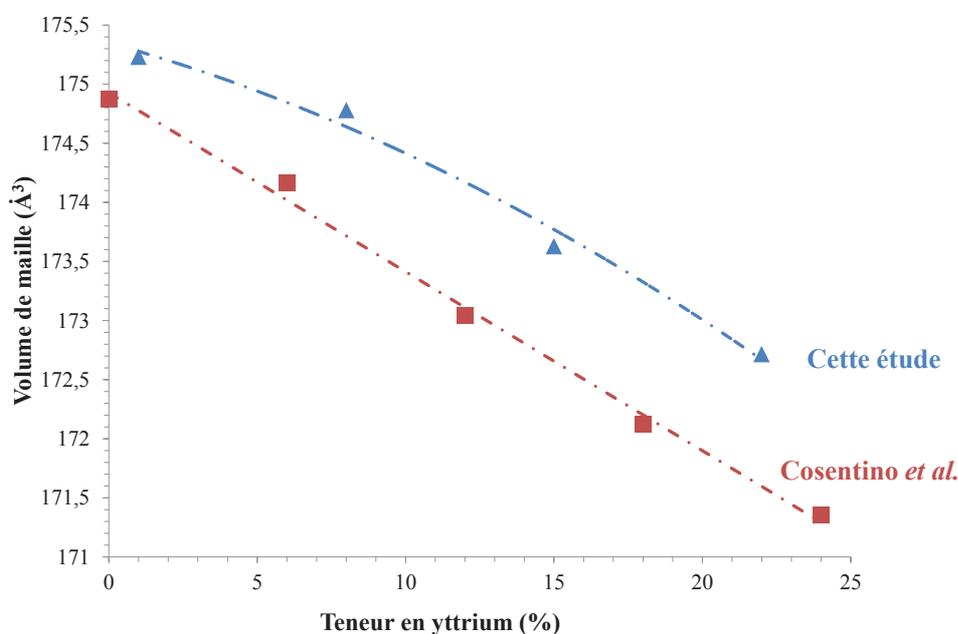
De plus, l'affinement de l'ensemble des diffractogrammes collectés à 600°C et au-delà (**Figure 13 a**) a été effectué en utilisant la méthode de Rietveld (**Figure 13 b**). Il a permis de démontrer l'existence d'un léger gradient de compositions avec à titre d'exemple ci-dessous, l'existence de deux compositions très proches au sein d'un même échantillon (**Tableau 6**). En effet, au moins deux contributions ont été nécessaires afin d'aboutir à un ajustement satisfaisant des pics de diffraction. Ainsi, les pics décalés vers les grands angles correspondent à une phase appauvrie en yttrium (par rapport à la seconde) en accord avec les valeurs respectives des rayons ioniques de l'yttrium (III) (1,02 Å) et du thorium (IV) (1,05Å) pour une coordinence de 8 [49]. Cette hétérogénéité de composition en yttrium existe sans doute au sein des précurseurs oxalate initiaux et résulte très probablement d'une différence de cinétique de précipitation entre le thorium et l'yttrium.



**Figure 13.** a) Diffractogrammes RX des quatre solides de formulation  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  et de  $\text{ThO}_2$  (référence). b) Affinement Rietveld obtenu pour  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  après traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$ . La ligne noire correspond aux données expérimentales alors que les lignes bleue et rouge correspondent aux deux contributions issues de l'affinement. c) Variation du volume de la maille en fonction de la température pour le solide de composition  $x = 0,08$ .

Dans le but d'étudier cette hétérogénéité de manière détaillée, de nouvelles caractérisations par DRX ainsi que des affinements Rietveld ont été réalisés sur des poudres calcinées jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$  (**Figure 13 c**). Ainsi, les résultats d'affinement Rietveld démontrent la coexistence de deux compositions légèrement différentes jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ . Néanmoins, les valeurs des volumes de maille convergent progressivement avec l'augmentation de la

température, indiquant ainsi une homogénéisation du système sous l'effet de l'interdiffusion cationique. Cette légère variation de composition au sein de la poudre d'oxyde pourrait ainsi légèrement retarder l'étape de frittage. Néanmoins, pour les plus hautes températures étudiées (1400°C – 1600°C), une seule phase de type fluorine est finalement identifiée. Les paramètres de maille résultant de l'affinement des solides traités à 1400°C montrent une diminution du volume de maille en fonction de la teneur en yttrium ce qui apparaît en bon accord avec le remplacement du thorium (IV) par l'yttrium (III) au sein de la structure cristalline (**Figure 14** et **Tableau 6**) et donc avec la formation d'une solution solide homogène même si la variation du volume de la maille ne décroît pas de façon strictement linéaire en fonction de la teneur en yttrium. En effet, dans le cas d'une solution solide idéale, le paramètre de maille  $a$  devrait suivre une variation strictement linéaire en fonction de  $x$  selon la loi de Vegard [88,89]. Néanmoins, Horlait *et al.* ont montré que cette variation pouvait suivre une loi polynomiale de second ordre en raison d'effets compensatoires liés à l'incorporation de cations trivalents au sein de la structure. Ils expliquent ainsi que l'augmentation de la teneur d'élément trivalent au sein de la structure va induire une diminution des distances de liaison  $M^{IV}-O$  et  $Ln^{III}-O$  via l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène qui diminue les répulsions O–O [26]. Un comportement similaire a également été montré par Keller *et al.* sur des systèmes thorium-lanthanide [50].



**Figure 14.** Variation du volume de maille des solutions solides  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}, nH_2O$  calcinées à 1400°C en fonction de la teneur en yttrium et en comparaison avec les travaux de Cosentino *et al.* [74].

Il est important de signaler que le comportement observé est faiblement différent de celui décrit par Cosentino *et al.*, correspondant à une variation strictement linéaire du paramètre de maille en fonction de la teneur en yttrium [74]. De plus, les volumes de maille déterminés dans notre étude apparaissent également systématiquement légèrement supérieurs à ceux reportés par Cosentino *et al.* [74]. Cet écart peut être directement corrélé à la méthode de préparation des échantillons. En effet, lors de la conversion des précurseurs oxalate, une quantité faible mais significative de carbone résiduel a été mise en évidence au sein des composés (typiquement < 0,1 mass.%). Même si la localisation de ces atomes de carbone au sein de la structure des oxydes demeure encore débattue, elle reste néanmoins systématiquement associée à un léger gonflement de la maille cristalline des oxydes [82]. D'autre part, même s'ils ne distinguent pas de raies de diffraction de  $Y_2O_3$  sur les diagrammes RX, Cosentino *et al.* supposent que l'incorporation de l'yttrium au sein de la matrice de  $ThO_2$  n'est pas totale impliquant ainsi des valeurs de dopage légèrement inférieures à celle reportées pour cette étude [74].

**Tableau 6.** Paramètres de maille de  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  obtenus à l'issue de la conversion des précurseurs oxalate à 600°C (deux phases) et à 1400°C.

$x$	0,01	0,08	0,15	0,22
<b>T<sub>conversion</sub> = 600°C</b>				
$a_1$ (Å)	5,5816(4)	5,5663(5)	5,5082(5)	5,5543(6)
$a_2$ (Å)	5,6145(3)	5,6046(4)	5,5761(3)	5,5964(6)
<b>T<sub>conversion</sub> = 1400°C</b>				
$a$ (Å)	5,5959(1)	5,5911(1)	5,5788(1)	5,5690(1)
$d_{calc.}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	9,95	9,58	9,24	8,88

En s'appuyant sur l'homogénéité des composés et la détermination des paramètres de maille obtenus à 1400°C, les valeurs de densité des solides ont été calculées (équation (4)). Elles seront par la suite utilisées comme référence pour la détermination des valeurs de densité relative des échantillons frittés (**Tableau 6**).

$$d_{th} = \frac{M \times Z}{V \times Na} \quad (4)$$

Où M correspond à la masse molaire, Z au nombre de motifs par maille, V au volume de la maille et Na à la constante d'Avogadro.

Les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre au cours de la conversion thermique des précurseurs oxalate en oxydes ont démontré la formation d'oxydes aux alentours de 400°C. Néanmoins, l'utilisation de températures de conversion élevées reste nécessaire afin d'assurer une élimination optimale des résidus carbonés. Pour la suite de ce travail, un compromis a donc dû être trouvé pour permettre l'élimination d'une forte quantité de carbone tout en conservant une bonne réactivité de la poudre. En effet, ce dernier paramètre a été étudié en fonction de la température par Gabard sur des composés similaires à ceux reportés pour cette étude [85]. La décomposition des groupements oxalate a été corrélée à une augmentation de la surface spécifique jusqu'à atteindre une valeur maximale à 500°C tandis qu'une diminution drastique est observée à 1000°C (e.g. pour  $x = 0,01$  :  $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 1000°C contre  $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  à 500°C). De ce fait, une calcination à 600°C durant 4 heures sous air a donc systématiquement été utilisée pour la conversion des précurseurs oxalate.

### 3.2 CARACTERISATION DE LA PHASE OXYDE

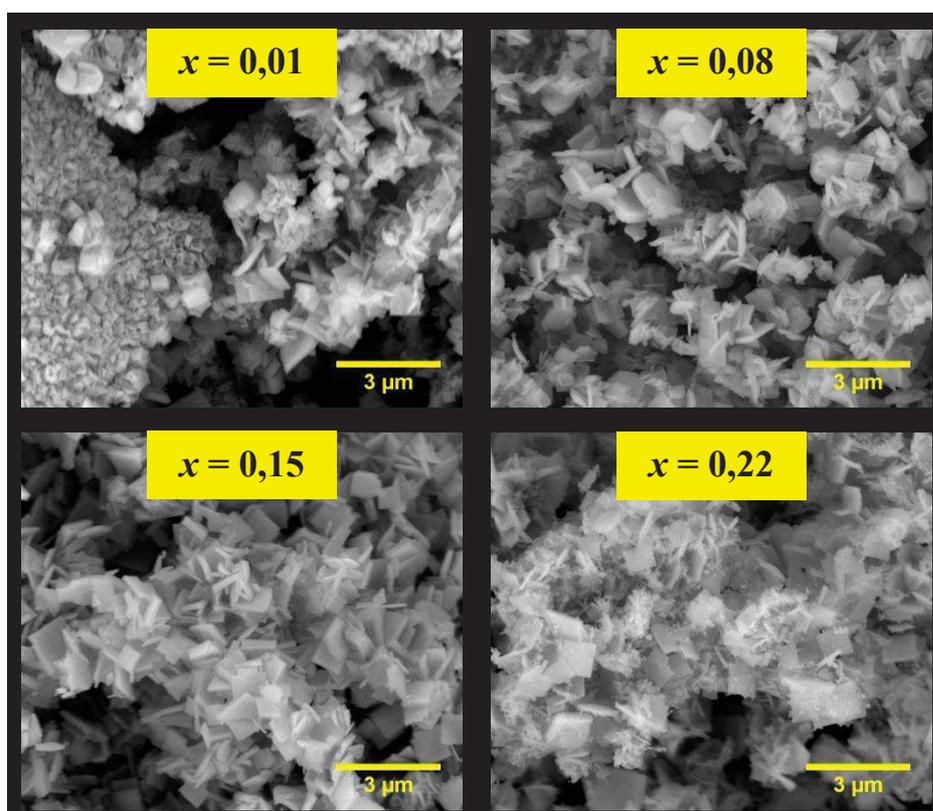
Quelle que soit la teneur en yttrium étudiée, tous les échantillons ont donc été calcinés à 600°C pendant 4 heures sous air. Les oxydes ainsi obtenus ont été caractérisés par DRX et par MEBE. De plus, leur surface spécifique a été déterminée afin d'évaluer tous les paramètres pouvant présenter ultérieurement un impact sur le frittage des poudres.

#### 3.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Les caractéristiques structurales des poudres d'oxydes obtenues après calcination ont été analysées par DRX. Comme cela a déjà été montré pour les diffractogrammes à plus hautes températures, les diffractogrammes des oxydes de formule générale  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  présentent des pics caractéristiques de la structure de type fluorine (**Figure 13 a**). Cependant, l'importante largeur à mi-hauteur des pics de diffraction peut être associée au caractère nanométrique des échantillons et à une distribution hétérogène de l'yttrium au sein de la structure de  $\text{ThO}_2$ .

#### 3.2.2 Caractérisation microstructurale par MEBE

D'une façon générale, la morphologie caractéristique des précurseurs oxalate est conservée lors de leur transformation en oxyde (**Figure 15**). La conversion apparaît donc pseudomorphe même si la taille des agglomérats carrés apparaît inférieure à celle observée pour les oxalates (de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  pour les oxydes contre 1 à 2  $\mu\text{m}$  pour les oxalates).



**Figure 15.** Micrographies MEB obtenues pour les échantillons pulvérulents d'oxydes  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  préparés après traitement thermique des précurseurs à  $600^\circ\text{C}$  pendant 4h.

Ce comportement apparaît ainsi caractéristique de la transition oxalate / oxyde puisqu'une conservation de la morphologie a déjà été mentionnée pour de nombreux systèmes [24,26,87]. Par ailleurs, aucune différence significative de morphologie n'a été constatée avec la variation de la teneur en yttrium au sein des solides.

### 3.2.3 Surface spécifique

Enfin, des mesures de surface spécifique par BET ont été réalisées sur l'ensemble des composés préparés. Les résultats obtenus mettent en évidence un effet de la composition chimique des matériaux sur la surface spécifique des oxydes préparés (**Tableau 7**). En effet, si l'écart semble peu significatif entre les différents précurseurs oxalate (comme mentionné dans le *paragraphe 2.2.3*), la surface spécifique mesurée pour  $x = 0,01$  apparaît toujours supérieure à celles relevées pour les plus fortes teneurs ( $x \geq 0,08$ ) alors que la morphologie des oxydes paraît inchangée.

**Tableau 7.** Surface spécifique des oxydes de formule  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  calcinés à 600°C pendant 4h.

	$x = 0,01$	$x = 0,08$	$x = 0,15$	$x = 0,22$
Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$30 \pm 1$	$10 \pm 1$	$6 \pm 1$	$7 \pm 1$

Ce comportement apparaît en bon accord avec les travaux de Gabard qui a relevé une surface spécifique significativement supérieure pour  $x = 0,01$  ( $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) par rapport à  $x = 0,08$  ( $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à  $T = 500^\circ\text{C}$  [85]. L'augmentation de la surface spécifique pourrait être associée au dégagement des espèces carbonées lors de la calcination. Celui-ci semble donc être d'autant plus aisé que la teneur en yttrium est élevée. Ces observations peuvent aussi être connectées aux liens entre les cristallites constituant les grains qui pourraient être plus faibles pour les teneurs élevées (8 mol.% en yttrium) que pour le 1 mol.%, facilitant ainsi l'élimination des espèces gazeuses durant l'étape de conversion et induisant donc la diminution de la surface spécifique.

### 4. Impact des impuretés sur l'élaboration de $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$

#### 4.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PRÉCURSEURS OXALIQUES DE $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{NH}_2\text{O}$ DOPES

##### 4.1.1 Préparation des précurseurs par co-précipitation oxalique

Différents auteurs ont mis en évidence un effet néfaste de la tenue des céramiques au sodium liquide suite à la présence d'impuretés en leur sein [90–92]. Ces dernières peuvent être présentes en faibles quantités (de l'ordre de quelques ppm) dans les produits de départ, et/ou involontairement introduites lors de l'élaboration des céramiques (utilisation de creusets en alumine, ...). Il est donc important de déterminer une teneur critique en impuretés dans le matériau vis-à-vis de ce critère.

Dans le cadre de l'étude sur la tenue des céramiques électrolytes au sodium liquide, trois impuretés ont été sélectionnées : le zirconium, le silicium et l'aluminium. Ces dernières présentent des degrés d'oxydation différents (IV pour Zr et Si et III pour Al) mais également des rayons ioniques distincts pour une même valence (0,8 Å pour Zr (IV) en coordinence de 8 et 0,4 Å pour Si(IV) en coordinence de 6) [49]. Elles devraient donc aboutir à des impacts différents sur le comportement du matériau.

Différentes teneurs en éléments dopants dits « impuretés » ont donc été volontairement ajoutées aux matériaux dits « purs » contenant 15 mol.% en yttrium présentés précédemment. Les teneurs visées en impuretés (0,2 ; 0,4 et 1 mass.%) représentent des conditions exagérées afin d'évaluer, dans un premier temps, l'effet des impuretés sur le matériau.

La préparation des précurseurs a été réalisée selon le protocole décrit dans la *partie 2.1*. Les impuretés de zirconium, d'aluminium et de silicium ont été ajoutées sous forme de solutions étalons standardisées à 10 g.L<sup>-1</sup> de marque SCP SCIENCES, au mélange de solutions acides contenant les cations métalliques thorium et yttrium.

De la même manière, des synthèses ont été réalisées en incorporant volontairement un couple d'impuretés, aluminium/silicium et zirconium/silicium à des teneurs de 0,5/0,5 mass.% et 1/1 mass.%.

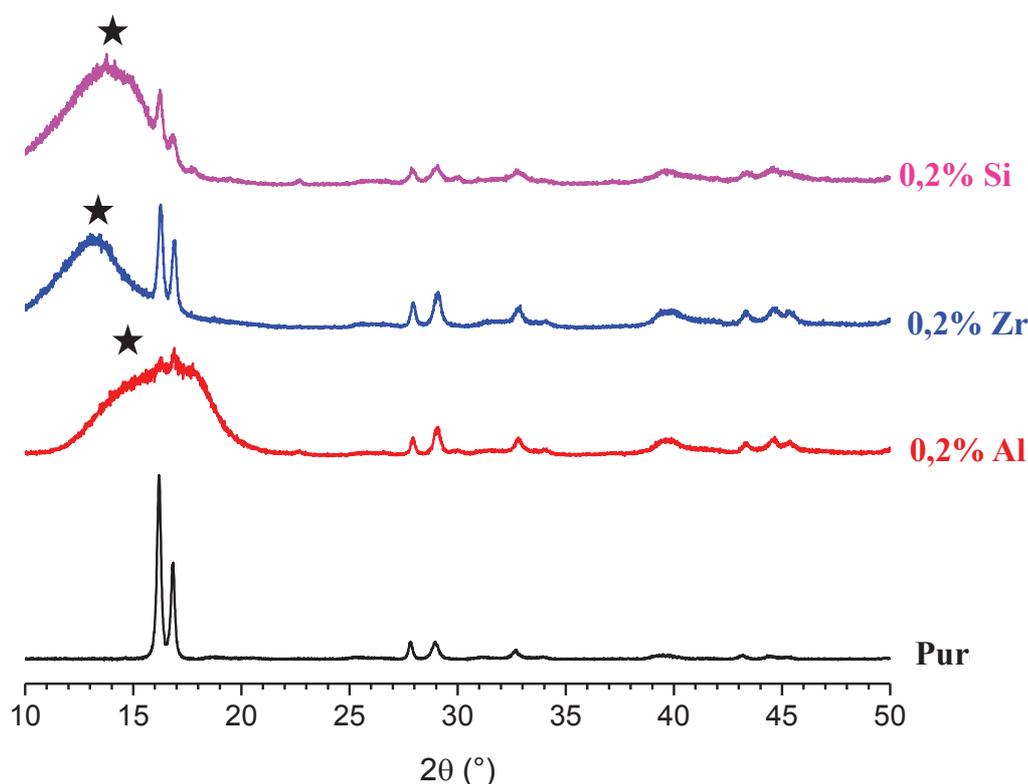
Comme cela a été décrit précédemment, les différentes solutions surnageantes ont été collectées puis analysées par ICP-AES, afin d'estimer les rendements de précipitation des éléments [78]. Seule l'analyse des surnageants obtenus pour une teneur de 1 mass.% a conduit

à des résultats exploitables. Le rendement de précipitation diffère selon le cation considéré : pour le silicium et l'aluminium, celui-ci est quasi-quantitatif (environ 95%), alors que pour le zirconium, l'incorporation reste partielle, avec un rendement estimé à 80%.

### 4.1.2 Caractérisation des précurseurs oxalate

#### 4.1.2.1 Diffraction des rayons X par la poudre

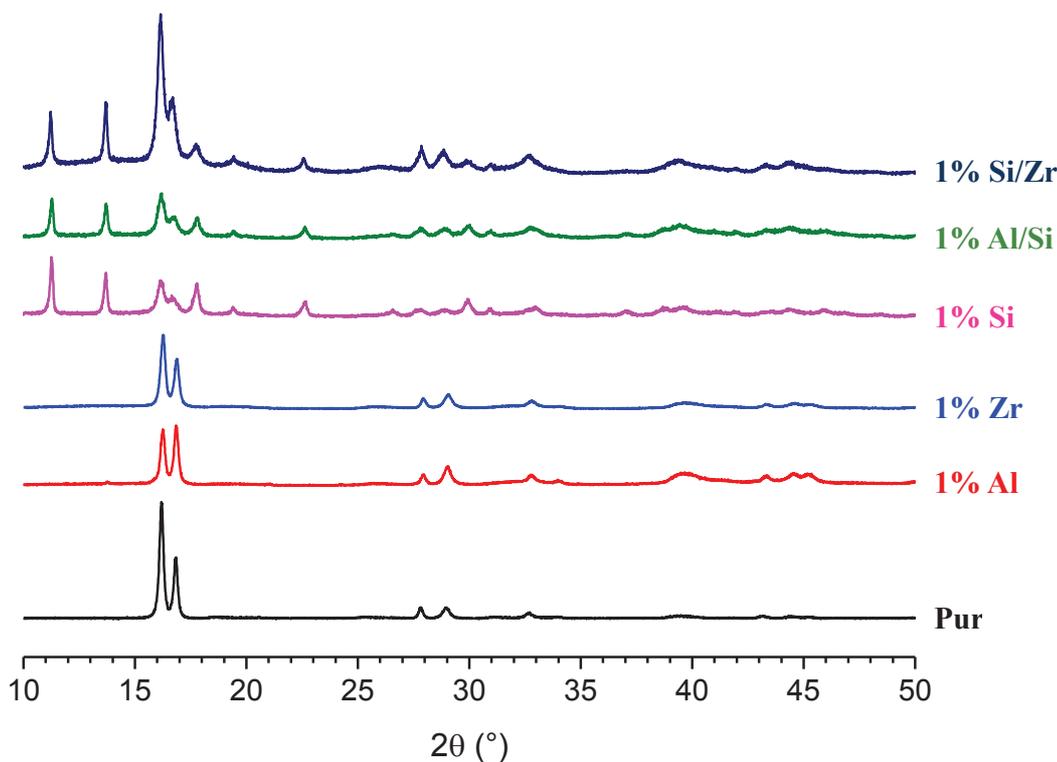
Des études de caractérisation de la poudre ont été réalisées sur l'ensemble des composés synthétisés de manière à vérifier leur structure cristalline et ainsi illustrer l'effet des impuretés sur les matériaux. La **Figure 16** présente ainsi le diffractogramme RX des oxalates de thorium et d'yttrium préparés en présence de 0,2 mass.% de silicium, d'aluminium ou de zirconium ainsi que du composé pur à des fins de comparaison. Quelle que soit l'impureté étudiée, les raies de diffraction semblent identiques à celles de l'oxalate de thorium (IV) dihydraté (monoclinique, groupe d'espace C2/c) [19]. Aucune phase additionnelle liée à la présence des impuretés n'a donc été détectée à cette teneur.



**Figure 16.** Diffractogrammes RX des oxalates  $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dopés à 0,2 mass.% de Si, Zr et Al et du composé exempt d'impuretés. Les bosses de diffusion dues à l'utilisation d'un support anti-contamination sont illustrées par ★.

Cependant, lorsque la teneur augmente, différents comportements ont été mis en évidence selon l'impureté considérée (**Figure 17**). Le zirconium et l'aluminium semblent ainsi se

comporter de la même manière, et ne pas présenter d'impact significatif sur la structure cristalline des céramiques. En revanche pour le silicium, l'incorporation de teneurs de 0,4 et 1 mass.% entraîne l'apparition de nouveaux pics de diffraction attribués à la forme hexahydratée  $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La présence de silicium semble ainsi stabiliser l'hydratation de l'oxalate mixte, le composé hexahydraté étant généralement réputé comme étant très instable, y compris à température ambiante. De plus, les diffractogrammes RX enregistrés sur les échantillons incorporant des couples d'impuretés montrent un effet similaire (Figure 17).



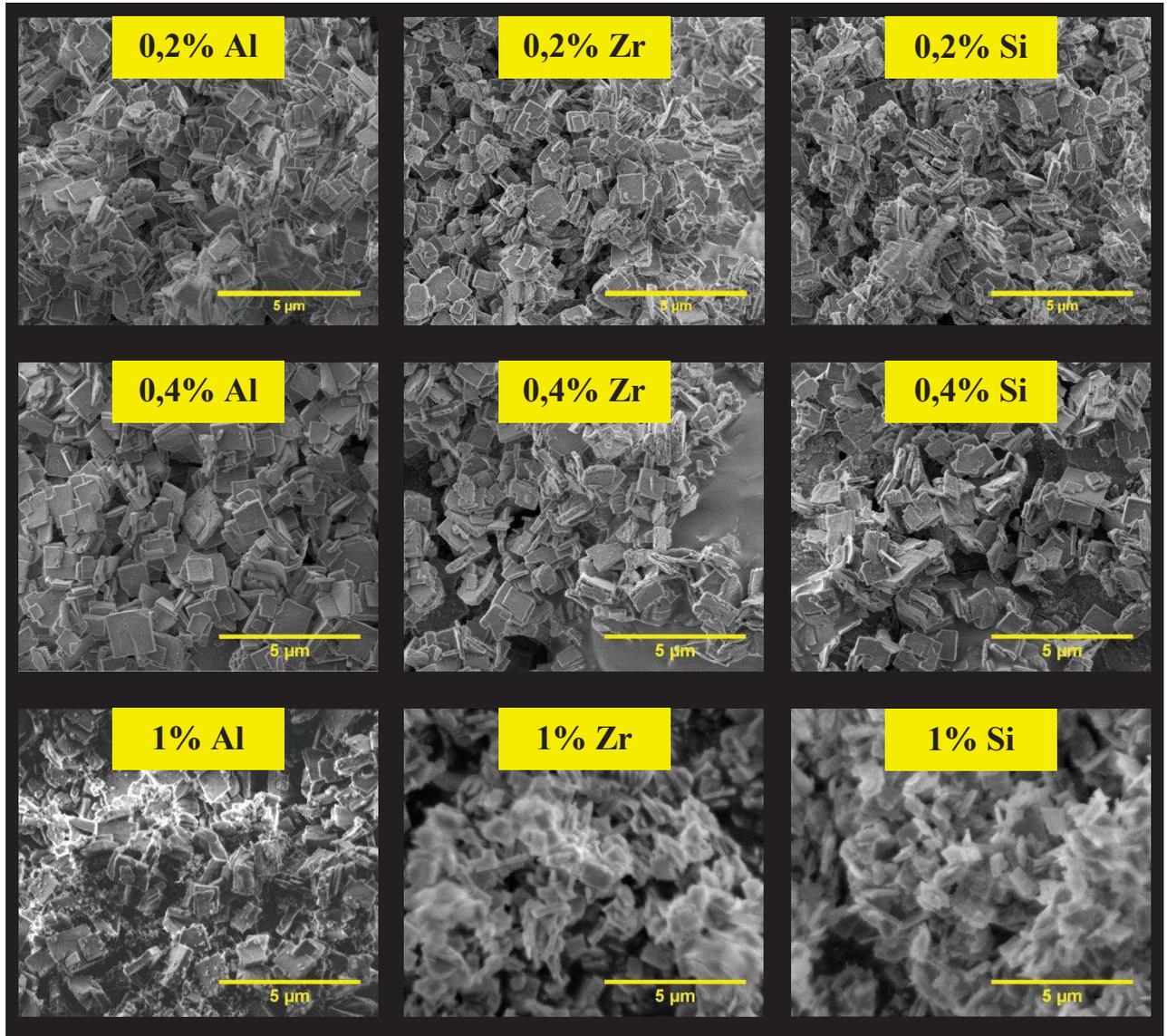
**Figure 17.** Diffractogrammes RX des oxalates  $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dopés à 1 mass.% de Si, Zr et Al et du composé de référence exempt d'impureté.

### 4.1.2.2 Caractérisation morphologique des précurseurs oxalate

Les échantillons ont par la suite été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB, Figure 18). Comme observé précédemment pour les composés « purs », les échantillons apparaissent constitués d'agrégats de plaquettes carrées de taille comprise entre 1 et 1,5  $\mu\text{m}$  quelles que soient la teneur et l'impureté étudiées.

Néanmoins, l'incorporation de 0,2 à 0,4 mass.% de zirconium ou de silicium modifie légèrement la morphologie des poudres. En effet, les micrographies illustrent l'apparition de

très petites particules pouvant s'apparenter à des cristallites. Des observations similaires ont par ailleurs été effectuées lors de l'incorporation d'un couple d'impuretés mais aussi pour une teneur de 1 mass.% d'aluminium. Enfin, lorsque la teneur atteint 1 mass.% en zirconium et en silicium, la taille des plaquettes carrées composant les agrégats diminue d'environ un facteur 2.



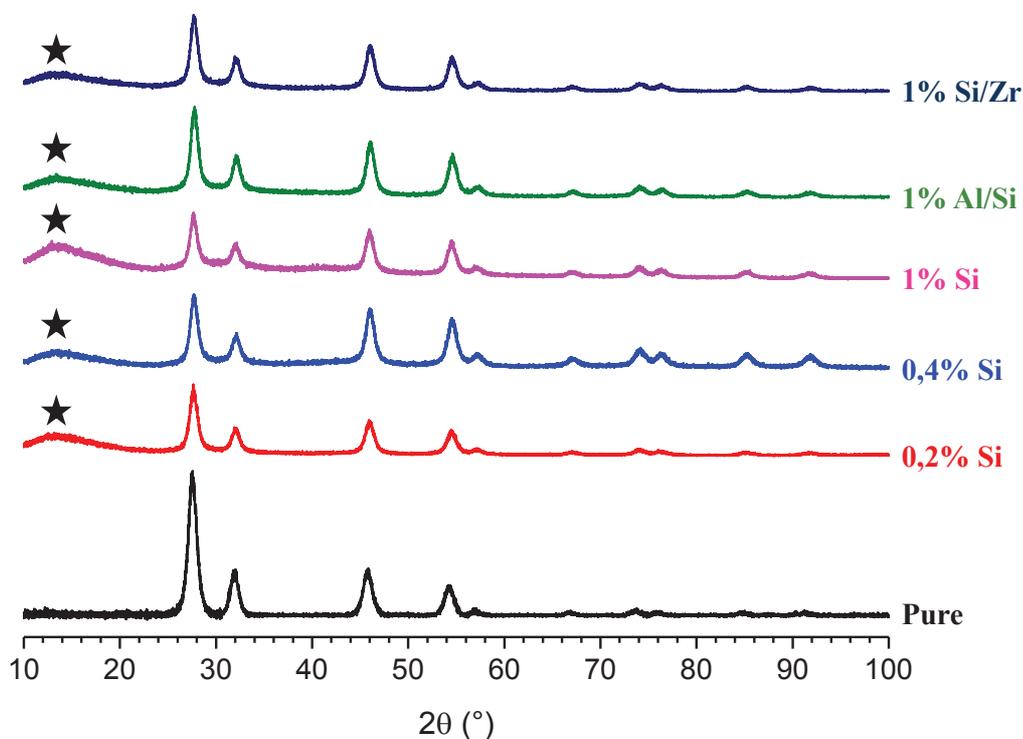
**Figure 18.** Micrographies obtenues par MEBE pour les oxalates dopés en Zr, Si et Al.

## 4.2 CONVERSION DES PRECURSEURS ET CARACTERISATIONS DES OXYDES MIXTES CONTENANT DES IMPURETES

De la même manière que précédemment, tous les précurseurs ont été calcinés à 600°C pendant 4 heures sous air. Les oxydes ainsi obtenus ont été caractérisés par DRX et par MEBE.

### 4.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Quelles que soient l'impureté et la teneur étudiées, les diffractogrammes présentent tous les pics caractéristiques de la structure de type fluorine et ne révèlent pas de phase additionnelle.



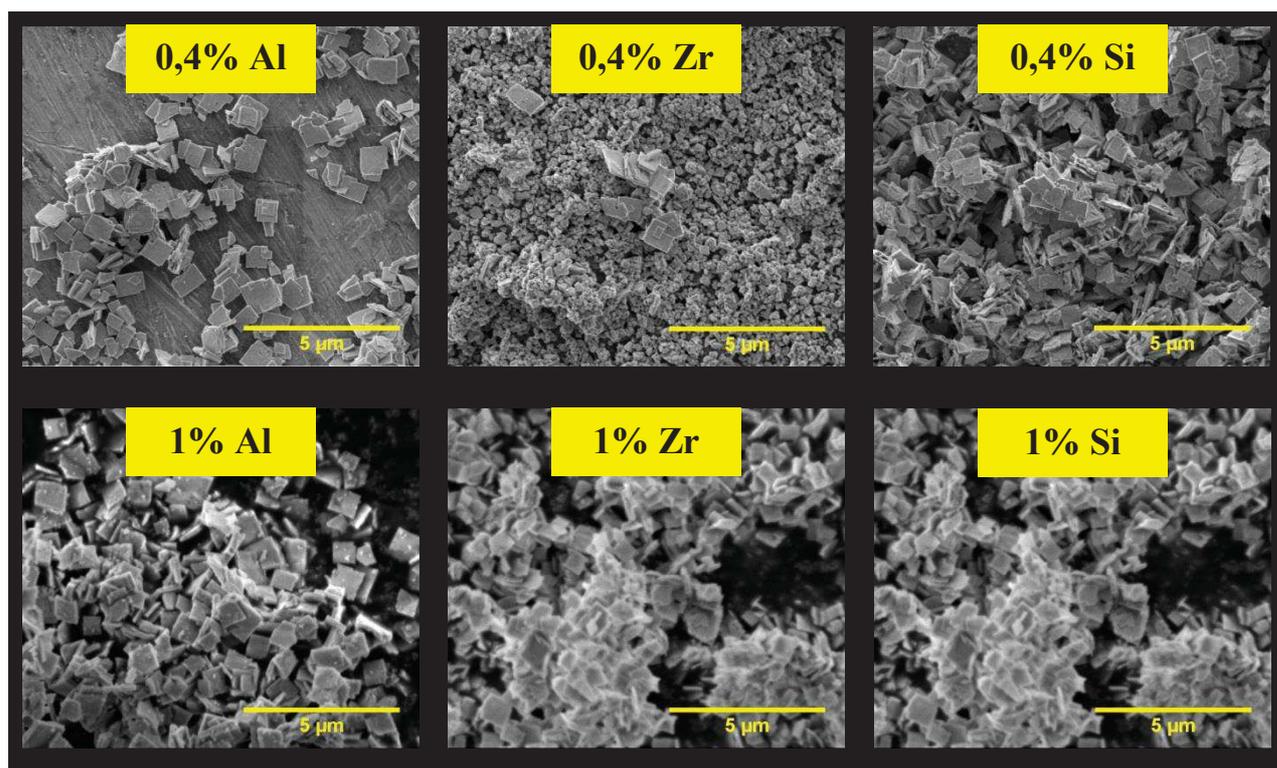
**Figure 19.** Diffractogrammes RX des oxydes  $(\text{H}_3\text{O}^+)_{0,15}\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  dopés à différentes teneurs en silicium et en comparaison à un composé d'oxyde à 15 mol.% d'yttrium pur. Les pics correspondants au support sont illustrés par ★.

De plus, des résultats préliminaires obtenus par DRX, après affinement Rietveld, sur des poudres d'oxydes d'une teneur en impuretés à 0,1 ; 0,5 et 1 mass.% ont montré un gonflement de la maille cristalline par rapport à un celle d'un composé dit pur et ce, quelle que soit l'impureté étudiée indiquant alors l'incorporation des impuretés dans la structure cristallographique. Néanmoins le volume de maille diminue avec l'augmentation de la teneur

en impuretés, pouvant alors correspondre à un mécanisme mêlant à la fois l'insertion et la substitution sur le site cationique.

### 4.2.2 Caractérisation microstructurale par MEBE

Par la suite, la morphologie des poudres calcinées à 600°C pendant 4 heures a été caractérisée par MEBE (**Figure 20**). D'une façon générale, la morphologie caractéristique des précurseurs oxalate est conservée lors de leur transformation en oxyde. La conversion apparaît donc à nouveau pseudomorphe. Cependant, pour des teneurs de 0,2 et 0,4 mass.% en zirconium, une modification significative de la morphologie des grains a pu être mise en évidence à l'issue de l'étape de conversion. Une fragmentation des plaquettes a ainsi probablement eu lieu lors du dégagement gazeux associé à la décomposition des groupements oxalate. Ce comportement n'est cependant pas visible pour 1 mass.% en zirconium où des plaquettes carrées sont de nouveau obtenues.



**Figure 20.** Micrographies MEB obtenues pour les échantillons pulvérulents d'oxydes préparés après traitement thermique à 600°C pendant 4h à toutes les teneurs en impuretés étudiées.



### Résumé du chapitre I

Plusieurs échantillons de formule générale  $Th_{1-x}Y_x(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  (avec  $x = 0,01 ; 0,08 ; 0,15$  et  $0,22$ ) ont été préparés par co-précipitation oxalique. L'analyse des surnageants et des poudres obtenues a permis de vérifier la précipitation quantitative des cations pour toutes les teneurs étudiées.

La caractérisation des précipités par diffraction des rayons X a permis de confirmer la formation de solutions solides de structure monoclinique, même si l'échantillon préparé pour  $x = 0,22$  présente un caractère biphasique, avec l'apparition d'une seconde phase hexagonale largement minoritaire. Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique à balayage où la morphologie des poudres est composée d'agrégats de plaquettes carrées, caractéristiques de l'oxalate de thorium (monoclinique).

Les différents précurseurs oxalate ont par la suite été convertis en oxydes par le biais d'un traitement thermique. Plusieurs étapes de déshydratation puis de décomposition des groupements oxalate ont été mises en évidence par ATG et DRX durant la conversion quelle que soit la teneur en yttrium. En complément, l'affinement de l'ensemble des diffractogrammes collectés à  $600^\circ\text{C}$  et au-delà a permis de montrer l'existence de deux phases identiques de compositions très proches au sein d'un même échantillon (paramètres de maille très proches). Néanmoins, ces paramètres de maille convergent avec l'augmentation de la température, indiquant ainsi une homogénéisation du système jusqu'à la formation d'un seul composé à partir de  $1400^\circ\text{C}$ .

La teneur résiduelle en carbone au sein des échantillons a également été effectuée. Elle diminue ainsi fortement entre  $200^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  puis lentement au-delà de  $600^\circ\text{C}$  jusqu'à une teneur très faible à  $1400^\circ\text{C}$  ( $\approx 30$  ppm). L'élimination de la quantité de carbone dépend donc fortement de la température de calcination et ne semble réalisable qu'à de très hautes températures.

Des précurseurs oxalate ont également été préparés par ajout volontaire d'impuretés (zirconium, aluminium et silicium à  $0,2 ; 0,4$  et  $1$  mass.%) afin d'étudier par la suite leur influence sur les propriétés d'intérêt des matériaux. Après caractérisation par DRX, il est ainsi apparu ainsi que le silicium modifie sensiblement la stabilité des précurseurs, un mélange de composés di- et hexa-hydratés étant observé. Après calcination à  $600^\circ\text{C}$  pendant 4 heures sous air, tous les composés présentent les pics caractéristiques de la structure fluorine, même si des différences morphologiques ont pu être mises en évidence par MEB.

## Fiche résumé

Précurseurs oxalates

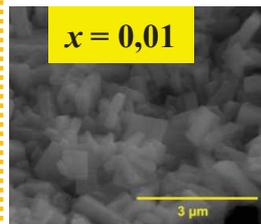
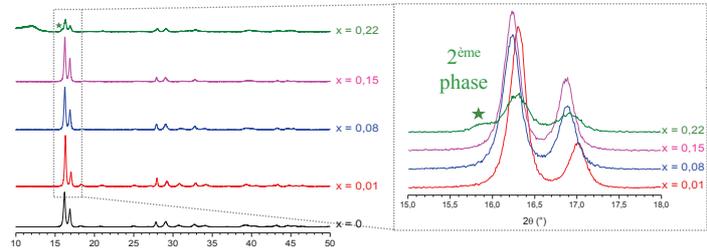
Précipitation quantitative

ICP – AES :  
(Surnageant + Disso totale)

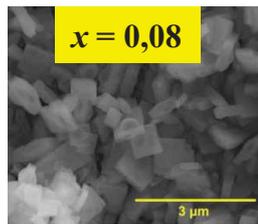


$x = 0,01 ; 0,08 ; 0,15 \text{ et } 0,22$

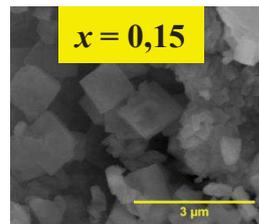
DRX



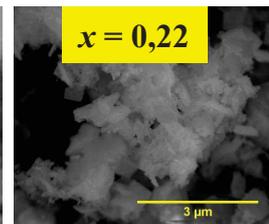
$10 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



$8 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

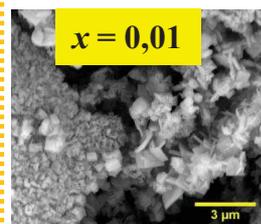
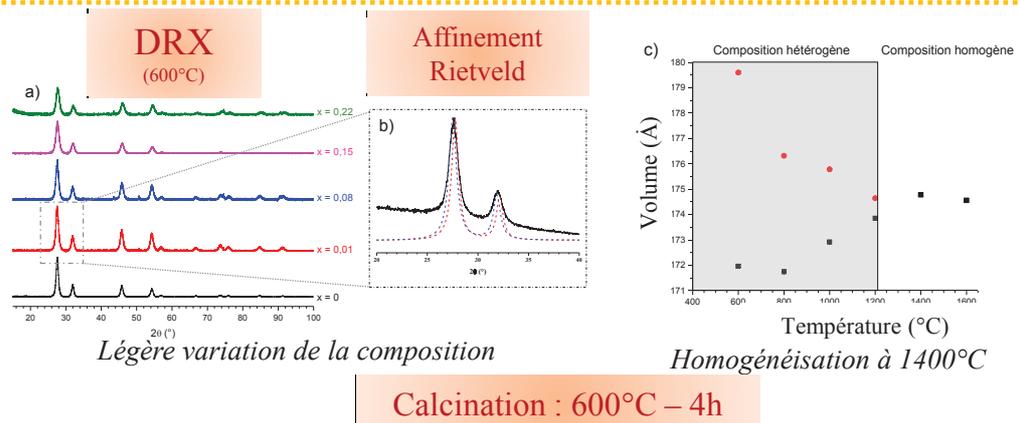


$6 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

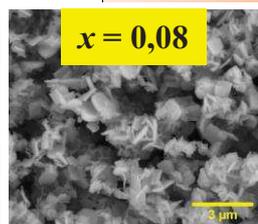


$7 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Conversion



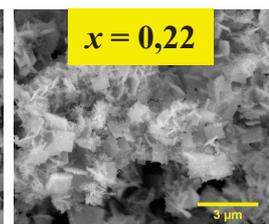
$30 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



$10 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



$6 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



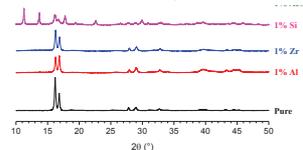
$7 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Oxydes

Impuretés

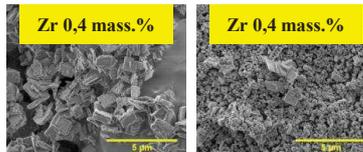
DRX oxalate :

Al et Zr : Dihydrate  
Si : Di- et hexa-hydrate



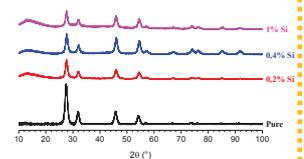
Al – Zr – Si : 0,2 – 0,4 – 1 mass.%

Calcination : Modification microstructurale pour Zr ≤ 0,4 mass.%



DRX oxyde :

Structure fluorine



### Références bibliographiques :

- [1] G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J.M. Becker, G. Chiarelli, R. Castelli, *J. Nucl. Mater.*, **2008**, 375, 86–94.
- [2] A.K. Tyagi, M.D. Mathews, *J. Nucl. Mater.*, **2000**, 278, 123–125.
- [3] T.R.G. Kuttu, K.B. Khan, P.V. Hegde, A.K. Sengupta, S. Majumdar, H.S. Kamath, *Sci. Sinter.*, **2003**, 35, 125–132.
- [4] V. Grover, A.K. Tyagi, *J. Nucl. Mater.*, **2002**, 305, 83–89.
- [5] W.A. Ross, E.T. Weber, *Am Ceram Soc Bull.*, **1971**, 50, 787.
- [6] Y. Altaş, M. Eral, H. Tel, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 294, 344–348.
- [7] R.D. Purohit, S. Saha, A.K. Tyagi, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, 323, 36–40.
- [8] I.C. Cosentino, R. Muccillo, *Mater. Lett.*, **1997**, 32, 295–300.
- [9] I.C. Cosentino, R. Muccillo, *J. Nucl. Mater.*, **2002**, 304, 129–133.
- [10] S. Arul Antony, K.S. Nagaraja, O.M. Sreedharan, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 295, 189–192.
- [11] M. Pechini, dans : "*Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*", Brevet US Patent No. 3330697, **1967**.
- [12] R. Ganesan, S. Vivekanandhan, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, R.S. Srinivasa, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 325, 134–140.
- [13] S. Kantan, R. Raghavan, G. Tendolkar, dans : "*Sintering of Thorium and Thoria, Conférence*", Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève, **1958**.
- [14] N. Mitra, S. Mahapatra, A. Chattopadhyay, *J. Indian Chem. Soc.*, **1983**, 60, 499–501.
- [15] E. Oktay, A. Yayli, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 288, 76–82.
- [16] G.D. White, L.A. Bray, P.E. Hart, *J. Nucl. Mater.*, **1981**, 96, 305–313.
- [17] N. Clavier, J. Maynadié, A. Mesbah, J. Hidalgo, R. Lauwerier, G.I. Nkou Bouala, S. Parrès-Maynadié, D. Meyer, N. Dacheux, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, **2017**, 487, 331–342.
- [18] S. Hubert, K. Barthelet, B. Fourest, G. Lagarde, N. Dacheux, N. Baglan, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 297, 206–213.
- [19] N. Clavier, N. Hingant, M. Rivenet, S. Obbade, N. Dacheux, N. Barré, F. Abraham, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 1921–1931.
- [20] F. Abraham, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, C. Tamain, S. Grandjean, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266, 28–68.
- [21] J. An, Y.B. Kim, H.J. Jung, J.S. Park, S.W. Cha, T.M. Gür, F.B. Prinz, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, **2012**, 13, 1273–1279.
- [22] H.L. Kall, L. Gordon, *Anal. Chem.*, **1953**, 25, 1256–1258.
- [23] K.V. Krishnamurty, G.M. Harris, *J. Phys. Chem.*, **1960**, 64, 346–349.

- [24] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, S. Hubert, N. Barré, R. Podor, L. Aranda, *Powder Technol.*, **2011**, 208, 454–460.
- [25] D. Horlait, dans : "*Caractérisation structurale d'oxydes mixtes  $M^{IV}_{1-x}Ln^{III}_xO_{2-x/2}$  ( $M = Ce, Th$ ) préparés par voie oxalique. Etude multiparamétrique de la dissolution et évolution microstructurale*", Thèse de l'Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, **2011**.
- [26] D. Horlait, N. Clavier, N. Dacheux, R. Cavalier, R. Podor, *Mater. Res. Bull.*, **2012**, 47, 4017–4025.
- [27] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *J. Nucl. Mater.*, **2008**, 373, 259–268.
- [28] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3046–3054.
- [29] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 3055–3065.
- [30] B. Chapelet-Arab, G. Nowogrocki, E. Abraham, S. Grandjean, *Radiochim. Acta.*, **2005**, 93, 279–285.
- [31] V.D. Allred, S.R. Buxton, J.P. McBride, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 117–120.
- [32] S. Dash, R. Krishnan, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, B. Raj, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 295, 281–289.
- [33] R.W.M. D'Eye, P.G. Sellman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, 1, 143–148.
- [34] K. Joseph, R. Sridharan, T. Gnanasekaran, *J. Nucl. Mater.*, **2000**, 281, 129–139.
- [35] M.T. Aybers, *J. Nucl. Mater.*, **1998**, 252, 28–33.
- [36] G. Heisbourg, S. Hubert, N. Dacheux, J. Ritt, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, 321, 141–151.
- [37] G. Heisbourg, dans : "*Synthèse, caractérisation et études cinétiques et thermodynamique de la dissolution de  $ThO_2$  et des solutions solides  $Th_{1-x}M_xO_2$  ( $M=U, Pu$ )*", Thèse de l'Université de Paris XI, **2003**.
- [38] M. Hartmanová, F. Hanic, A. Koller, J. Jančí, *Czechoslov. J. Phys. B.*, **1978**, 28, 414–433.
- [39] C. Greskovich, C.R. O'clair, M.J. Curran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1972**, 55, 324–325.
- [40] M. Hartmanová, V. Šály, F. Hanic, M. Pisarčík, H. Ullmann, *J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 4313–4317.
- [41] M.S. Subramanian, R.N. Singh, H.D. Sharma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, 31, 3789–3795.
- [42] V.M. Padmanabham, S.C. Saraiya, A.K. Sundaram, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1960**, 12, 356–359.
- [43] N. Raje, A.V.R. Reddy, *Thermochim. Acta.*, **2010**, 505, 53–58.
- [44] O. Srivastava, A. Vasudevan, *J. Sci. Ind. Res. B*, **1962**, 21, 525.
- [45] W. Wendlandt, T. George, G. Horton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 280–286.

- [46] N. Hingant, dans : "*Synthèse, frittage et dissolution de solutions solides d'oxydes mixtes de thorium et d'uranium(IV) : influence de la méthode de préparation du précurseur*", Thèse de l'Université de Paris Sud, **2008**.
- [47] F. Sibieude, M. Foex, *J. Nucl. Mater.*, **1975**, 56, 229–238.
- [48] G. Adachi, N. Imanaka, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1479–1514.
- [49] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, 32, 751–767.
- [50] C. Keller, U. Berndt, H. Engerer, L. Leitner, *J. Solid State Chem.*, **1972**, 4, 453–465.
- [51] Z.-W. Lin, Q. Kuang, W. Lian, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 23007–23011.
- [52] S.K. Gupta, R. Gupta, V. Natarajan, S.V. Godbole, *Mater. Res. Bull.*, **2014**, 297–301.
- [53] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, A. Arya, V. Natarajan, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 51244–51255.
- [54] J.A. Kilner, R.J. Brook, *Solid State Ion.*, **1982**, 6, 237–252.
- [55] A.M. Diness, R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **1969**, 4, 613–624.
- [56] E.C. Subbarao, P.H. Sutter, J. Hrizo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1965**, 48, 443–446.
- [57] M. Gabard, dans : "*Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide*", Thèse de l'Université de Grenoble, **2013**.
- [58] S.P.S. Badwal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1987**, 6, 1419–1421.
- [59] S.P.S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.*, **1987**, 22, 3231–3239.
- [60] G.S. Godoi, D.P.F. De Souza, *Solid State Ion.*, **2009**, 180, 1587–1592.
- [61] B. Butz, P. Kruse, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ion.*, **2006**, 177, 3275–3284.
- [62] B. Butz, R. Schneider, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, *Acta Mater.*, **2009**, 57, 5480–5490.
- [63] G.B. Balazs, R.S. Glass, *Solid State Ion.*, **1995**, 76, 155–162.
- [64] C.K. Chiang, J.R. Bethin, A.L. Dragoo, A.D. Franklin, K.F. Young, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 2113–2119.
- [65] N. Kim, J.F. Stebbins, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 5742–5747.
- [66] F.M.B. Marques, G.P. Wirtz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 598–605.
- [67] R. Casselton, *Phys. Status Solidi A.*, **1970**, 3, 255–258.
- [68] V. Jayaraman, D. Krishnamurthy, R. Ganesan, A. Thiruvengadasami, R. Sudha, M.V.R. Prasad, T. Gnanasekaran, *Ionics.*, **2007**, 13, 299–303.
- [69] E. Schouler, A. Hammou, M. Kleitz, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, 1137–1146.
- [70] A. Hammou, *J. Chim. Phys.*, **1975**, 72, 431–438.
- [71] F. Hund, R. Mezger, *Z. Physik. Chem.*, **1952**, 201, 268–277.
- [72] J. Belle, dans : "*Thorium Dioxide: Properties and Nuclear Applications*", Rapport DOE/NE-0060, Office of Naval Reactors, **1984**.

- [73] A.M. Alper, G.E. Kostorz, H.E. Herman, dans : "*Phase Diagrams in Advanced Ceramics*", Livre, Academic Press, **1995**.
- [74] I.C. Cosentino, R. Muccillo, *Mater. Lett.*, **2001**, 48, 253–257.
- [75] M. Aizenshtein, T.Y. Shvareva, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, 93, 4142–4147.
- [76] R.P. Ingel, D. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 325–332.
- [77] H. Ootobe, A. Nakamura, dans : "*Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*", Encyclopédie, The Electrochemical Society, **1999**, 463–473.
- [78] D.T. Costin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, C. Poinssot, J. Ravaux, H.P. Brau, *Prog. Nucl. Energy.*, **2012**, 57, 155–160.
- [79] S. Balakrishnan, K. Ananthasivan, K.C. Hari Kumar, *Ceram. Int.*, **2015**, 41, 5270–5280.
- [80] E. Brackx, J.P. Laval, O. Dugne, J.P. Feraud, B. Arab-Chapelet, *J. Solid State Chem.*, **2015**, 221, 166–172.
- [81] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, *J. Nucl. Mater.*, **2009**, 385, 400–406.
- [82] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2015**, 35, 4535–4546.
- [83] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, F. Abraham, *J. Alloys Compd.*, **2007**, 444, 387–390.
- [84] K. Asakura, K. Takeuchi, *J. Nucl. Mater.*, **2006**, 348, 165–173.
- [85] M. Gabard, Y. Cherkaski, N. Clavier, L. Brissonneau, M.C. Steil, J. Fouletier, A. Mesbah, N. Dacheux, *J. Alloys Compd.*, **2016**, 689, 374–382.
- [86] K. Clausen, W. Hayes, J.E. Macdonald, P. Schnabel, M.T. Hutchings, J.K. Kjems, *High Temp.-High Press.*, **1983**, 15, 383–390.
- [87] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11702–11714.
- [88] L. Vegard, *Z. Für Phys.*, **1921**, 5, 17–26.
- [89] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. A.*, **1991**, 43, 3161–3164.
- [90] J. Jung, A. Reck, R. Ziegler, *J. Nucl. Mater.*, **1983**, 119, 339–350.
- [91] S. Kano, E. Yoshida, Y. Hirakawa, Y. Tachi, H. Haneda, T. Mitsuhashi, dans : "*Liquid Metal Systems*", Livre, Springer, **1995**, 85–94.
- [92] D. Jakeš, J. Král, J. Burda, M. Fresl, *Solid State Ion.*, **1984**, 13, 165–173.



***Chapitre II :***  
***Frittage, densification et***  
***évolution de la microstructure***  
***de la thorine yttrée***

**Résultats extraits de la publication :**

Y. Cherkaski et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 3381–3391, 2017.



## Chapitre II

<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>87</b>
1.1 GENERALITES SUR LE FRITTAGE.....	87
1.1.1 Définition.....	87
1.1.2 Etude des différents mécanismes de croissance granulaire : généralités.....	88
1.2 COMPORTEMENT AU FRITTAGE DES DIOXYDES A BASE DE THORIUM.....	89
1.2.1 Etude des paramètres influant sur le frittage de $\text{ThO}_2$ .....	89
1.2.2 Etude du rôle des dopants au cours du frittage.....	90
1.2.3 Etude du frittage de la thorine yttrée.....	91
1.3 CARTE DE FRITTAGE ET ETUDE DES DIFFERENTS MECANISMES DU FRITTAGE D'OXYDES MIXTES A BASE DE THORIUM.....	92
1.3.1 Carte de frittage.....	92
1.3.2 Etude des différents mécanismes de la croissance granulaire : cas des oxydes mixtes.....	94
<b>2. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE FRITTAGE.....</b>	<b>95</b>
2.1 ETUDE DILATOMETRIQUE.....	95
2.2 ETUDE PARAMETRIQUE DE LA DENSIFICATION.....	97
2.2.1 Détermination de la densité en fonction des conditions de frittage.....	97
2.2.2 Détermination de la taille de grain.....	99
<b>3. CARTE DE FRITTAGE.....</b>	<b>105</b>
<b>4. MÉCANISMES DE FRITTAGE.....</b>	<b>107</b>
4.1 CROISSANCE GRANULAIRE.....	107
4.2 ENERGIE D'ACTIVATION.....	111
4.2.1 Détermination des valeurs d'énergie d'activation à partir des cinétiques de croissance granulaire.....	111
4.2.2 Détermination par la méthode de Dorn.....	111
<b>5. IMPACT DES IMPURETES SUR LE FRITTAGE DE <math>\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}</math>.....</b>	<b>115</b>
5.1 DENSITE A CRU ET ETUDE DILATOMETRIQUE.....	115
5.2 FRITTAGE ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES.....	117
<b>RESUME DU CHAPITRE II.....</b>	<b>120</b>



### 1. Etat de l'art

#### 1.1 GENERALITES SUR LE FRITTAGE

##### 1.1.1 Définition

Le frittage peut être défini comme la transformation d'un compact pulvérulent en un matériau cohérent sous l'effet d'un traitement thermique. Au cours de cette modification, la forme de la pièce est conservée tandis que ses dimensions diminuent sensiblement du fait de la densification du matériau (diminution de 15 à 25% du volume initial). Cette consolidation, assurée par la croissance granulaire, est accrue par la durée et par la température du traitement thermique [1].

Préalablement à l'étape de frittage, le matériau est mis en forme par différentes techniques comme le pressage uniaxial pour des formes simples (e.g. cylindriques), le pressage isostatique (particulièrement adapté pour la mise en forme de tubes céramiques), etc... L'objet ainsi formé, dit à cru, est généralement caractérisé par une densité proche de 50 à 55% de la densité maximale théorique. Il est ensuite consolidé puis densifié lors du traitement thermique. Il existe deux types principaux de frittage : le frittage naturel dans lequel les contraintes mécaniques et thermiques sont appliquées successivement, et le frittage sous charge effectué en appliquant une pression extérieure simultanément au traitement thermique (*hot pressing*), permettant ainsi d'abaisser les températures de frittage [1].

La description schématique des différentes étapes liées au frittage est représentée sur la **Figure 21**. Trois étapes principales successives sont mises en évidence. Lors de l'étape initiale, le matériau à cru se densifie légèrement jusqu'à atteindre 65% par la formation de ponts entre les grains. Ce phénomène, récemment observé *in situ* par Nkou Bouala *et al.* dans le cas de microsphères de ThO<sub>2</sub> [2], conduit à la formation d'un échantillon pouvant être considéré comme un squelette solide traversé par des pores tubulaires constituant la porosité ouverte. Lors de la deuxième étape du frittage, qualifiée d'intermédiaire, les ponts entre les grains se développent, entraînant le rapprochement des grains et assurant ainsi l'élimination de la porosité ouverte sans pour autant accentuer significativement la croissance granulaire. La dernière étape, débutant théoriquement à 92% de la densité calculée, est définie par une élimination quasi-totale de la porosité ouverte tandis que des pores sphériques restent emprisonnés à l'intérieur du matériau (pores fermés). L'élimination de ces pores est généralement difficile car les gaz emprisonnés en leur sein doivent être évacués par diffusion

à travers le solide. La densification est alors ralentie tandis que le grossissement des grains augmente. Si la diffusion est impossible (solubilité nulle du gaz dans le solide), ils peuvent appliquer une contre-pression provoquant la fin du processus de frittage [1].

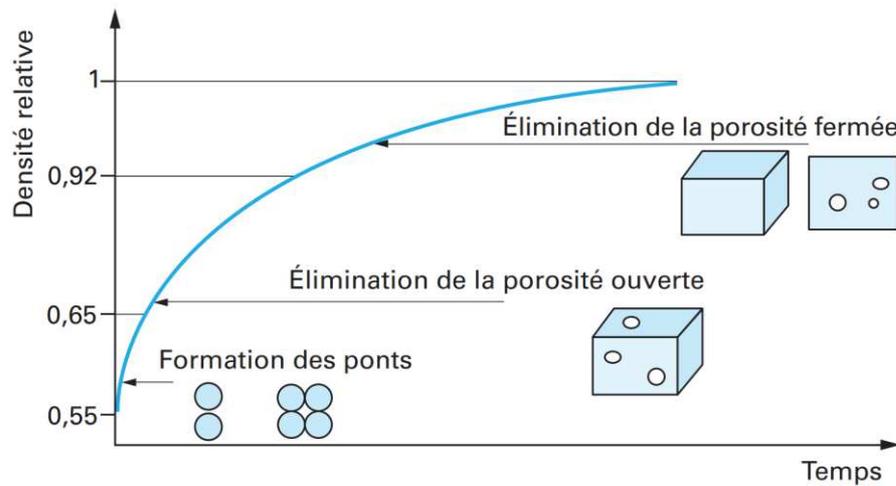


Figure 21. Illustration des différentes étapes du frittage [1].

### 1.1.2 Etude des différents mécanismes de croissance granulaire : généralités

L'évolution de la microstructure d'un matériau peut entre autres être décrite par la variation de la taille moyenne des grains ainsi que par celle de la distribution granulométrique associée. Ainsi, l'évolution microstructurale d'un matériau céramique poreux peut être exprimée par une loi de croissance granulaire mettant en jeu la valeur du diamètre moyen des grains [3] :

$$D^n - D_0^n = kt \quad (5)$$

Où  $D_0$  représente le diamètre moyen des grains à  $t = 0$ ,  $D$  est le diamètre moyen des grains au temps  $t$ ,  $k$  est la constante de vitesse et  $n$  est un nombre entier caractéristique du mécanisme de diffusion prépondérant mis en jeu lors de la croissance du grain.

Lors d'un grossissement dit normal des grains (sans croissance exagérée de certains grains), les pores et les joints de grains ont tendance à se déplacer simultanément dans des sens opposés [1]. La croissance peut alors être contrôlée soit par les pores [4,5] soit par les joints de grains suivant les cas de figures [6-8]. Le mécanisme contrôlant la croissance, à travers la valeur de  $n$ , est donc dépendant du déplacement des joints de grains ou du déplacement des pores (**Tableau 8**)

**Tableau 8.** Lois de croissance des grains observées au sein de céramiques poreuses [1].

Contrôlée par les pores	<i>n</i>	Contrôlée par les joints de grains	<i>n</i>
Diffusion superficielle	4	Matériau pur	2
Diffusion gazeuse (vapeur saturante ; gaz inerte)	3 ; 2	Matériaux contenant des impuretés/dopants :	
		- Diffusion à travers la seconde phase	3
		- Diffusion aux joints de grains	4
Evaporation-condensation dans le pore	2	- Freinage par dissolution préférentielle :	
		○ Solubilité forte	2
		○ Solubilité faible	3

## 1.2 COMPORTEMENT AU FRITTAGE DES DIOXYDES A BASE DE THORIUM

### 1.2.1 Etude des paramètres influant sur le frittage de $ThO_2$

L'étude du comportement au frittage de  $ThO_2$  a fait l'objet de nombreux travaux par le passé [9–13]. En plus de la température de traitement thermique, qui constitue bien évidemment un facteur primordial à considérer, la plupart des auteurs ont mis en évidence de nombreux paramètres pouvant améliorer ou modifier le frittage de cet oxyde. En particulier, la voie de synthèse ainsi que la nature du précurseur jouent un rôle prépondérant sur la densification, tout comme la granulométrie (taille, morphologie, surface spécifique) ou la mise en œuvre d'additifs qui semblent favoriser le frittage.

Tout d'abord, la température de frittage constitue un paramètre très important affectant la densité finale d'un échantillon. En effet, les résultats présents dans la littérature indiquent une densification complète de  $ThO_2$  entre 1500 et 1700°C [9,13–15]. De plus, la durée du traitement thermique impacte également la densité finale d'un échantillon : généralement plus le palier est important, plus les valeurs de densité sont élevées. Néanmoins, lorsque les paliers et/ou les températures sont très élevés, il peut exister un phénomène de dé-densification par création de pores au sein de la céramique [16].

De plus, Pope *et al.* ont mis en évidence des différences de comportement selon la nature des précurseurs utilisés dans le cadre de la synthèse du dioxyde de thorium [11]. Ces

résultats, appuyés par ceux de White *et al.*, ont montré que les poudres initialement préparées par voie oxalique présentent une meilleure aptitude à la densification que celles obtenues à partir de précurseurs de type nitrate ou hydroxyde [10]. A titre d'exemple, Kantan a déterminé les valeurs de densité de pastilles de ThO<sub>2</sub> préparées à partir de différents précurseurs puis frittées à 1500°C sous air [12]. Ainsi, une densité relative de 94% a été obtenue à partir de précurseurs oxalate, contre respectivement 79% et 81% pour les voies hydroxyde et nitrate. Cette meilleure aptitude au frittage des poudres préparées par voie oxalique est probablement liée à une granulométrie plus homogène mais aussi à une surface spécifique plus importante favorisant la densification des échantillons [10,12]. De plus, la formation de cristallites nanométriques lors de la conversion des oxalates en oxydes (de 5 – 15 nm entre 400 et 900°C à 50 – 60 nm au-delà de 1200°C pour un oxyde mixte à base de thorium et de cérium) favorisent le phénomène du frittage [17].

Enfin, l'étape de mise en forme de la pastille influence également la densité finale des échantillons. A ce titre, Balakrishna *et al.* ont montré que l'augmentation de la pression appliquée lors de l'étape de mise en forme a pour effet d'augmenter la densité des pièces à cru et, de ce fait, d'augmenter la densification du matériau lors du frittage [18].

### 1.2.2 Etude du rôle des dopants au cours du frittage

L'incorporation d'un élément, dit dopant, au sein d'une structure cristalline a pour effet de créer des défauts dans le réseau provoquant dans certains cas une augmentation de la diffusion. Ainsi, l'ajout d'un élément de valence inférieure au sein de la structure de type CaF<sub>2</sub> permet de créer des sites d'oxygène vacants, appelés lacunes d'oxygène, alors que l'ajout d'un élément de valence supérieure crée une forte concentration d'ions interstitiels d'oxygène [19].

D'une manière générale, l'incorporation de faibles teneurs d'éléments dopants (typiquement inférieures à 1 mol.%), améliore significativement le frittage. Cet effet a notamment été mis en évidence pour des composés du type MO<sub>2</sub> (où M = Ce, Th, U et Pu) dopés avec du calcium, du titane et du chrome (IV) [20–22]. Zhang *et al.* ont observé que l'incorporation d'environ 0,25 mol.% de CaO au sein du réseau de CeO<sub>2</sub> augmente la densification du matériau et réduit considérablement la température de frittage (92% à 1550°C pour CeO<sub>2</sub> contre 92% à 1300°C et 99% à 1450°C dans le cas d'un échantillon de CeO<sub>2</sub> contenant 0,25 mol.% de calcium). Ils ont mis en évidence une croissance granulaire accrue. La formation de lacunes anioniques augmenterait donc également la migration des cations,

favorisant ainsi la mobilité des joints de grains ainsi que la croissance granulaire [20]. Le même phénomène a été observé lors de l'incorporation de calcium au sein de la structure de  $\text{ThO}_2$  [15,23] ce qui semble indiquer qu'il en est de même pour tous les oxydes cristallisant avec la structure fluorine. Cependant, l'augmentation de la teneur du dopant impacte la densification et la microstructure du matériau. L'ajout d'une teneur plus importante peut créer alors une seconde phase réduisant ainsi la mobilité des joints de grains et donc la croissance granulaire [15,23] (expliqué après dans la *partie 1.3.2*).

L'incorporation d'éléments pentavalents ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ...) semble également avoir un comportement similaire pour de faibles taux d'incorporation [19,24]. Par exemple, Kutty *et al.* ont montré une augmentation de la densité relative d'un échantillon de  $\text{ThO}_2$  dopé avec 0,25 mol.% de niobium(V) passant de 76% à 82% pour les mêmes conditions de frittage. Ils ont mis également en avant une croissance granulaire plus importante avec l'incorporation de cette teneur en dopant [19].

La différence de valence de l'élément dopant (III ou V dans une structure de type  $\text{CaF}_2$ ) ne semble donc pas jouer sur la densification ni sur la microstructure du matériau *a contrario* de la teneur en cet élément. En effet, qu'il soit présent à la valence III ou V, la densification et la croissance granulaire semblent favorisées pour de très faibles teneurs en éléments dopants alors qu'au-delà, la microstructure semble être modifiée avec une diminution de la croissance granulaire.

### 1.2.3 Etude du frittage de la thorine yttrée

A l'inverse des méthodes d'élaboration et d'évaluation des propriétés électriques, le frittage de la thorine dopée avec de l'yttrium ainsi que les modifications microstructurales en résultant ont rarement été abordé dans la littérature. De nombreux auteurs ont cependant travaillé sur la cérine et sur la zircone dopées à l'yttrium [25–29]. Ces matériaux sont en effet candidats pour de nombreuses applications telles que les capteurs d'oxygène, les piles à combustible ainsi que les membranes catalytiques, en raison de leur bonne conductivité ionique. Ainsi, il a été montré que l'incorporation d'yttrium modifiait significativement la microstructure de  $\text{ZrO}_2$  [30] et de  $\text{CeO}_2$  [31] pour des teneurs supérieures à 1 mol.%.

Concernant la thorine yttrée, Hartmanova *et al.* ont montré que pour un taux d'incorporation inférieur à 15 mol.% en yttrium, l'obtention d'un composé fritté à 1850°C pendant 5 heures permettait d'obtenir une pastille très dense, de l'ordre de 99% de la densité calculée, avec une taille de grains homogène de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  [32]. Pour des compositions de

5 et 10 mol% de  $Y_2O_3$ , Greskovich *et al.* ont abouti à une taille de grain de l'ordre de 100 à 150  $\mu m$  associée à une densité élevée à l'issue du traitement thermique à 2380°C pendant 20 heures. Une telle différence s'explique par l'application d'une température élevée et d'une durée de frittage prolongée, conditions conduisant à une croissance granulaire très importante [33]. Ces auteurs ont également mis en évidence un effet de la teneur en yttrium sur la microstructure malgré une densité très élevée pour toutes les compositions étudiées. Une céramique dopée à 5 mol.% de  $Y_2O_3$  apparaît ainsi moins poreuse que pour les plus fortes teneurs étudiées et présente une réduction marquée de la taille des grains par rapport à  $ThO_2$  [33].

Cosentino *et al.* et Purohit *et al.* ont constaté un effet similaire de la teneur en yttrium [9,34]. L'augmentation de la teneur en yttrium semble favoriser la densification des échantillons passant de 88% à 95% de la densité calculée pour Cosentino *et al.* [9] et jusqu'à atteindre 97% de la densité calculée pour Purohit *et al.* [34]. Ces derniers défendent donc l'hypothèse d'un effet continu lié à la teneur en yttrium. Cependant, aucune étude n'a précisé de manière détaillée le rôle de l'yttrium sur la taille des grains et sur la microstructure des échantillons, même s'il semble admis qu'en règle générale pour des structures fluorines, des teneurs inférieures à 1 mol.% sont propices à une augmentation de la taille des grains.

### 1.3 CARTE DE FRITTAGE ET ETUDE DES DIFFERENTS MECANISMES DU FRITTAGE D'OXYDES MIXTES A BASE DE THORIUM

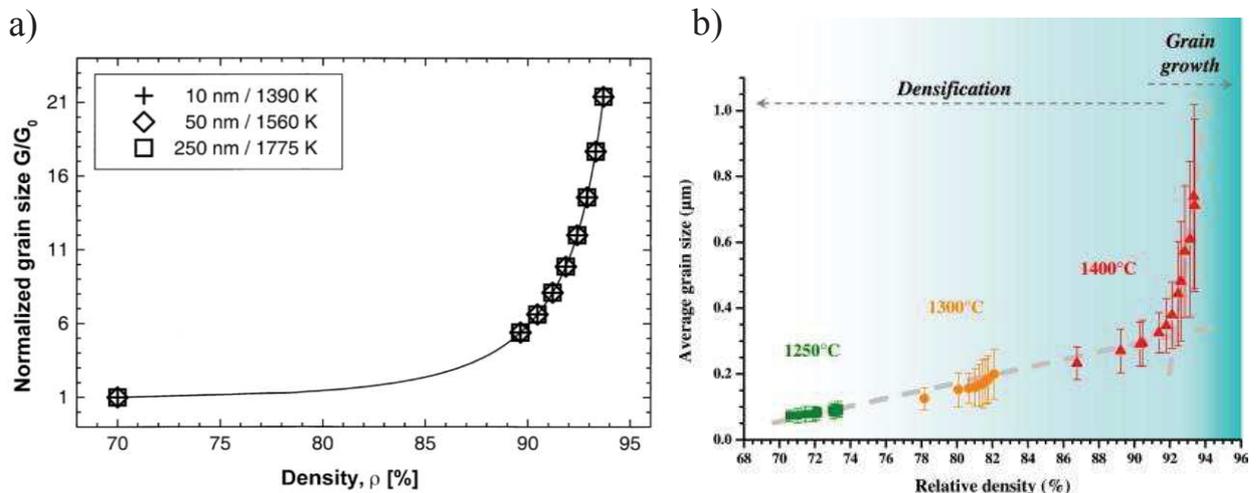
#### 1.3.1 Carte de frittage

L'étude de l'évolution de la microstructure en fonction de la teneur en yttrium pour différentes conditions de frittage apparaît comme une étape importante pour optimiser les conditions d'obtention des céramiques pour des spécifications données. Dans ce cadre, la carte de frittage est définie comme la représentation de la variation de la taille des grains en fonction de la densité relative d'un matériau [35,36]. Bien que différentes représentations existent pour des matériaux céramiques de type fluorine comme  $CeO_2$  [20], très peu de données sont reportées concernant les oxydes à base d'actinides. Ce manque de données et d'informations provient probablement du nombre très important d'expérimentations nécessaires pour construire une telle carte et des fortes contraintes associées à la manipulation de matières radioactives.

Des modèles de carte de frittage ont été récemment reportés par Kutty *et al.* pour  $U_3O_8$  [37] et  $ThO_2$  dopé avec 0,5 mass.% de CaO [13]. Ces modèles, appelés MSC (Master Sintering Curve), sont utilisés pour prédire le comportement lors de la densification des matériaux en fonction de la température et de la durée du traitement thermique. Ces courbes peuvent être simulées en tenant compte de différents paramètres, tels que la morphologie de départ, la voie de synthèse utilisée, les conditions de frittage, etc... mais nécessitent préalablement un minimum de données expérimentales.

Récemment, Clavier *et al.* ont réalisé une carte de frittage de  $ThO_2$  en utilisant des observations par microscopie électronique à balayage en mode environnemental, à haute température (MEBE-HT), couplées à des mesures dilatométriques [38]. La taille des grains a alors été déterminée *in situ* entre 1250°C et 1400°C alors que les densités ont été extrapolées à partir des mesures dilatométriques.

D'une manière générale, le comportement global est similaire quel que soit le composé étudié (Figure 22). Deux domaines différents sont ainsi observés lors de la densification des céramiques [39,40]. Le premier correspond à une zone de densification où la croissance des grains apparaît limitée. En revanche, lorsque les conditions de frittage sont de plus en plus sévères (températures élevées et/ou durée de traitement thermique importante), la densité relative atteint une valeur maximale alors que la taille des grains augmente rapidement.



**Figure 22.** Trajectoires de frittage de  $ThO_2$  obtenues par le modèle MCS [36] (a) et à partir de données expérimentales à droite [38] (b).

### 1.3.2 Etude des différents mécanismes de la croissance granulaire : cas des oxydes mixtes

Aucune donnée n'a été recensée concernant la croissance des grains et la mobilité des joints de grains au sein des oxydes mixtes à bases de thorium. Cependant, différents auteurs ont travaillé sur des composés de même structure cristallographique. C'est le cas de Chen *et al.* qui ont étudié l'effet de l'insertion de cations trivalents (de 0,1 à 1 mol.%) sur la mobilité des joints de grains de  $\text{CeO}_2$  [31,41]. Il apparaît que celle-ci est contrôlée par la diffusion des cations et est améliorée par la présence de lacunes d'oxygène. Cependant, pour les fortes concentrations en élément dopant, le déplacement simultané du dopant et des joints de grains inhibe fortement la croissance granulaire du composé par un effet de freinage, phénomène classiquement appelé *solute drag* dans la littérature. De plus, la mobilité des joints de grains est fortement dépendante du type d'élément dopant utilisé (taille du dopant) : l'yttrium apparaît alors comme l'élément qui ralentit le plus fortement la croissance granulaire [31,41]. De même, Yoshikazawa *et al.* ont mis en avant un effet de type *solute drag* lors de l'incorporation d'une teneur de 8 mol.% en yttrium dans la structure cubique de l'oxyde de zirconium [42].

Même si aucune étude ne s'est focalisée sur la croissance granulaire d'oxydes mixtes à base de thorium, Laha *et al.* ont étudié le frittage en conditions isothermes d'échantillons de  $\text{ThO}_2$  dopés à différentes teneurs de calcium (comprises entre 0 et 8,8 mol.%). Le dopant semble alors avoir un faible effet sur la taille de grains (8  $\mu\text{m}$  contre 10  $\mu\text{m}$  pour  $\text{ThO}_2$ ), mais conduit à une modification significative de l'énergie d'activation ( $E_A$ ) de la cinétique de croissance granulaire. En effet, celle-ci diminue avec l'augmentation de la teneur en dopant, passant respectivement de 234 à 188  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour les solides dopés contre 389  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans le cas de  $\text{ThO}_2$ . Les auteurs expliquent qualitativement ce résultat par l'effet de la concentration en lacunes anioniques sur la migration des cations [23].

### 2. Détermination des conditions optimales de frittage

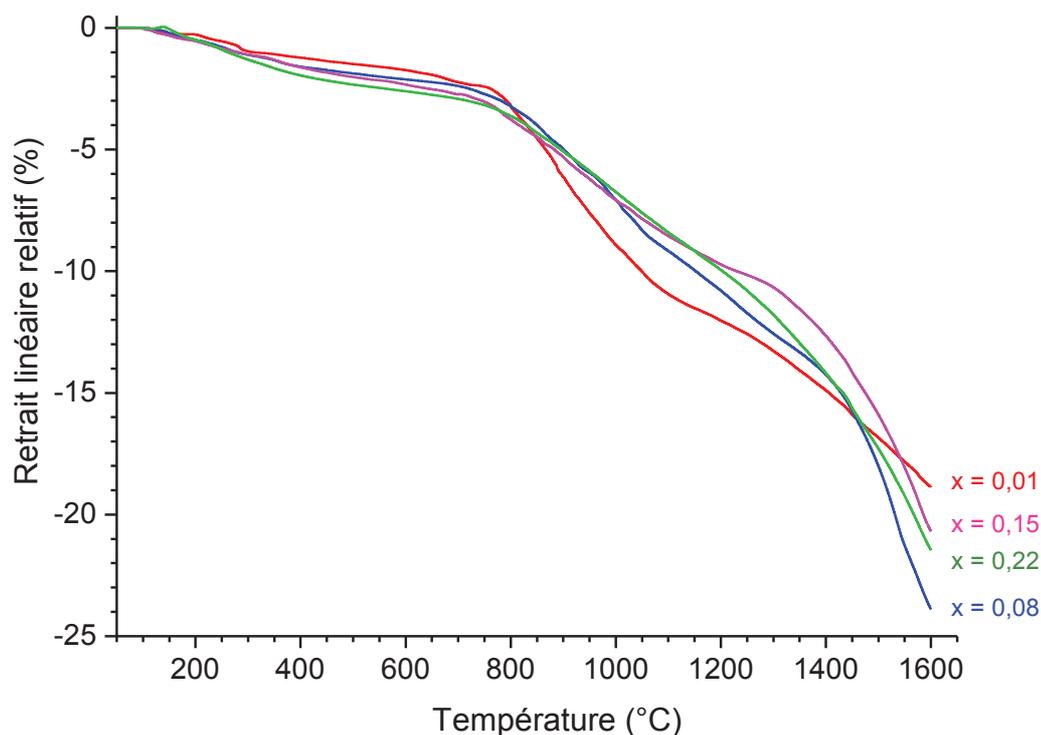
Les poudres d'oxydes mixtes calcinées à 600°C pendant 4 heures ont été mises en forme à température ambiante à l'aide d'une presse uniaxiale sous une pression de 200 MPa. Les pastilles obtenues à cru présentent un diamètre de 8 mm et pèsent chacune environ 450 mg. La densité à cru, mesurée à l'aide d'un pied à coulisse de précision (densité géométrique), est voisine de 45% de la densité calculée de l'oxyde (notée  $d_{calc}$ ), et ce quelle que soit la teneur en yttrium incorporé.

#### 2.1 ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE

Dans un premier temps, une étude dilatométrique a été menée afin de déterminer la température optimale de densification des solutions solides  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  ainsi que les différents phénomènes se déroulant au cours du traitement thermique. Pour toutes les compositions étudiées ( $x = 0,01 ; 0,08 ; 0,15$  et  $0,22$ ), les échantillons ont été placés entre deux plaques d'alumine puis chauffés jusqu'à 1600°C sous air avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>. Un palier de 10 minutes a alors été réalisé à cette température (Annexe I).

La variation du retrait linéaire des pastilles en fonction de la température, présentée dans la **Figure 23**, apparaît similaire quelle que soit la teneur en yttrium considérée. Le retrait apparaît toutefois sensiblement plus rapide pour  $x = 0,01$ , probablement du fait d'une surface spécifique plus élevée mesurée pour cette composition (**Tableau 7**) et/ou d'une homogénéisation plus rapide des cations au sein de l'échantillon avant que n'intervienne le phénomène de densification [43].

De manière générale, la densification commence par un léger retrait observé entre 500 et 600°C. Cette gamme de températures apparaît cependant trop faible pour être associée au frittage des échantillons, la littérature faisant état d'une densification complète de ThO<sub>2</sub> entre 1500 et 1700°C [9,13–15]. Cette étape de retrait peut donc être corrélée au grossissement des cristallites au sein des agglomérats carrés constituant la poudre et/ou à l'élimination du carbone résiduel mis en jeu lors de l'étape de conversion des précurseurs oxalate. En effet, Martinez *et al.*, ont récemment montré l'existence d'une faible quantité de carbone amorphe (inférieure à 0,5% massique) au sein d'échantillons d'oxyde d'uranium préparés par voie oxalique, à l'aide d'un couplage entre analyse dilatométrique et mesure par spectrométrie de masse (MS), quantité éliminée au cours de cette étape de conversion [44].



**Figure 23.** Variation du retrait linéaire relatif ( $\Delta L/L_0$ ) relevée pour les pastilles de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  en fonction de la température de calcination.

Par la suite, l'ensemble des échantillons présente systématiquement deux étapes de retrait (**Figure 23**). La première, qui débute à 800°C et semble ralentir aux alentours de 1200°C, peut être assimilée à une première étape de densification liée à des phénomènes de croissance des cristallites au sein des plaquettes (frittage intra-agglomérat). La deuxième étape de retrait est observée au-delà de 1400°C. Elle correspond au frittage entre plaquettes, conduisant alors à un retrait plus prononcé traduisant une densification plus efficace (frittage inter-agglomérat). Il est à noter que ces deux étapes distinctes sont régulièrement évoquées dans la littérature pour les oxydes d'actinides préparés par voie oxalique [45,46] et ont récemment été observées *in situ* par microscopie électronique à balayage en mode environnemental [47].

Cependant, les conditions opératoires retenues pour la présente étude n'ont pas permis d'observer la fin du retrait (marquée par un plateau), indiquant le caractère incomplet du frittage. Ces résultats ont été confirmés par l'évaluation des densités relatives des échantillons issus des mesures dilatométriques. Elles ont été déterminées par des mesures géométriques à l'aide d'un pied à coulisse de précision (0,01 mm). Une incertitude d'environ 1% a systématiquement été considérée. Cette valeur provient notamment de la précision du pied à coulisse, de légers défauts géométriques des pastilles mais également de la faible masse considérée pour réaliser les mesures pycnométriques.

Pour toutes les compositions étudiées, les densités géométriques des pastilles avoisinent 85 – 90% de la densité calculée (**Tableau 9**). Il semblerait donc que la densification complète soit obtenue au-delà de 1600°C et/ou à l'issue d'un palier de plusieurs heures.

**Tableau 9.** Valeurs des densités géométriques et des porosités déterminées à partir des études dilatométriques pour les solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ .

$x$	Conditions de frittage : 1600°C – 10 minutes		
	Densité (%)	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)
0,01	84	15	1
0,08	87	12	1
0,15	88	9	3
0,22	88	10	2

*Incertitude sur les valeurs de densités et de porosités :  $\pm 1\%$*

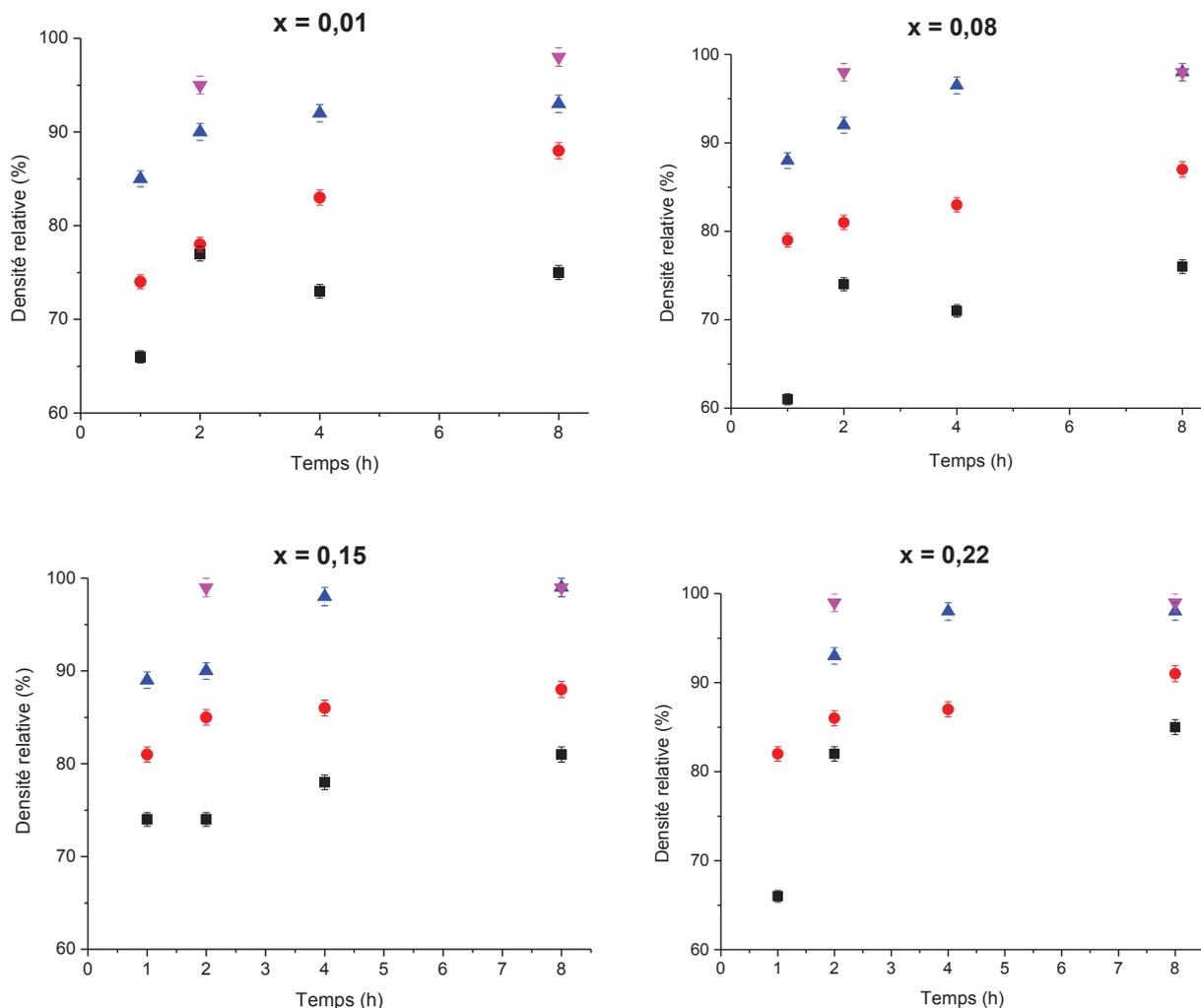
## 2.2 ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DE LA DENSIFICATION

### 2.2.1 Détermination de la densité en fonction des conditions de frittage

Dans le but de confirmer les résultats obtenus à l'issue de l'étude dilatométrique, plusieurs séries d'échantillons ont été frittées à différentes températures (1400, 1500, 1600 et 1700°C) et pour plusieurs durées de traitement thermique (1, 2, 4 et 8 heures) à l'aide d'un four graphite sous vide. Une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup> a systématiquement été appliquée. Les pastilles ont par la suite été placées à 1000°C pendant 1 heure sous air de manière à éliminer le carbone déposé lors du premier traitement thermique, sans modifier la microstructure des échantillons.

Les valeurs de densités géométriques augmentent généralement jusqu'à 96 – 98% à l'issue d'un traitement thermique de 4 heures à 1600°C (**Figure 24**), ce qui apparaît en bon accord avec les résultats précédents obtenus par dilatométrie. Pour les plus faibles températures (1400 et 1500°C), les pastilles apparaissent peu denses (entre 60 et 90%) et semblent avoir seulement atteint l'étape intermédiaire du frittage où se produisent la création de ponts entre les grains puis l'élimination de la porosité ouverte [1,48]. De plus, il est important de noter que les valeurs de densité mesurées pour  $x = 0,01$  sont systématiquement

inférieures à celles relevées pour les autres compositions malgré un retrait linéaire plus marqué lors de l'étude dilatométrique, ce qui pourrait correspondre à un mécanisme différent pour cette composition.



**Figure 24.** Variation de la densité relative obtenue lors du frittage des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  en fonction de la durée du frittage pour différentes températures et différentes teneurs en yttrium. 1400°C : ■, 1500°C : ●, 1600°C : ▲, 1700°C : ▼.

Pour les températures de frittage plus élevées ou pour les durées de frittage plus importantes, les valeurs de densité sont toujours supérieures à 95%, ce qui signifie que le stade final du frittage, correspondant à l'élimination de la porosité fermée par grossissement des grains, a été atteint [1]. Le **Tableau 10** illustre ainsi à titre d'exemple les densités relatives mesurées en fonction de la température et de la durée du frittage pour les échantillons de composition  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ . Les légères incohérences entre les valeurs des porosités fermées et ouvertes pourraient être expliquées par une erreur expérimentale sur les données pycnométriques obtenues.

**Tableau 10.** Densités relatives expérimentales de  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  en fonction de la température et du temps de frittage.

<i>Température (°C)</i>	<i>Temps de frittage (h)</i>	<i>d<sub>géo</sub> (%)</i>	<i>d<sub>pycno</sub> (%)</i>	<i>Porosité fermée (%)</i>	<i>Porosité ouverte (%)</i>
<b>1400</b>	1	61	/	/	/
	2	74	/	/	/
	4	71	/	/	/
	8	76	/	/	/
<b>1500</b>	1	79	/	/	/
	2	81	94	6	13
	4	83	99	1	16
	8	87	100	NS	13
<b>1600</b>	1	88	100	NS	12
	2	92	100	NS	8
	4	96	100	NS	4
	8	98	100	NS	2
<b>1700</b>	2	98	100	NS	2
	8	98	100	NS	2

*NS : non significatif*

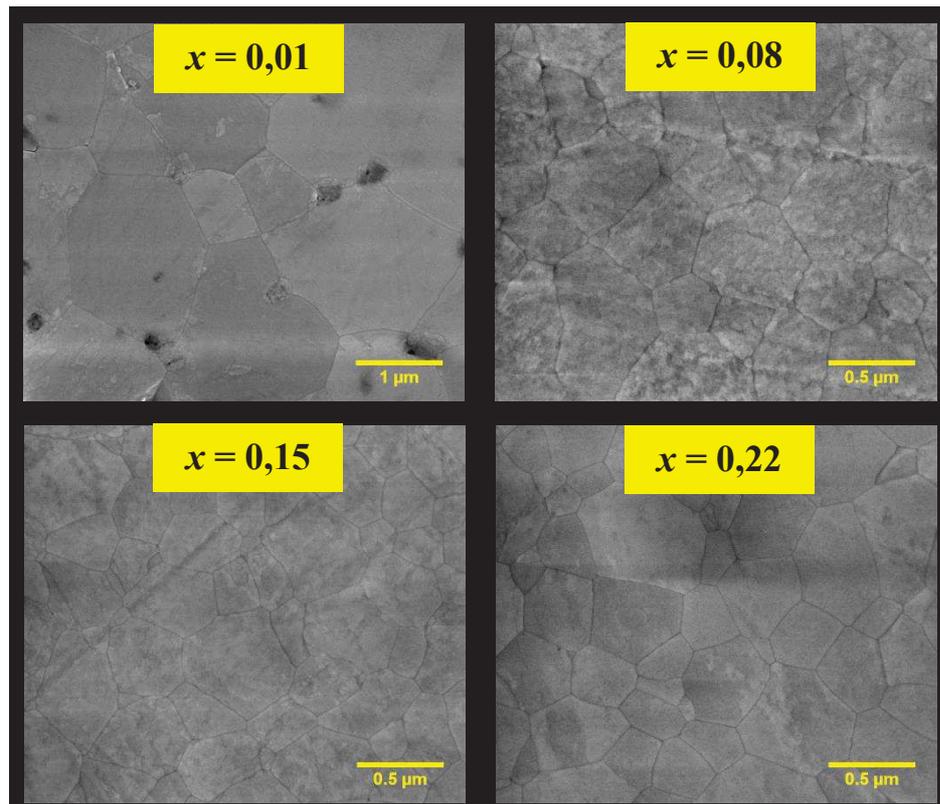
*Incertitude sur les valeurs de densité géométrique : ± 1%*

### 2.2.2 Détermination de la taille de grain

Préalablement à leur observation par MEBE, les pastilles frittées décrites précédemment ont été polies jusqu'à atteindre un état « miroir ». Les joints de grains ont par la suite été révélés au moyen d'un traitement thermique à 1300°C pendant 30 minutes, de manière à ne modifier ni la microstructure ni l'état de surface des échantillons [49]. Plusieurs micrographies de la surface de chaque échantillon (typiquement 4 à 8) ont ensuite été enregistrées dans le but de disposer d'un échantillonnage représentatif. Des conditions de vide poussé, associées à une très faible tension d'accélération ont permis d'obtenir des images en haute résolution pour la détermination de la taille de grain des échantillons. Un traitement d'image a ensuite été effectué en utilisant successivement les logiciels ImageJ [50] et Gimp [51] afin de déterminer la taille moyenne des grains (Annexe I). Dans ce but, les joints de grains ont été dessinés manuellement à l'aide d'une tablette tactile, 250 à 600 grains ayant été recensés par échantillon selon la qualité de la micrographie (grandement dépendante du traitement thermique appliqué à l'échantillon). La taille moyenne des grains a alors été déterminée en utilisant le modèle du grain tétradécaédrique établi par Coble [52]. Dans ces

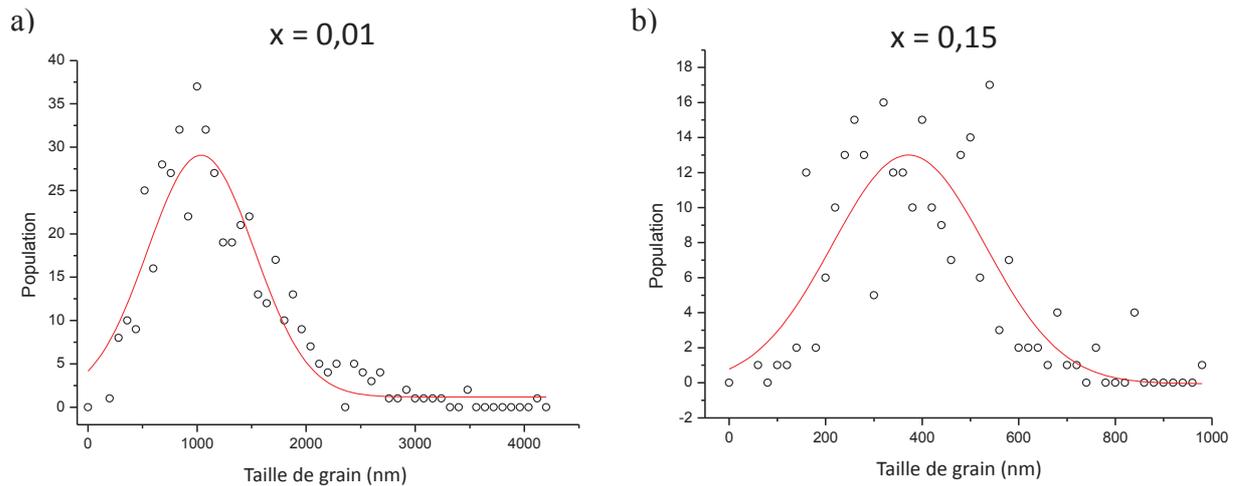
conditions, la taille moyenne des grains a pu être évaluée avec une précision d'environ 2%, jugée satisfaisante et représentative de l'échantillon [53].

Ainsi, les micrographies présentées dans la **Figure 25** révèlent une densification complète des échantillons frittés à l'issue d'un traitement thermique réalisé à 1600°C pendant 8 heures. Quelle que soit la teneur en yttrium considérée, aucune porosité ouverte n'est détectée tandis que la taille des grains paraît homogène. Cependant, cette dernière dépend fortement de la composition chimique du matériau.



**Figure 25.** Micrographies enregistrées pour les échantillons frittés de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  à l'issue d'un traitement thermique à 1600°C pendant 8 heures.

En effet, dans ces conditions de frittage, le composé  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  présente une taille de grains variant de 0,5 à 4,2 µm et une valeur moyenne s'établissant à  $1,00 \pm 0,02$  µm tandis que pour de plus fortes teneurs en yttrium ( $x = 0,08$  ; 0,15 et 0,22), la distribution granulométrique s'étend de 0,1 à 0,9 µm avec une moyenne de  $0,40 \pm 0,01$  µm (**Figure 26**).



**Figure 26.** Distributions granulométriques obtenues pour des échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  (a) et de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  (b) à l'issue d'un traitement thermique réalisé à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 8 heures.

Une telle influence de la teneur en yttrium sur la densité ou la taille des grains d'oxydes mixtes de type  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  a déjà été observée dans la littérature [9,34]. Cependant, ces auteurs défendent l'hypothèse d'un effet continu lié à la teneur en yttrium ce qui apparaît contradictoire avec les résultats obtenus au cours de cette étude. En effet, ces derniers mettent en évidence une différence importante de microstructure entre l'échantillon correspondant à  $x = 0,01$  et ceux obtenus pour  $0,08 \leq x \leq 0,22$ , suggérant un effet de seuil (typiquement à quelques mol.% en yttrium).

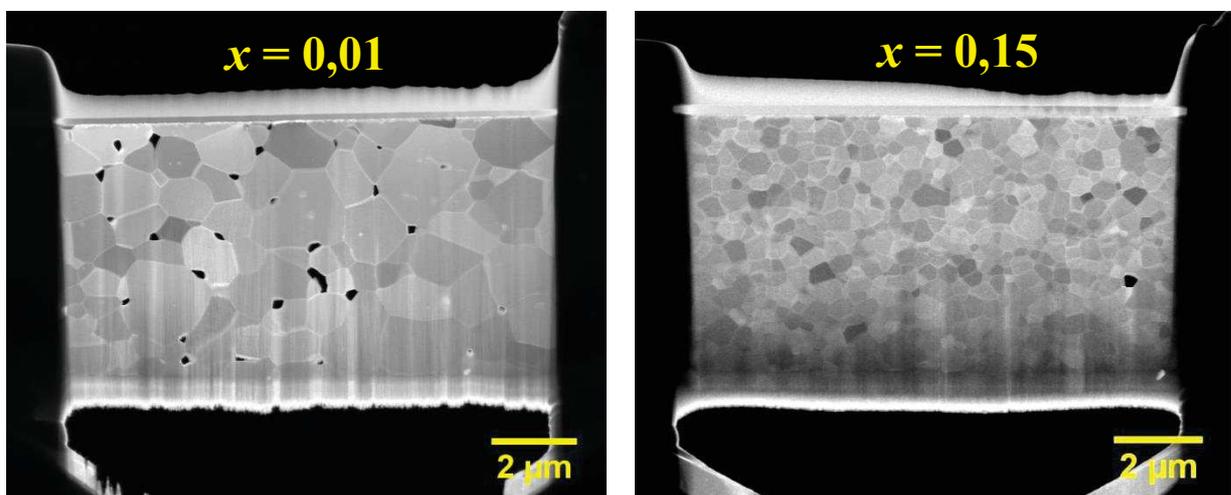
Un tel comportement a en effet été reporté dans le cas de la zircone yttrée. Il a été corrélé aux modifications structurales causées par l'introduction de dopant, le réseau quadratique de la zircone stabilisée à 2 mol.% en yttrium apparaissant plus favorable à la croissance des grains que la structure cubique obtenue à 8 mol.% [54,55]. Toutefois, un tel effet cristallographique ne peut être invoqué pour les solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  qui conservent une structure de type fluorine pour toutes compositions étudiées [43].

Le ralentissement de la croissance des grains pour des teneurs supérieures à  $x = 0,01$  pourrait ainsi être lié au phénomène de freinage par les solutés (*solute drag*). En effet, lors du dopage d'un oxyde de type fluorine avec un dopant, des lacunes d'oxygène sont formées, ce qui renforce fortement la diffusion de l'oxygène. De plus, les éléments dopants ont tendance à ségréger au sein des joints de grains, induisant une diminution de la mobilité des joints de grains et un contrôle par la diffusion du dopant au sein du réseau [6,31,41].

Il se pourrait également que la répartition légèrement hétérogène des cations dans les poudres de départ, mise en évidence sur la **Figure 13**, entraîne un ralentissement de la

croissance des grains pour des teneurs élevées en yttrium. En effet, l'homogénéisation progressive jusqu'à 1400°C de la répartition de l'yttrium au sein de la structure par le biais de l'interdiffusion cationique pourrait retarder voire stopper le processus de croissance granulaire. De tels effets liés à l'hétérogénéité deviennent probablement de plus en plus importants avec l'augmentation de la teneur en yttrium. Enfin, des défauts complexes, tels que des amas de lacunes, pourraient se former et ainsi limiter la diffusion au sein de l'échantillon [21].

De manière à mettre en évidence l'existence d'hétérogénéités locales en terme de répartition de l'yttrium, en particulier au sein des joints de grains, des observations complémentaires par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées sur des lames FIB (Annexe I). Deux échantillons présentant des teneurs en yttrium de 1 et 15 mol.% en yttrium et frittés à 1600°C pendant 8 heures ont ainsi été plus particulièrement analysés. Les micrographies présentées sur la **Figure 27** montrent que la taille des grains ainsi que la porosité observée apparaissent cohérentes avec les résultats présentés au paragraphe 2.2.1. En effet, pour les conditions de frittage retenues, l'échantillon de composition  $x = 0,01$  présente une porosité résiduelle plus marquée et une taille de grain trois fois plus importante que pour  $x = 0,15$  où aucun pore n'est observé.



**Figure 27.** Observations MET de lames FIB de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  et de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  (1600°C pendant 8 heures).

Il est également important de signaler qu'aucune autre phase ni impureté n'a été détectée, confirmant ainsi la pureté des échantillons. Les analyses EDX réalisées par MET ont en outre permis de confirmer la teneur en yttrium attendue au sein des échantillons.

Des profils de concentration ont également été enregistrés perpendiculairement à un joint de grains. Une mesure a ainsi été effectuée tous les 5 nm. Ainsi, l'échantillon obtenu pour  $x = 0,01$  ne présente aucun enrichissement détectable par EDS, la teneur au sein du joint de grain demeurant identique à celle du grain. En revanche, pour  $x = 0,15$ , une surconcentration d'yttrium jusqu'à environ  $x = 0,19$  est clairement visible au sein et à proximité du joint de grains (**Figure 28**). Un tel résultat valide donc l'hypothèse de l'existence d'un phénomène dit de *solute drag*. Pour les plus fortes teneurs étudiées (typiquement  $x \geq 0,08$ ), l'yttrium se comporte donc comme une impureté peu soluble au sein de la structure fluorine ce qui entraîne sa migration vers les joints de grains lors du traitement thermique [1]. Ce phénomène d'enrichissement aux joints de grains a déjà été observé pour la cérine et la zircone dopées en éléments lanthanide trivalents (yttrium, gadolinium) [56–58].

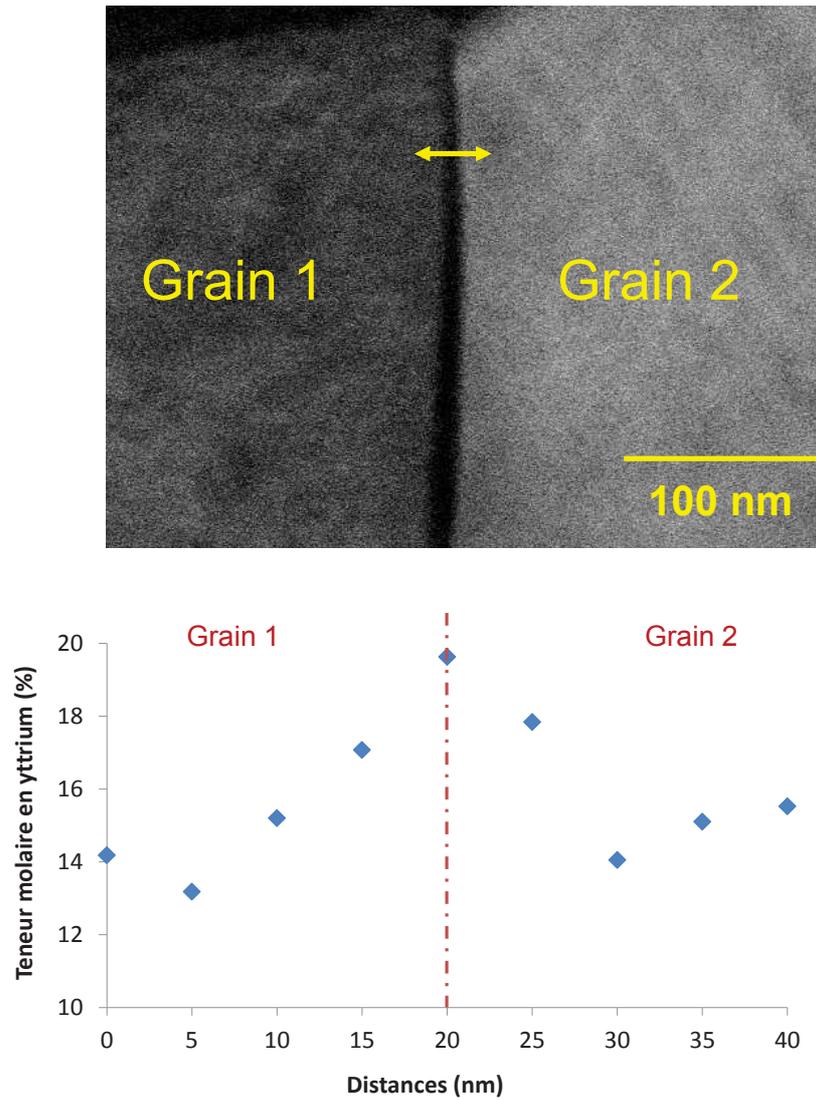


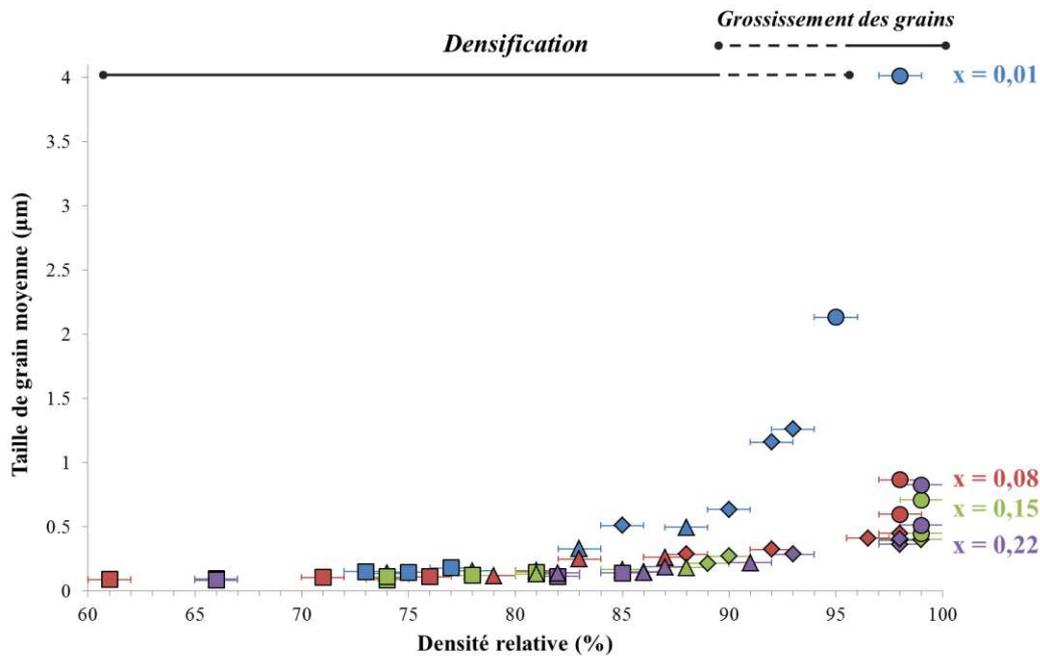
Figure 28. Profil de concentration en yttrium observé perpendiculairement à un joint de grain dans un échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$ .

### 3. Carte de frittage

Les échantillons préparés lors de cette étude (température de frittage comprise entre 1400 et 1700°C et durée de frittage de 1 à 8 heures) ont également été utilisés pour établir les cartes de frittage des différentes solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  étudiées. Les trajectoires de frittage obtenues pour  $x = 0,01$  ;  $0,08$  ;  $0,15$  et  $0,22$  ont été tracées sur la **Figure 29**.

Quelle que soit la composition considérée, deux stades distincts ont été identifiés au cours du frittage, en accord avec les tendances généralement observées dans la littérature [36,38,59–63]. La première étape correspond ainsi à une densification importante de l'échantillon, accompagnée d'une croissance limitée des grains. A l'inverse, la deuxième étape est caractérisée par une forte croissance granulaire et une faible densification additionnelle. De plus, Bernarche-Assolant *et al.* ont montré que la limite entre ces deux processus se situe généralement autour d'une densité relative de 92%, ce qui est également le cas dans cette étude [64].

Au-delà de cette tendance générale, les cartes de frittage reflètent également différentes évolutions microstructurales selon les teneurs en yttrium étudiées. En effet, les teneurs les plus élevées en éléments dopant ( $x \geq 0,08$ ) conduisent à une étape de densification, sans croissance simultanée des grains, jusqu'à 95 à 96% de la densité calculée. Comme cela a été décrit précédemment, la croissance des grains est alors limitée par le phénomène de *solute drag*. En outre, la faible granulométrie de la poudre de départ ainsi que l'homogénéisation survenant au cours du traitement thermique renforcent probablement cet effet en raison de la présence des nombreux joints de grains par unité de volume [65].



**Figure 29.** Carte de frittage obtenue lors du frittage des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  à 1400°C ( $\square$ ) ; 1500°C ( $\Delta$ ) ; 1600°C ( $\diamond$ ) et 1700°C ( $\circ$ ) pour  $x = 0,01$  ;  $0,08$  ;  $0,15$  et  $0,22$ .

A l'inverse, une croissance des grains marquée débute à partir d'une densité relative de 85% pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  et se poursuit de manière concomitante à la densification. Une nouvelle fois, cette observation est en bon accord avec la solubilité complète de l'yttrium au sein de la matrice  $\text{ThO}_2$  pour une telle teneur, qui n'entraîne pas d'enrichissement au sein des joints de grains, et donc pas d'effet de type *solute drag*. Dans ce cas, la carte de frittage indique clairement qu'il est impossible de préparer des céramiques très denses présentant une taille de grains submicrométrique. Dans ce cadre, il convient de rappeler que l'utilisation d'un électrolyte céramique dans le sodium liquide requiert une densité importante (typiquement supérieure à 97%) associée à une faible taille de grains pour résister à la corrosion ainsi qu'aux contraintes mécaniques et thermiques [66]. Ainsi, le choix de la thorine dopée à 1 mol.% en yttrium devra être proscrit tandis que de plus fortes teneurs en yttrium devront être favorisées. Ce choix devra néanmoins être appuyé par des études relatives aux propriétés électriques et à la résistance des matériaux à la corrosion par le sodium liquide (*cf Chapitre III et IV*).

## 4. Mécanismes de frittage

### 4.1 CROISSANCE GRANULAIRE

La cinétique de croissance des grains au sein d'un matériau céramique poreux peut être simplement décrite par l'équation (5) illustrée dans la partie 1.1.2 [3] :

$$D^n - D_0^n = kt \quad (5)$$

où  $k$  dépend de la température selon la loi d'Arrhenius, à savoir :

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (6)$$

$R$  représente la constante universelle des gaz parfaits,  $E_A$  est l'énergie d'activation et  $T$  est la température. En considérant le **Tableau 8** (partie 1.1.2), des valeurs de  $n$  caractéristiques d'une croissance de grains contrôlée par la mobilité des joints de grains sont attendues pour les matériaux utilisés. En effet, pour des valeurs de  $n$  égales à 2, le dopant est fortement soluble dans les grains et/ou joints de grains, n'altérant alors pas la croissance. *A contrario*, une valeur de  $n$  égale à 3 est caractéristique d'une faible solubilité du dopant au sein des grains et des joints de grains, favorisant la ségrégation aux joints de grains qui peut alors freiner la mobilité des joints de grains. Enfin, pour  $n = 4$ , la croissance est contrôlée par des phénomènes de diffusion aux joints de grains.

Lorsque  $D_0$  est très inférieur à  $D$ , ce qui est le cas lorsque l'on emploie une poudre de départ nanométrique, l'expression de la croissance des grains peut être simplifiée comme suit [20] :

$$D^n = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} t \quad (7)$$

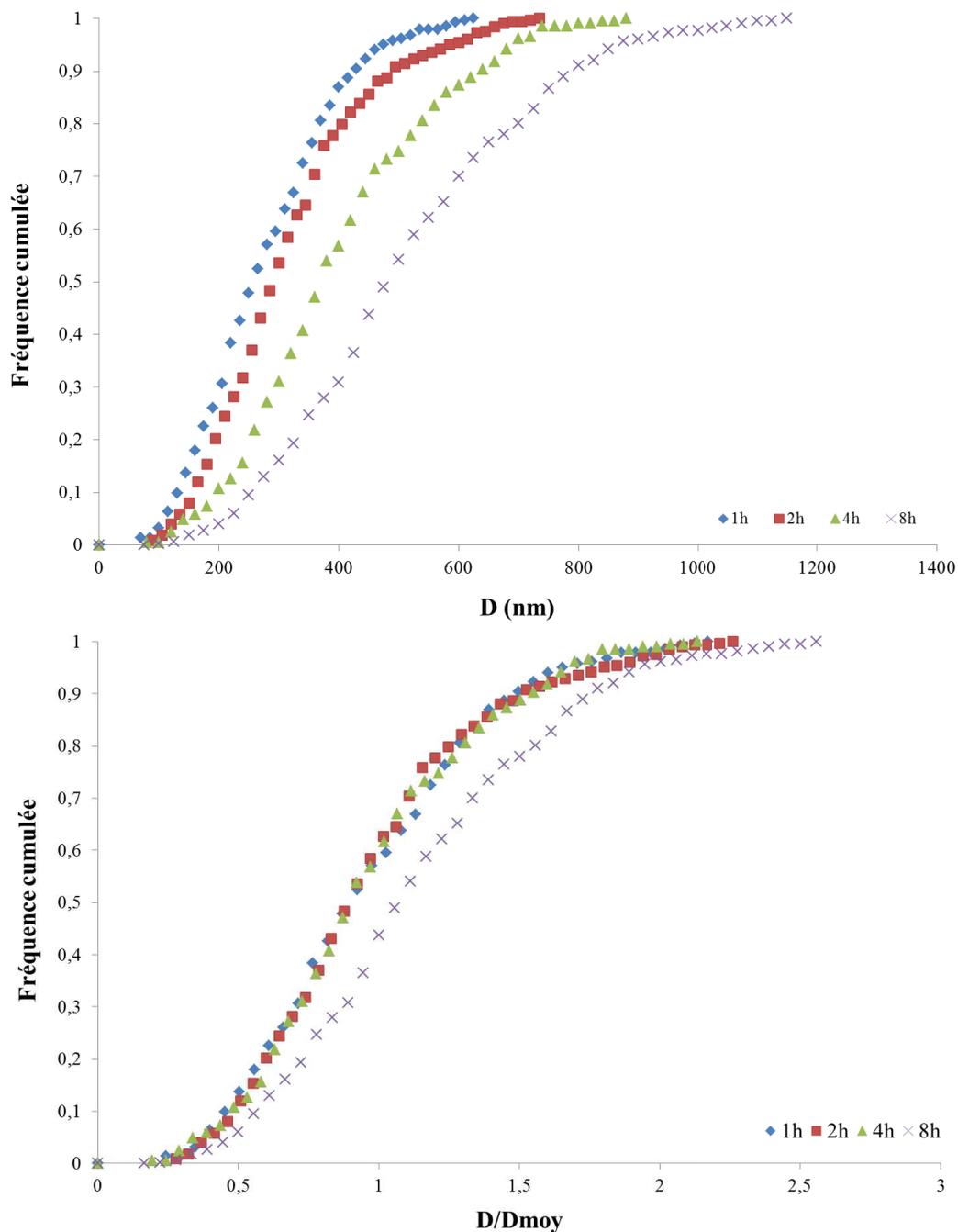
Il est important de signaler que cette équation a été établie en considérant que la distribution granulométrique normalisée au sein de l'échantillon restait identique quelle que soit la durée de frittage considérée [67]. Cette similitude résulte de l'invariance de chaque classe de taille de grains en fonction du temps (avec un rapport constant de  $x = D/D_{\text{moy}}$ ).

Dans le cas présent, une étude systématique de la croissance granulaire des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  a été réalisée en faisant varier la température et la durée de frittage. A titre d'exemple, le **Figure 30** présente la conservation de la distribution granulométrique pour

un échantillon de  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  fritté à  $1600^\circ\text{C}$ . Il s'avère ainsi que quelle que soit la durée de traitement thermique considérée entre 1 et 8 heures, la distribution de la taille des grains suit systématiquement la même tendance sigmoïdale. La croissance peut alors être considérée comme normale, ce qui exclut *de facto* l'existence de phénomènes de croissance exagérée au cours des différents traitements thermiques effectués. De plus, des résultats similaires ont été obtenus quelles que soient la composition chimique et la température de frittage considérées, indiquant que la variation de la teneur en yttrium n'est *a priori* pas susceptible de provoquer une croissance de grain exagérée.

Sur la base d'une distribution normale de la taille des grains, il est donc possible de déterminer la valeur de l'exposant  $n$ , caractéristique du mécanisme de croissance granulaire, à partir de la représentation de  $\ln(D)$  en fonction de  $\ln(t)$  comme indiqué dans l'équation :

$$n \ln(D) = \ln(t) - \frac{Ea}{RT} + \ln(k_0) \quad (8)$$



**Figure 30.** Représentation de la distribution de la taille des grains obtenue à 1600°C pour plusieurs durées de frittage dans le cas de la solution solide  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ .

Pour toutes les teneurs en yttrium et les différentes conditions de frittage étudiées, la variation de  $\ln(D)$  en fonction de  $\ln(t)$  apparaît linéaire (**Figure 31**). Cependant, plusieurs comportements ont été observés selon les conditions opératoires considérées. Tout d'abord, toutes les expériences menées à 1400°C ont conduit à une valeur de l'exposant  $n$  proche de 4. Cette température ayant été corrélée à des valeurs de densités relatives inférieures à 85%, il apparaît donc que les étapes initiales et intermédiaires du frittage des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  soient contrôlées par des phénomènes de diffusion aux joints de grains. Ces

résultats sont en accord avec les travaux antérieurs réalisés sur des échantillons d'oxyde de thorium dopé [20,23] et avec les dernières observations recueillies par Nkou Bouala *et al.* qui ont mis en évidence le caractère prédominant de la diffusion aux joints de grains durant l'étape de densification de microsphères de  $\text{ThO}_2$  entre 1000 et 1300°C [2].

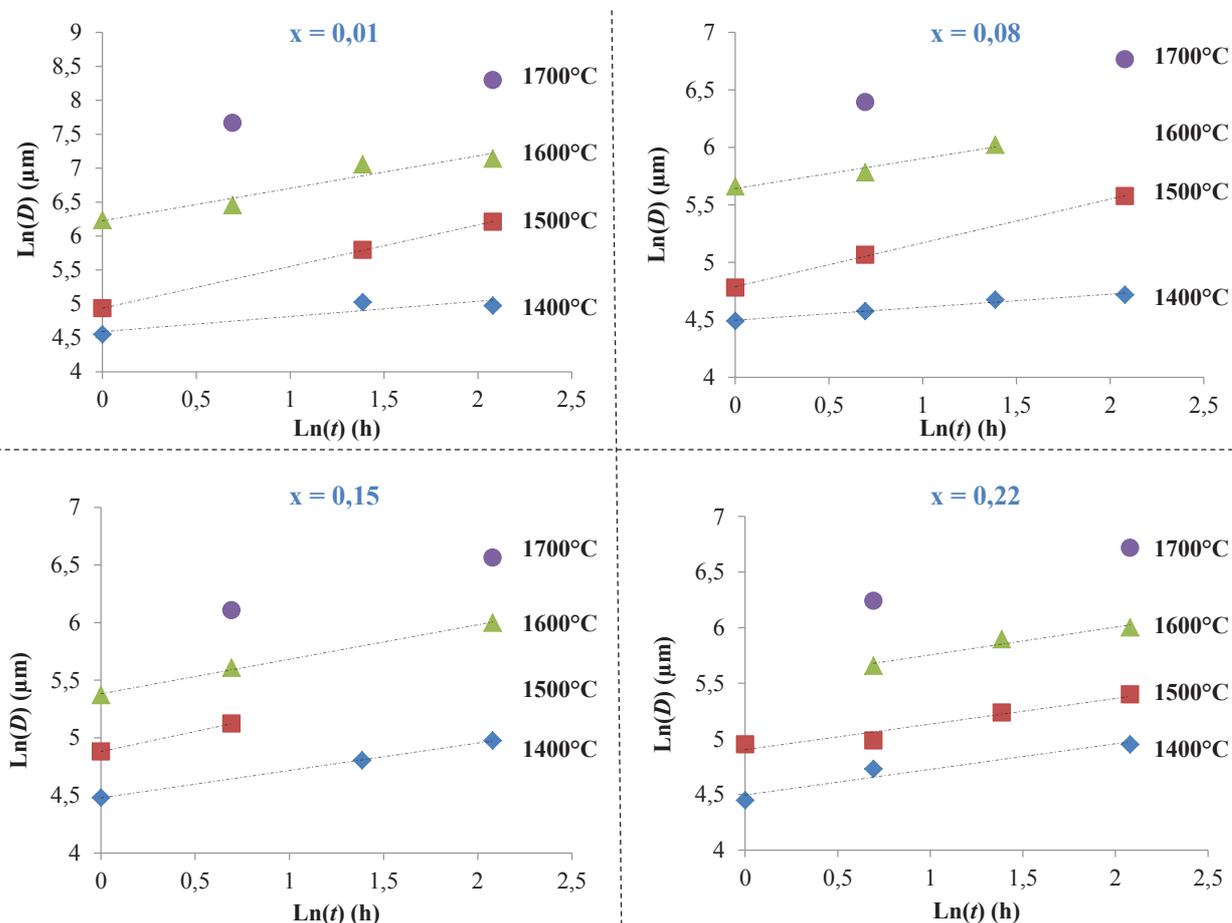


Figure 31. Variation de  $\ln(D)$  en fonction de  $\ln(t)$  durant le frittage de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  à 1400°C (◆) ; 1500°C (■) ; 1600°C (▲) et 1700°C (●).

Pour des températures plus élevées, les résultats obtenus varient selon la teneur en yttrium considérée. Ils confirment le comportement particulier de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$ , déjà mis en évidence lors des différentes observations par MEB ainsi qu'à travers la représentation de la trajectoire de frittage. En effet, les échantillons présentant une teneur de 1 mol.% ont systématiquement conduit à une valeur de  $n$  proche de 2, indiquant une forte solubilité du dopant au sein du réseau de l'oxyde de thorium, soit dans le grain, soit aux joints de grains. Ce résultat confirme l'hypothèse d'un très faible effet de *solute drag* qui n'entrave pas la mobilité des joints de grains pour une telle teneur. A l'inverse, pour les plus fortes teneurs en yttrium, typiquement comprises entre 8 et 22 mol.%, la valeur de l'exposant  $n$  est proche de 3. Dans ce cas, la ségrégation de l'yttrium au sein des joints de grains est plus importante et

entraîne un effet de *solute drag* plus important, ce qui apparaît en bon accord avec les résultats obtenus par MEB qui ont révélé une taille de grain plus faible.

### 4.2 ENERGIE D'ACTIVATION

#### 4.2.1 Détermination des valeurs d'énergie d'activation à partir des cinétiques de croissance granulaire

En complément des résultats précédents, l'énergie d'activation associée à la croissance granulaire au cours du frittage a été déterminée pour les quatre teneurs considérées en utilisant l'équation (7). Les résultats obtenus présentent une nouvelle fois un comportement spécifique de la solution solide présentant la plus faible teneur en dopant (**Tableau 11**). En effet, pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$ , l'énergie d'activation est proche de  $670 \text{ kJ.mol}^{-1}$  tandis qu'elle se situe aux alentours de  $500 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour toutes les autres compositions étudiées. Toutes ces valeurs se situent en outre dans la même gamme que celles reportées dans la littérature pour le frittage de  $\text{ThO}_2$ , en présence ou non d'adjuvants ( $500 - 650 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [13,68,69]. L'écart important relevé pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  par rapport aux autres solutions solides est cohérent avec la modification du mécanisme responsable de la croissance granulaire lors de la modification de la teneur en yttrium. De plus, cette valeur supérieure de l'énergie d'activation correspond bien à la croissance plus importante des grains observée à haute température pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$ .

#### 4.2.2 Détermination par la méthode de Dorn

Des mesures dilatométriques ont également été réalisées dans le but d'estimer l'énergie d'activation ( $E_A$ ) au cours de l'étape de frittage des échantillons. La méthode de Dorn est régulièrement utilisée dans la littérature pour accéder à une détermination rapide et directe de l'énergie d'activation associée aux premières étapes du processus de densification des matériaux céramiques [70–72]. Elle est basée sur des traitements thermiques successifs au cours desquels la vitesse de retrait d'un échantillon,  $v = d(\Delta/l_0)/dt$ , est enregistrée à une température  $T_1$  puis à une température  $T_2$  légèrement supérieure de sorte qu'aucune modification significative de la microstructure ne se produise au sein de l'échantillon entre ces deux températures. Pour ce faire, les échantillons ont été placés entre deux plaquettes de graphite puis chauffés sous vide entre  $1500^\circ\text{C}$  et  $1650^\circ\text{C}$  en utilisant des paliers successifs de 30 minutes tous les  $25^\circ\text{C}$ . Ces conditions d'analyses ont été retenues de sorte qu'elles puissent

représenter les conditions utilisées pour réaliser le frittage de l'ensemble des échantillons préparés lors de cette étude (Figure 32).

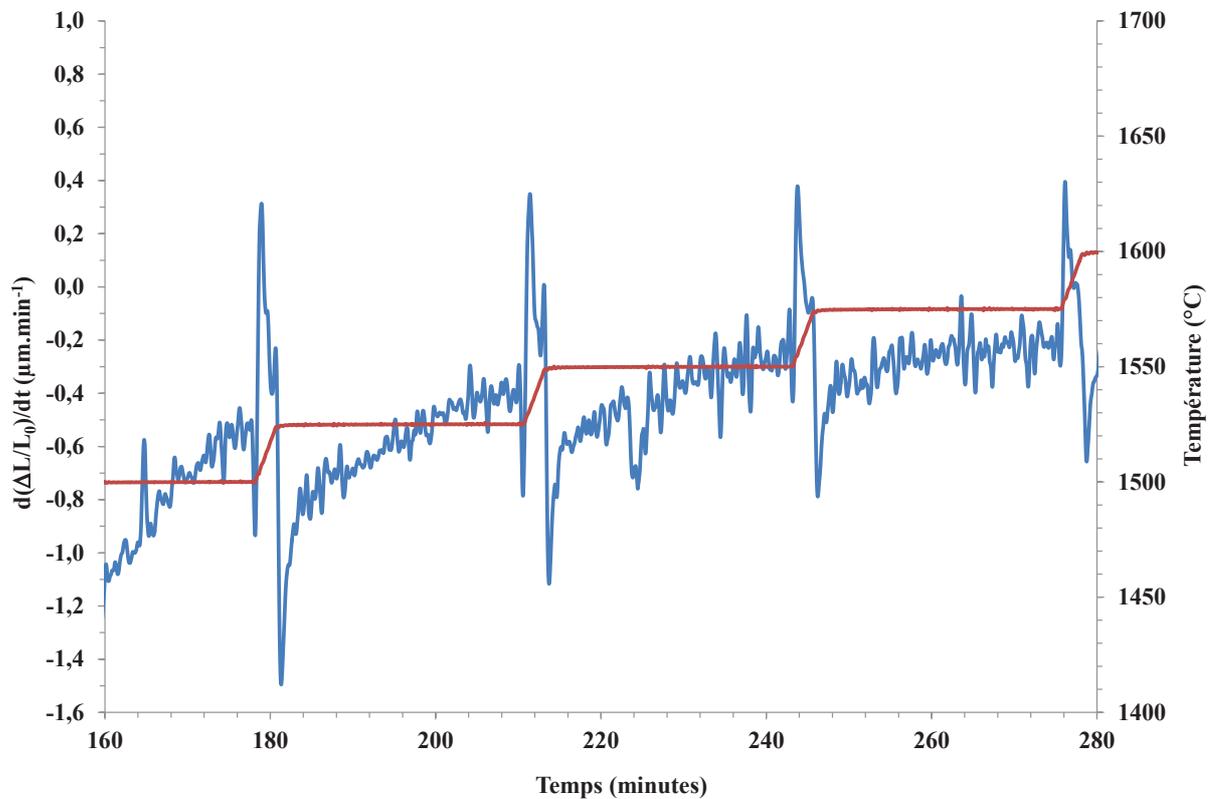


Figure 32. Détermination de l'énergie d'activation par la méthode de Dorn dans le cas de la solution solide  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$ .

Dans ces conditions, l'équation suivante est obtenue :

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Fin du palier } T_1} = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{\text{Début du palier } T_2} \quad (9)$$

Le rapport entre les vitesses de retrait peut alors être exprimé comme suit [38,73] :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{T_1}{T_2} \exp\left(\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (10)$$

L'énergie d'activation peut alors être déduite de ces deux vitesses selon l'équation :

$$E_A = \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{T_2 \times v_2}{T_1 \times v_1} \right) \quad (11)$$

Les valeurs obtenues pour  $x = 0,01$  et  $x = 0,08$  (de 400 à 450  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , **Tableau 11**), sont nettement inférieures à celles calculées à partir des cinétiques de croissance granulaire. Néanmoins, en raison du court palier isotherme utilisé, il apparaît que la densification complète de la céramique n'est pas atteinte et que les échantillons se situent encore au niveau de la première étape de densification. Sur la base d'une telle hypothèse, les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de la méthode de Dorn sont probablement caractéristiques de l'étape initiale du frittage, c'est-à-dire de la création de ponts entre les grains. Dans ces conditions, les valeurs obtenues sont en bon accord avec celle récemment obtenue par Nkou Bouala *et al.* ( $446 \pm 38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour l'élaboration d'un pont entre deux microsphères de  $\text{ThO}_2$  [2]. De plus, la différence observée entre l'énergie d'activation mesurée pour l'étape de densification et celle relevée pour la croissance des grains est similaire à celle rapportée pour d'autres matériaux, tels que  $\text{LaPO}_4$  (respectivement  $480 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $603 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [40].

**Tableau 11.** Détermination de l'énergie d'activation obtenue pour chaque teneur en yttrium par la méthode de Dorn ainsi que par la méthode de grossissement des grains et comparaison avec les valeurs extraites de la littérature.

Oxyde	$E_A$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )		Référence
$\text{ThO}_2$	650		[68,69]
$\text{ThO}_2 - 0,5 \text{ mass.\% CaO}$	525		[13]
$\text{ThO}_2$	$435 \pm 25$		[38]
$\text{ThO}_2 - 7,5 \text{ mass.\% Y}_2\text{O}_3$	497		[74]
	<b>Densification (Méthode de Dorn)</b>	<b>Croissance granulaire</b>	
$\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$	$425 \pm 30$	$672 \pm 33$	
$\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$	$450 \pm 30$	$536 \pm 27$	
$\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$	/	$507 \pm 30$	
$\text{Th}_{0,78}\text{Y}_{0,22}\text{O}_{1,89}$	/	$557 \pm 56$	

Il est également important de noter que des valeurs comparables ont été obtenues pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  et  $\text{Th}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}_{1,96}$  signifiant que si la teneur du dopant influence fortement la

croissance des grains (énergie d'activation associée à la croissance granulaire plus forte pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$ ), elle ne présente pas d'impact significatif sur le phénomène de densification.

Sur la base des résultats reportés sur les cartes de frittage (**Figure 29**), il apparaît que les deux phénomènes (densification et croissance granulaire) sont concomitants pour  $x = 0,01$  alors qu'ils sont bien distincts pour  $x \geq 0,08$  puisque le phénomène de croissance granulaire s'avère être limité par des effets de *solute drag*. La réduction de l'énergie de surface totale s'effectue alors plus facilement grâce à la densification des échantillons, expliquant alors les plus faibles valeurs d'énergies d'activation relevées pour les plus fortes teneurs, conduisant également à des matériaux très denses avec de faibles tailles de grains.

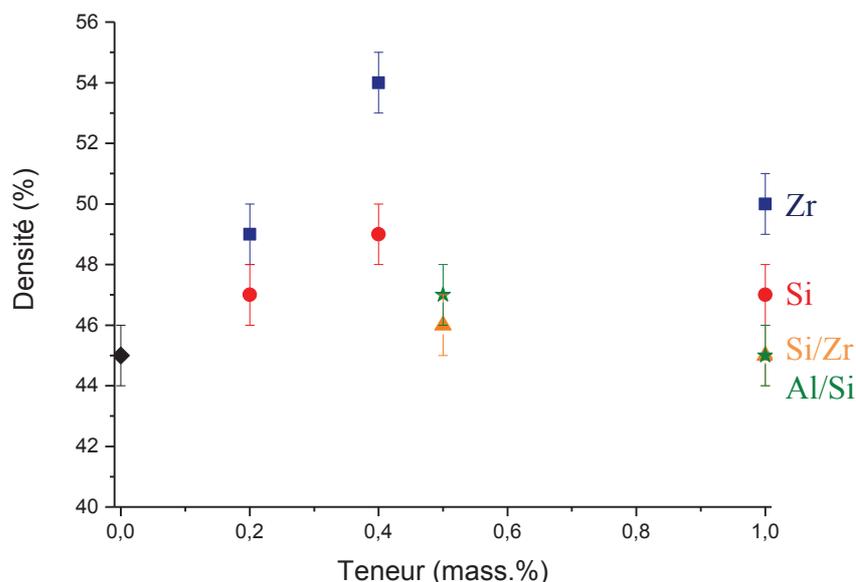
## 5. Impact des impuretés sur le frittage de $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$

Comme dans le cas des échantillons exempts d'impureté, les poudres d'oxydes mixtes contenant 0,2 ; 0,4 et 1 mass.% en zirconium, silicium et/ou aluminium ont été calcinées à 600°C pendant 4 heures puis mises en forme à température ambiante à l'aide d'une presse uniaxiale.

### 5.1 DENSITE A CRU ET ETUDE DILATOMETRIQUE

Une première étude a porté sur les densités à cru des pastilles déterminées par des mesures géométriques à l'aide d'un pied à coulisse de précision. La valeur de la densité calculée pour une solution solide à 15 mol.% en yttrium ( $9,24 \text{ g.cm}^{-3}$ ) a été utilisée comme référence pour la détermination des valeurs de densité relative des échantillons frittés contenant des impuretés.

La densité à cru des pastilles contenant des impuretés apparaît ainsi systématiquement plus élevée que les valeurs relevées pour les pastilles pures (**Figure 33**). Cet effet est en outre légèrement plus prononcé pour des pastilles contenant du silicium et du zirconium. La poudre, très fine et composée de nombreux petits amas, pourrait ainsi être plus favorable à la compaction. Cependant, lorsque le dopage atteint 1 mass.%, la densité diminue et avoisine 47%.



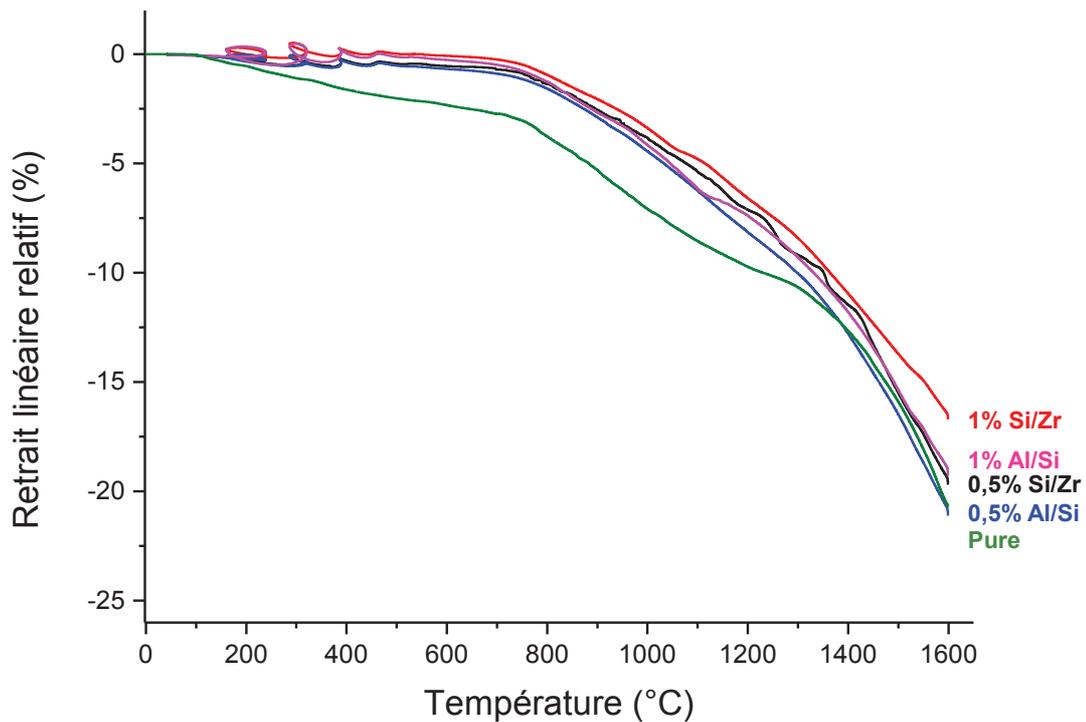
**Figure 33.** Variation de la densité à cru en fonction de la teneur massique en impuretés : Zr (■), Si (●), Si/Zr (▲) et Al/Si (★).

Par la suite, une étude dilatométrique a été menée dans le but d'évaluer l'impact des impuretés sur les différents phénomènes se déroulant au cours du traitement thermique en comparaison à un matériau pur.

D'une manière générale, des phénomènes identiques à ceux présentés dans le *paragraphe 2.1* pour des pastilles pures sont observés. La densification commence par un léger retrait entre 500 et 700°C corrélé au grossissement des cristallites contenues dans les plaquettes carrées constituant la poudre et/ou à l'élimination du carbone résiduel résultant de la conversion des précurseurs oxalate [44]. Par la suite, un retrait plus important débute à 800°C et semble ralentir aux alentours de 1200°C (frittage intra-agglomérat) tandis qu'un dernier retrait est observé au-delà de 1400°C (frittage inter-agglomérat).

Cependant, des différences sur la variation du retrait linéaire en fonction des impuretés ont pu être observées. L'incorporation d'aluminium semble présenter un léger effet sur la variation du retrait linéaire. L'ajout de faibles teneurs semble favoriser la densification alors qu'au-delà de 0,4 mass.% d'aluminium, un retrait plus faible est observé. Dans le cas du zirconium, quelle que soit la teneur massique incorporée, les variations du retrait linéaire apparaissent similaires à celles d'une pastille pure.

Enfin, il est à noter que l'étude dilatométrique réalisée sur les échantillons contenant du silicium s'est avérée difficile, notamment pour de fortes teneurs. En effet, une diminution drastique de la tenue mécanique des pastilles (délitement) a été constatée, rendant ainsi les résultats difficilement exploitables. Ainsi, lorsque le silicium est couplé à une autre impureté, l'impact sur la tenue mécanique est considérablement diminué. En effet, quelle que soit la teneur considérée, les pastilles n'apparaissent ni fissurées ni cassées après le traitement thermique. Cependant, la variation du retrait linéaire est beaucoup moins marquée aux basses températures mettant en évidence un retard important à la densification, ce qui pourrait correspondre à un mécanisme différent lors de l'introduction d'un couple d'impuretés (**Figure 34**). Pour les hautes températures, le retrait redevient par la suite proche de celui des pastilles exemptes d'impuretés.



**Figure 34.** Variation du retrait linéaire relatif ( $\Delta L/L_0$ ) en fonction de la température de pastilles incorporant un couple d'impuretés en comparaison à une pastille pure.

## 5.2 FRITTAGE ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES

De même que pour les pastilles à cru, les densités des pastilles frittées ont été déterminées par des mesures géométriques à l'aide d'un pied à coulisse de précision. La seule condition de frittage (1700°C – 8h) ayant précédemment conduit à une microstructure satisfaisant aux spécifications recherchées (densité élevée, grains submicroniques) a été utilisée pour ces échantillons.

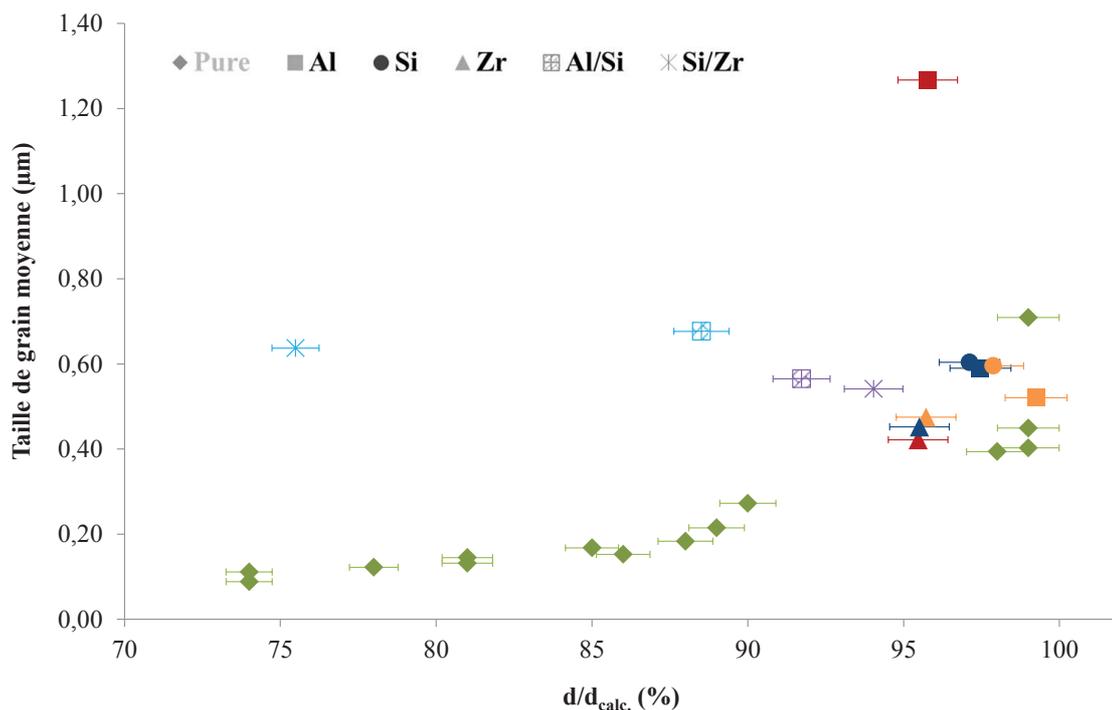
Les densités des pastilles ne contenant qu'une seule impureté sont en général comprises entre 95 et 99%, même si celles incorporant du zirconium apparaissent légèrement plus faibles.

En revanche, pour les pastilles contenant un couple d'impuretés, la densité apparaît nettement plus faible et comprise entre 75 et 95%, celle-ci diminuant lorsque que le pourcentage massique incorporé augmente. L'ajout de deux impuretés apparaît donc défavorable à la densification des pastilles.

La densité relative et la taille moyenne des grains déterminées pour les échantillons contenant des impuretés ont été reportées sur la carte de frittage de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  présentée dans la *partie 3* (**Figure 35**). En dopant la thorine yttrée avec de l'aluminium, du silicium ou du zirconium, la tendance est respectée quelle que soit la teneur et le dopant utilisé, excepté pour le matériau incorporant 1 mass.% d'aluminium. La taille de grains reste ainsi inférieure à

1  $\mu\text{m}$  et est associée à des valeurs de densités relatives très élevées. Il convient donc de conclure que l'incorporation d'impuretés au sein des matériaux ne modifie pas de façon drastique la microstructure. Ces impuretés ne sont donc pas gênantes d'un point de vue microstructural même si dans certains cas les valeurs de densités sont légèrement inférieures par rapport aux pastilles non dopées en impuretés et présentant une teneur de 15 mol.% en yttrium.

En revanche, lorsqu'un couple d'impuretés est incorporé, la microstructure des céramiques apparaît nettement plus modifiée. En effet, même si les valeurs de taille de grains restent inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , les pastilles sont peu denses et ne respectent donc pas les spécifications liées aux matériaux dans le cadre de leur utilisation en tant que céramique électrolyte en sodium. Cependant, le manque d'expériences et de caractérisations ne permettent pas de comprendre ces phénomènes observés mais cela pourrait être expliqué par la précipitation de phases secondaires qui gêneraient la densification des composés.



**Figure 35.** Représentation des données des matériaux impurs reportées sur la carte de frittage de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  : Al ( $\square$ ) ; Zr ( $\Delta$ ) ; Si ( $\circ$ ), non dopé ( $\diamond$ ) ; Al/Si ( $\boxtimes$ ) et Si/Zr ( $\ast$ ). En orange : 0,2 mass%, bleu foncé : 0,4 mass%, rouge : 1 mass% vert : pure. Couple d'impuretés : bleu clair : 0,5 mass.% et violet : 1 mass.%.



### Résumé du chapitre II

Les résultats préliminaires obtenus lors des études dilatométriques de  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ , ont montré un comportement identique pour toutes les teneurs étudiées. En effet, deux étapes de retrait ont été systématiquement identifiées (frittage intra puis inter-agglomérats) avec une densification totale des échantillons au-delà de 1600°C ou lors d'un palier de plusieurs heures à cette température.

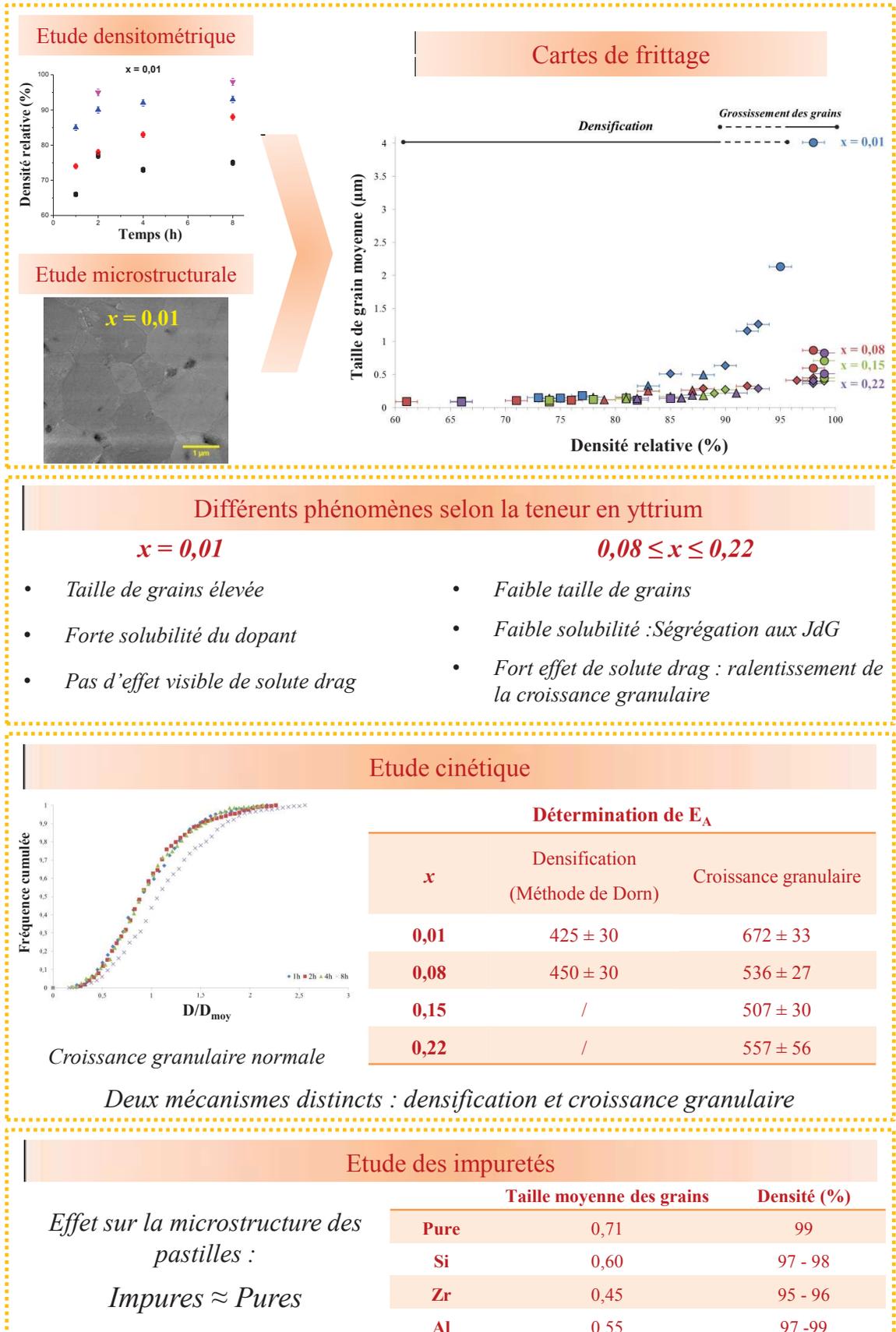
Des analyses densitométriques et granulométriques ont par la suite été menées sur des séries d'échantillons frittés à différentes températures et durées de traitement thermique. Au-delà d'un traitement thermique de 4 heures à 1600°C, les densités augmentent jusqu'à atteindre 96 – 98%, même si elles demeurent systématiquement plus faibles pour  $x = 0,01$ . De plus, la taille moyenne des grains dépend fortement de la composition chimique du matériau. Les échantillons contenant une faible teneur en yttrium ( $x = 0,01$ ) présentent systématiquement une taille de grain supérieure à celle relevée pour les autres compositions étudiées. Le phénomène de freinage par les solutés (solute drag) a été proposé pour expliquer un tel phénomène. En effet, pour les teneurs élevées en yttrium, cet élément a tendance à migrer aux joints de grains lors du traitement thermique, ralentissant alors la mobilité des joints de grains et donc la croissance granulaire.

Par ailleurs, les échantillons préparés ont également été utilisés afin d'établir des cartes de frittage. Quelle que soit la composition considérée, deux stades ont été identifiés : une densification importante de l'échantillon suivie d'une forte croissance granulaire. Toutefois, la singularité de la solution solide  $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$  a de nouveau été mise en évidence, montrant qu'il n'était pas possible d'obtenir des échantillons denses et présentant une taille de grains submicrométrique.

Une étude cinétique systématique de la croissance granulaire des solutions solides  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  a été réalisée. Des valeurs comparables d'énergies d'activation associées au phénomène de densification ont été obtenues pour  $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$  et  $Th_{0,92}Y_{0,08}O_{1,96}$  (425 – 450  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) signifiant qu'il n'y a pas d'impact de la teneur en yttrium sur les phénomènes de densification. Cependant, l'énergie d'activation associée à la croissance granulaire est plus forte pour  $Th_{0,99}Y_{0,01}O_{1,995}$  que les autres teneurs étudiées (670 contre 550  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Enfin, des échantillons contenant des teneurs contrôlées en impuretés ont été frittés à 1700°C pendant 8 heures. L'incorporation d'impuretés au sein des matériaux ne modifie pas de façon drastique la microstructure même si l'incorporation de silicium diminue la tenue mécanique des matériaux.

## Fiche résumé



### Références bibliographiques :

- [1] D. Bernache-Assollant, dans : "*Chimie-physique du frittage*", Livre, Hermes Science Publications, **1993**.
- [2] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, J. Monnier, C. Ricolleau, N. Dacheux, R. Podor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2017**, 37, 727–738.
- [3] S.K. Dutta, R.M. Spriggs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, 53, 61–62.
- [4] F. Nichols, *J. Appl. Phys.*, **1966**, 37, 4599.
- [5] W. Kingery, B. Francois, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1965**, 48, 546.
- [6] J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **1962**, 10, 789–798.
- [7] R.J. Brook, *Scr. Metall.*, **1968**, 2, 375–378.
- [8] M. Hillert, *Acta Metall.*, **1965**, 13, 227–238.
- [9] I.C. Cosentino, R. Muccillo, *J. Nucl. Mater.*, **2002**, 304, 129–133.
- [10] G.D. White, L.A. Bray, P.E. Hart, *J. Nucl. Mater.* **1981**, 96, 305–313.
- [11] J.M. Pope, K.C. Radford, *J. Nucl. Mater.* **1974**, 52, 241–254.
- [12] S. Kantan, R. Raghavan, G. Tendolkar, dans : "*Sintering of Thorium and Thoria*", Conférence, Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Genève, **1958**.
- [13] T.R.G. Kutty, K.B. Khan, P.V. Hegde, J. Banerjee, A.K. Sengupta, S. Majumdar, H.S. Kamath, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 327, 211–219.
- [14] K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, A. Singh, P.R. Vasudeva Rao, *J. Nucl. Mater.*, **2002**, 306, 1–9.
- [15] P.J. Jorgensen, W.G. Schmidt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, 53, 24–27.
- [16] C. Morgan, K. Mccorkle, G. Powell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1976**, 59, 104–107.
- [17] L. Claparede, N. Clavier, N. Dacheux, A. Mesbah, J. Martinez, S. Szenknect, P. Moisy, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11702–11714.
- [18] P. Balakrishna, B.P. Varma, T.S. Krishnan, T.R.R. Mohan, P. Ramakrishnan, *J. Nucl. Mater.*, **1988**, 160, 88–94.
- [19] T.R.G. Kutty, K.B. Khan, A. Kumar, H.S. Kamath, *Sci. Sinter.*, **2009**, 41, 103–115.
- [20] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2002**, 22, 27–34.
- [21] T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, J. Banerjee, K.B. Khan, A.K. Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S. Kamath, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, 312, 224–235.
- [22] A. Pieragnoli, dans : "*Influence de l'adjuvant de frittage Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'homogénéisation de la repartition en plutonium au sein d'une pastille MOX hétérogène*", Thèse de l'Université de Limoges, **2007**.
- [23] S.N. Laha, A.R. Das, *J. Nucl. Mater.*, **1971**, 39, 285–291.

- [24] A. Yayli, S. Kirtay, E. Oktay, A. Van, M.T. Aybers, L. Çolak, *Key Eng. Mater.*, **2004**, 264, 305–308.
- [25] K. El Adham, A. Hammou, *Solid State Ion.*, **1983**, 9, 905–912.
- [26] G.S. Godoi, D.P.F. De Souza, *Solid State Ion.*, **2009**, 180, 1587–1592.
- [27] J.A. Allemann, B. Michel, H.-B. Märki, L.J. Gauckler, E.M. Moser, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1995**, 15, 951–958.
- [28] Y. Yoshizawa, T. Sakuma, *ISIJ Int.*, **1989**, 29, 746–752.
- [29] S. Ii, H. Yoshida, K. Matsui, N. Ohmichi, Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89, 2952–2955.
- [30] R. Chaim, G. Basat, A. Kats-Demyanets, *Mater. Lett.*, **1998**, 35, 245–250.
- [31] P.-L. Chen, I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 1793–1800.
- [32] M. Hartmanová, V. Šály, F. Hanic, M. Pisarčík, H. Ullmann, *J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 4313–4317.
- [33] C. Greskovich, C.R. O'clair, M.J. Curran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1972**, 55, 324–325.
- [34] R.D. Purohit, S. Saha, A.K. Tyagi, *J. Nucl. Mater.*, **2003**, 323, 36–40.
- [35] S.-J.L. Kang, Y.-I. Jung, *Acta Mater.*, **2004**, 52, 4573–4578.
- [36] J. Kanters, U. Eisele, J. Rödel, *Acta Mater.*, **2000**, 48, 1239–1246.
- [37] T.R.G. Kutty, K.B. Khan, P.V. Hegde, A.K. Sengupta, S. Majumdar, H.S. Kamath, *Sci. Sinter.*, **2003**, 35, 125–132.
- [38] N. Clavier, R. Podor, L. Deliere, J. Ravaux, N. Dacheux, *Mater. Chem. Phys.*, **2013**, 137, 742–749.
- [39] G. Bernard-Granger, C. Guizard, *Acta Mater.*, **2007**, 55, 3493–3504.
- [40] D. Bregiroux, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, *Ceram. Int.*, **2009**, 35, 1115–1120.
- [41] P.-L. Chen, I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, 77, 2289–2297.
- [42] Y. Yoshizawa, T. Sakuma, *Isij Int.*, **1989**, 29, 746–752.
- [43] M. Gabard, Y. Cherkaski, N. Clavier, L. Brissonneau, M.C. Steil, J. Fouletier, A. Mesbah, N. Dacheux, *J. Alloys Compd.*, **2016**, 689, 374–382.
- [44] J. Martinez, N. Clavier, T. Ducasse, A. Mesbah, F. Audubert, B. Corso, N. Vigier, N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2015**, 35, 4535–4546.
- [45] L. Ramond, D. Horlait, T. Delahaye, G. Jouan, A. Gauthé, B. Arab-Chapelet, S. Picart, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2016**, 36, 1775–1782.
- [46] N. Hingant, N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda, F. Abraham, *J. Nucl. Mater.*, **2009**, 385, 400–406.
- [47] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, J. Léchelle, A. Mesbah, N. Dacheux, R. Podor, *Ceram. Int.*, **2015**, 41, 14703–14711.

- [48] G.I. Nkou Bouala, N. Clavier, S. Martin, J. Léchelle, J. Favrichon, H.P. Brau, N. Dacheux, R. Podor, *J. Phys. Chem. C.*, **2016**, 120, 386–395.
- [49] A. Maître, D. Beyssen, R. Podor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2004**, 24, 3111–3118.
- [50] W. Rasband, Logiciel : ImageJ software, <https://imagej.nih.gov/ij/>, **2015**.
- [51] S. Kimball, P. Mattis, Logiciel : Gimp software, [www.gimp.org/fr/](http://www.gimp.org/fr/), **2015**.
- [52] R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 787–792.
- [53] A. Maître, D. Beyssen, R. Podor, *Ceram. Int.*, **2008**, 34, 27–35.
- [54] S.P.S. Badwal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1987**, 6, 1419–1421.
- [55] M. Matsui, T. Soma, I. Oda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 198–202.
- [56] X. Guo, R. Waser, *Prog. Mater. Sci.*, **2006**, 51, 151–210.
- [57] Y.Y. Lei, Y. Ito, N.D. Browning, T.J. Mazanec, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, 85, 2359–2363.
- [58] W.J. Bowman, J. Zhu, R. Sharma, P.A. Crozier, *Solid State Ion.*, **2015**, 272.
- [59] C. Clausell, A. Barba, L. Nuño, J.C. Jarque, *Ceram. Int.*, **2016**, 42, 4256–4261.
- [60] G. Bernard-Granger, C. Guizard, A. Addad, *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 6316–6324.
- [61] M.-W. Wu, Y.-C. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2015**, 98, 163–170.
- [62] D.Y. Kosyanov, P.V. Mateichenko, I.O. Vorona, R.P. Yavetskii, A.V. Tolmachev, *J. Superhard Mater.*, **2015**, 37, 63–65.
- [63] L. Chrétien, L. Bonnet, R. Boulesteix, A. Maître, C. Sallé, A. Brenier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2016**, 36, 2035–2042.
- [64] D. Bernache-Assollant, dans : " *Frittage : aspects physico-chimiques- Partie I : frittage en phase solide*", [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), af6620, **2005**.
- [65] A. Michels, C.E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer, D.T. Wu, *Acta Mater.*, **1999**, 47, 2143–2152.
- [66] R. Ganesan, S. Vivekanandhan, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, R.S. Srinivasa, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 325, 134–140.
- [67] W.W. Mullins, J. Viñals, *Acta Metall. Mater.*, **1993**, 41, 1359–1367.
- [68] H. Matzke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, 86, 1243–1256.
- [69] H. Matzke, *J. Nucl. Mater.*, **1983**, 114, 121–135.
- [70] P. Dehaut, L. Bourgeois, H. Chevrel, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 299, 250–259.
- [71] D. Lahiri, S.V. Ramana Rao, G.V.S. Hemantha Rao, R.K. Srivastava, *J. Nucl. Mater.*, **2006**, 357, 88–96.
- [72] J.J. Bacmann, G. Cizeron, *J. Nucl. Mater.*, **1969**, 33, 271–285.
- [73] R. Podor, N. Clavier, J. Ravaux, L. Claparede, N. Dacheux, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, 95, 3683–3690.
- [74] S. Jamil, R. Brook, *Br. Ceram. Trans. J.*, **1991**, 90, 39–44.





***Chapitre III :***  
***Conductivité ionique d'oxydes***  
***mixtes de thorium et***  
***d'yttrium***



### Chapitre III

<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>131</b>
1.1 CONDUCTIVITE IONIQUE PAR IONS OXYDES .....	131
1.1.1 Généralités .....	131
1.1.2 Introduction de la conductivité ioniques d'oxydes et d'oxydes mixtes de type fluorine .....	132
1.1.3 Paramètres influençant la conductivité d'un matériau.....	133
1.2 CONDUCTIVITE DE $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR .....	137
<b>2. METHODE DE MESURE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE (SI) SUR DES PASTILLES DE <math>\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}</math>.....</b>	<b>140</b>
2.1 PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....	140
2.1.1 Généralités .....	140
2.1.2 Grandeurs caractéristiques à extraire.....	142
2.2 MONTAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	143
2.2.1 Dispositif expérimental.....	143
2.2.2 Détermination du protocole expérimental.....	144
2.3 ECHANTILLONS RETENUS.....	146
2.4 ASPECT GENERAL DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ .....	147
<b>3. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES GRAINS .....</b>	<b>150</b>
3.1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN YTTRIUM SUR LA CONDUCTIVITE.....	150
3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET ENERGIE D'ACTIVATION .....	151
3.3 INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE .....	156
<b>4. CARACTERISATION ELECTRIQUE DES JOINTS DE GRAINS.....</b>	<b>157</b>
4.1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUE DES JOINTS DE GRAINS : COMPORTEMENT OBSERVE POUR LES TENEURS ELEVEES ( $x \geq 0,08$ ) .....	158
4.2 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DES JOINTS DE GRAINS : COMPORTEMENT A FAIBLE TENEUR EN YTTRIUM ( $x = 0,01$ ).....	159
4.3 DISCUSSION .....	164
4.3.1 Hypothèse liée à la présence d'impuretés .....	164
4.3.2 Modèle parallèle.....	166
4.3.3 Modèle de la charge d'espace .....	167
4.3.4 Résumé.....	168
<b>5. IMPACT DES IMPURETES SUR LA CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....</b>	<b>169</b>
<b>RESUME DU CHAPITRE III .....</b>	<b>176</b>



### 1. Etat de l'art

#### 1.1 CONDUCTIVITE IONIQUE PAR IONS OXYDES

##### 1.1.1 Généralités

La conductivité ionique a été observée pour la première fois par Nernst en 1899 suite à son étude sur les lampes à incandescence électrique utilisant un filament à base d'une solution solide de zirconite yttrée [1]. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées sur des matériaux conducteurs par ions oxyde pour diverses applications telles que les céramiques électrolytes utilisées dans les piles à combustibles de type SOFC (*Solid Oxide Fuel Cells*), reposant fréquemment sur des structures de type fluorite à base de zirconite ou de cérium dopées [2–5], les membranes séparatrices d'oxygène [6,7], les cellules d'électrolyse de l'eau à haute température [8,9], ou encore l'élaboration de sondes électrochimiques [10–13]. Cette dernière application suscite notamment un intérêt pour la mesure de l'oxygène dans les fluides caloporteurs (Pb, Na ...) au moyen de céramiques à base d'oxydes de cations tétravalents ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ThO}_2$ ) dopés ou stabilisés par des cations trivalents ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ...) [14–16].

D'une manière générale, la conductivité des matériaux est assurée par des contributions ioniques mais également électroniques [17]. Pour le bon fonctionnement d'une sonde électrochimique, le matériau électrolyte doit être purement conducteur ionique, ce qui implique que la conductivité ionique  $\sigma_i$  soit largement prédominante sur la conductivité électronique  $\sigma_{el}$  (avec  $\sigma_{el} = \sigma_e + \sigma_h$ , respectivement conductivités par électrons libres et par trous d'électrons). En d'autres termes, pour être conducteur ionique, 99% de la conductivité de l'électrolyte doit provenir des porteurs de charges ioniques. Ce sont les défauts tels que les lacunes et les interstitiels qui permettent la diffusion des ions à travers le réseau cristallin. Toutefois, les conductivités ionique et électronique varient différemment en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène. Les domaines ioniques des électrolytes peuvent donc être bornés suivant la représentation d'un diagramme type ( $[p_{O_2}]/[\sigma]$ ), dit de Brouwer (**Figure 36**) [18].

Il est donc important de pouvoir situer le domaine où la conduction est purement ionique pour l'utilisation d'une céramique comme électrolyte solide pour une sonde électrochimique à oxygène.

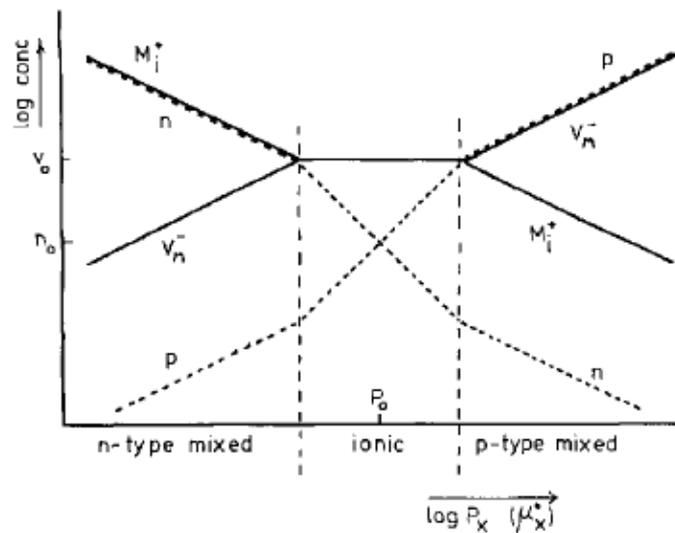


Figure 36. Diagramme de Brouwer typique pour une oxyde de type MO [18].

A forte pression partielle d'oxygène, la conductivité est principalement assurée par trous d'électrons  $\sigma_h$  alors que pour des faibles  $p_{O_2}$ , la conductivité ionique est prédominante jusqu'à des  $p_{O_2}$  très faibles où une conduction de type  $n$  apparaît (à différents seuils de pression partielle d'oxygène selon les oxydes considérés).

### 1.1.2 Introduction de la conductivité ionique d'oxydes de type fluorine

D'une façon générale, une conductivité ionique élevée dans la structure fluorine d'un oxyde de type  $MO_2$  est facilitée par la création de défauts (formation de lacunes d'oxygène) obtenue par la substitution d'un demi ou d'un atome d'oxygène et d'un cation hôte par un autre cation trivalent [19] ou divalent [20,21] conduisant ainsi à la formation de solutions solides sous-stœchiométriques en oxygène.

A titre d'exemple, l'équation (12) représente la création, selon la notation de Kröger-Vink, de lacunes par incorporation d'ions yttrium au sein de la structure fluorine du dioxyde de thorium  $ThO_2$  [22,23] :



Ainsi, chaque ajout de deux atomes d'yttrium dans la structure conduit à la création d'une lacune d'oxygène.

Différents auteurs suggèrent également que dans un tel matériau et à des températures et pressions en O<sub>2</sub> élevées ( $p_{O_2}$ ) l'excès d'oxygène peut « réagir » avec les lacunes et ainsi former des trous comme décrit par Kiukkola et Wargner [20] ou encore Bauerle [24] :



Où  $O_{\text{O}}^{2-}$  représente un ion d'oxygène,  $V_{\text{O}}$  une lacune d'oxygène et  $h$  un trou.

La conductivité d'une céramique dopée dépend également d'un certain nombre de paramètres, tels que la température, la nature du dopant ou d'impuretés au sein de la céramique...

#### 1.1.3 Paramètres influençant la conductivité d'un matériau

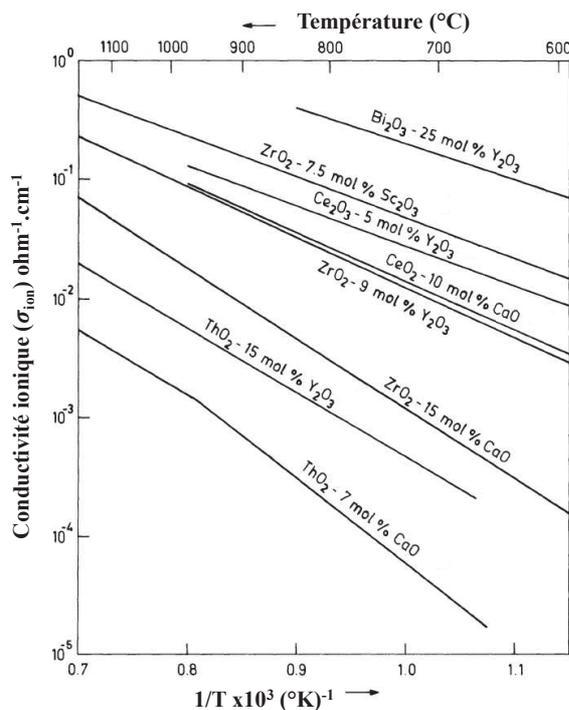
##### 1.1.3.1 Effet de la température

La température a une forte influence sur la conductivité des matériaux comme l'illustre l'équation de Nernst-Einstein :

$$\sigma T = Ae^{\left(-\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (14)$$

Où  $\sigma$  représente la conductivité,  $E_A$  est l'énergie d'activation liée à la diffusion de l'oxygène,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $A$  est un facteur pré-exponentiel [25].

Choudhary *et al.* ont comparé la conductivité ionique de certains oxydes en fonction de la température (**Figure 37**) [26]. Outre le fait que certains oxydes dopés à une même teneur du même élément sont plus conducteurs que d'autres, il est important de constater que la conductivité augmente en fonction de la température selon la fonction linéaire  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  comme indiqué par l'équation (14).



**Figure 37.** Comparaison de la conductivité ionique d'oxydes mixtes en fonction de la température [26].

Cette influence trouve son origine dans les mécanismes de diffusion mis en jeu. L'énergie d'activation, limitée par la migration des lacunes, est liée au processus de diffusion.

### 1.1.3.2 Effet de la nature et de la concentration du dopant

Différentes études ont été menées sur les dioxydes de cations tétravalents ( $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$  et  $Th^{4+}$ ) dopés avec des cations di- et trivalents (le plus souvent  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  mais également  $CaO$ ) [20,27–31]. D'une manière générale, les mesures de conductivité réalisées mettent en évidence une conductivité plus faible pour un dopant de type  $CaO$  que pour  $Y_2O_3$  [32–35].

La concentration du dopant joue également un rôle important sur la conductivité des matériaux. Par exemple, Bauerle a montré que la conductivité augmentait proportionnellement à la concentration en yttrium au sein de  $ThO_2$  pour de faibles teneurs, variant typiquement de 0,01 à 0,1 mol.% d'yttrium [24]. Cependant pour des teneurs plus importantes, la variation de la conductivité se comporte différemment. En effet, celle-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue pour des teneurs supérieures à 15 mol.% en yttrium (**Figure 38 a**) [21,24,36]. La légère différence de conductivité entre les trois auteurs pour les mêmes matériaux pourrait avoir pour origine des différences d'élaboration et de densification des échantillons. Le maximum de conductivité se situe néanmoins systématiquement autour de 15 mol.% en yttrium et correspond à 3,75% de

lacunes au sein du sous-réseau oxygène du matériau. Ce maximum de conductivité a par ailleurs été confirmé à travers de nombreuses études [21,26,30,36]. Celles-ci montrent également que la conductivité est diminuée au-delà de 15 mol.% en yttrium mais précisent que des phénomènes de saturation de la conductivité débutent autour de 10 mol.% en yttrium et semblent engendrer la diminution de la conductivité au-delà de 15% [33,36]. Ces résultats concordent également avec ceux obtenus pour d'autres matériaux, tels que les solutions solides  $ZrO_2$ -CaO, où des maxima similaires ont été observés [19] même si Kilner généralise ce maximum de conductivité autour de 8 mol.% en élément dopant pour tous les systèmes cristallisant dans la structure fluorine [37].

Les phénomènes de saturation de la conductivité sont expliqués par Skinner *et al.* par des interactions entre la lacune et l'élément dopant dues à la contrainte élastique générée sur le réseau entre l'hôte et le dopant [38]. De plus, le maximum de conductivité est généralement associé à un minimum de l'énergie d'activation (avec un petit décalage possible dû à la contribution du terme pré-exponentiel dans l'équation (14) comme le montre également la **Figure 38 b** pour  $CeO_2$ ) [37]. En revanche, la baisse de l'énergie d'activation, à haute température, traduit le passage à un domaine où la conductivité n'est plus limitée que par le nombre de porteurs apportés par le dopant, et non plus par les paires associées (complexes lacune/dopant) [39]. En effet, Guo *et al.* ont mis en avant la formation d'amas de lacunes prédominants à basses températures, typiquement inférieures à 560°C, pour la cérine et la zircone yttrée [40].

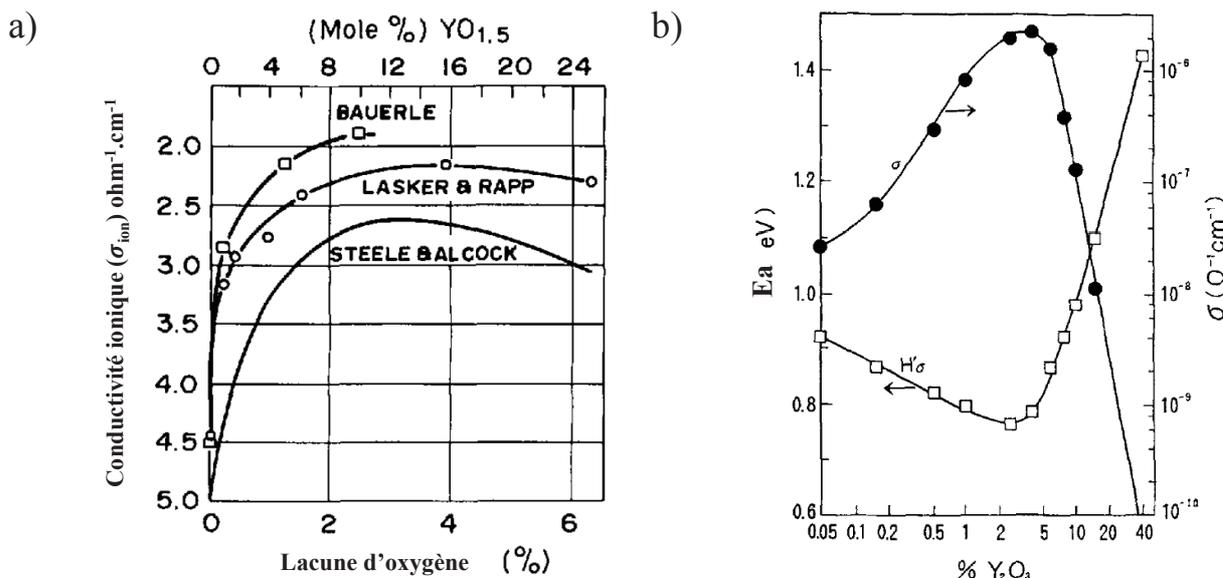


Figure 38. Illustration de la variation de la conductivité en fonction de la teneur en yttrium dans  $\text{ThO}_2$  selon trois auteurs [21,24,36] à  $1000^\circ\text{C}$  (a). Représentation de la variation de la conductivité en fonction de la teneur en yttrium dans  $\text{CeO}_2$  et de l'énergie d'activation [41] (b).

Enfin, Lasker et Rapp ont représenté l'effet de la concentration d'yttrium sur la conductivité électrique de  $\text{ThO}_2$  en fonction de la pression partielle en oxygène et de la teneur en dopant sur un diagramme de type Brouwer (Figure 39) [36]. La teneur en élément dopant joue ainsi un rôle important sur le domaine de prédominance de la conductivité ionique : plus la teneur en dopant est faible, plus le domaine de conductivité ionique est restreint. Il est aussi important de préciser que la thorine yttrée est conductrice ionique seulement à basse  $p_{\text{O}_2}$  et électronique à trous pression partielle supérieur à  $10^{-6}$  atm.

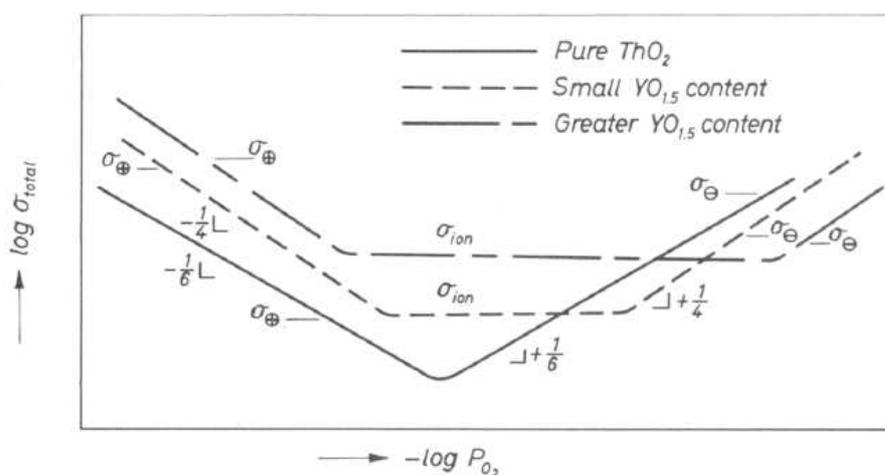


Figure 39. Evolution de la conductivité de  $\text{ThO}_2$  et de solutions solides de thorine yttrée en fonction de la pression partielle de dioxygène à température constante [36].

### 1.1.3.3 Effet de la microstructure et des impuretés

La microstructure a un rôle important sur les propriétés électriques d'un matériau. La spectroscopie d'impédance a, en particulier, permis de séparer les différentes contributions des grains et joints de grains au sein du matériau.

Schouler *et al.* ont ainsi étudié l'effet de la microstructure sur la conductivité d'échantillons de  $ZrO_2$  dopés avec 10 mol.% d'yttrium. Pour des températures de frittage allant de 1400 à 1800°C, l'évolution de la microstructure est caractérisée par une forte croissance granulaire, dernière étape du frittage. Il apparaît alors que la conductivité du grain reste stable tandis que la réponse liée aux joints de grains augmente avec la température de frittage. Cette modification trouve son origine dans la diminution de la porosité intergranulaire qui favorise les contacts entre les grains mais également par la présence d'impuretés (silice), augmentant alors la conductivité [42].

Gerhardt *et al.* ont également étudié l'effet de la microstructure sur la conductivité d'échantillons de cérine dopés avec des cations trivalents [43,44]. S'ils ne mettent pas en évidence de nette évolution de la conductivité avec la densité (entre 70% et 95% de la densité théorique pour  $CeO_2-Gd_2O_3$  à 6 mol.%), il apparaît que la contribution des joints de grains est modifiée de façon drastique par l'introduction d'impuretés ( $SiO_2$  dans cette étude). En effet, les impuretés diffusent préférentiellement aux joints de grains (phénomène de ségrégation localisée) et entraînent donc l'augmentation de la résistivité pour la contribution de blocage (définie dans la *partie 2.1*) [45]. D'autres auteurs ont également mis en avant de tels phénomènes liés aux impuretés sur la conductivité des joints de grains sur des composés à base de zircone [46] ou de cérine [40].

## 1.2 CONDUCTIVITE DE $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la thorine yttrée en faisant varier différents paramètres comme la teneur en yttrium, la pression partielle en oxygène et la température de mesure de la conductivité. Le **Tableau 12** recense la plupart des études menées sur les conductivités du composé  $Th_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$  en mettant en avant les différentes conductivités et énergies d'activation suivant la teneur en élément dopant.

### Chapitre III : Conductivité ionique d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

**Tableau 12.** Récapitulatif des données expérimentales relatives à la conductivité des solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ .

Teneur en yttrium (mol.%)	Conditions d'analyses		Conductivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	Energie d'activation (eV)	Références
	T (°C)	$P_{\text{O}_2}$ (atm)			
0,5	400 - 800	$10^{-6}$	500°C : $6 \times 10^{-6}$ 800°C : $7 \times 10^{-4}$	1,3	[47,48]
	1048 - 1400	$1 - 10^{-20}$	1000°C : $1 \times 10^{-3}$	1,1	[30,49]
0,87	800 - 1100	$1 - 10^{-6}$	800°C : $7,08 \times 10^{-5}$	1,46	[36]
1	400 - 1200	$1 - 10^{-6}$	608°C : $1,6 \times 10^{-5}$ 700°C : $1 \times 10^{-4}$	1,25	[50]
2	400 - 1200	$1 - 10^{-6}$	/	1,19	[50]
8	400 - 800	$10^{-6}$	500°C : $5,3 \times 10^{-5}$ 800°C : $2,8 \times 10^{-3}$	1,1	[47,48]
	1048 - 1400	$1 - 10^{-20}$	1000°C : $1,1 \times 10^{-2}$	0,94	[30,49]
10	26 - 400	$1 - 10^{-20}$	1000°C : $1 \times 10^{-2}$	0,95	[49]
	400 - 1200	$1 - 10^{-6}$	608°C : $1,6 \times 10^{-4}$ 700°C : $6,7 \times 10^{-4}$	1,19	[50]
13	900 à 1600°C	/	/	1,1	[23]
15	/	/	/	1	[21]
	800 à 1100°C	$1 \text{ à } 10^{-6} \text{ atm}$	800°C : $1,58 \times 10^{-3}$	1,2	[36]
	920 à 1175°C	$10^{-25} \text{ à } 10^{-35} \text{ atm}$	/	1	[51]
	400 à 1200°C	$1 \text{ à } 10^{-6} \text{ atm}$	608°C : $2,5 \times 10^{-4}$ 700°C : $2,6 \times 10^{-4}$	1,15	[50]
	1048 à 1400°C	$1 \text{ à } 10^{-20} \text{ atm}$	1000°C : $1,5 \times 10^{-2}$	0,94	[30,49]
22	400 à 800°C	$10^{-6} \text{ atm}$	500°C : $6,5 \times 10^{-5}$ 800°C : $3,9 \times 10^{-3}$	1,1	[47,48]
	800 à 1100°C	$1 \text{ à } 10^{-6} \text{ atm}$	800°C : $1 \times 10^{-3}$	1,2	[36]
	1048 à 1400°C	$1 \text{ à } 10^{-20} \text{ atm}$	1000°C : $9 \times 10^{-3}$	1,2	[30,49]

D'une manière générale, les expériences ont été réalisées à une pression partielle d'oxygène permettant une conductivité purement ionique du matériau. De plus, les gammes de températures étudiées sont très étendues, et généralement situées entre 300 à 1100°C, même si certains auteurs ont travaillé à plus haute température.

Les résultats présentés ci-dessus restent néanmoins sensiblement identiques. La conductivité augmente ainsi avec la température et la teneur en dopant, pour laquelle le maximum de conductivité semble se situer entre 8 et 15 mol.% en yttrium. Par ailleurs, pour des teneurs en yttrium inférieures à 1 mol.%, l'énergie d'activation varie de 1,25 à 1,46 eV. Elle diminue ensuite pour des teneurs plus élevées jusqu'à atteindre un minimum autour de 8 à 15 mol.% avec des valeurs variant de 1 à 1,15 eV. Au-delà de cette teneur, l'énergie d'activation augmente à nouveau, impliquant de nouveaux mécanismes tels qu'évoqués précédemment.

Hammou a cependant mis en évidence un changement de l'énergie d'activation suivant les températures étudiées [30,49]. Ces résultats sont également confirmés par Bransky et Subbarao qui ont montré un changement de l'énergie d'activation autour de 1100°C où celle-ci devient plus faible [52,53] (1,1 eV contre 1,3 eV en moyenne à plus basse température pour des teneurs < 1 mol.%). Cela peut être expliqué par la dissociation des lacunes à hautes températures (paire  $Y_M-V_{\delta}$ ) et donc par une énergie de migration de lacunes systématiquement plus faible.

## 2. Méthode de mesure par spectroscopie d'impédance (SI) sur des pastilles de $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$

### 2.1 PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

#### 2.1.1 Généralités

La spectroscopie d'impédance [54,55] est basée sur l'étude de la réponse du système électrochimique à une tension alternative sinusoïdale de fréquence variable. La tension appliquée est généralement de faible amplitude alors que la fréquence varie sur une large gamme (typiquement du MHz au mHz). Cette technique de caractérisation non destructive permet de mesurer la résistance d'un matériau et de séparer les différentes contributions en fonction de leur fréquence de relaxation.

L'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire. Dans le cas d'un régime sinusoïdal, la relation entre la tension appliquée et le courant induit peut être exprimée en fonction du déphasage entre ces deux grandeurs. Le résultat de la perturbation est un courant sinusoïdal noté :

$$\Delta I = |\Delta I|e^{j(\omega t - \Phi)} \quad (15)$$

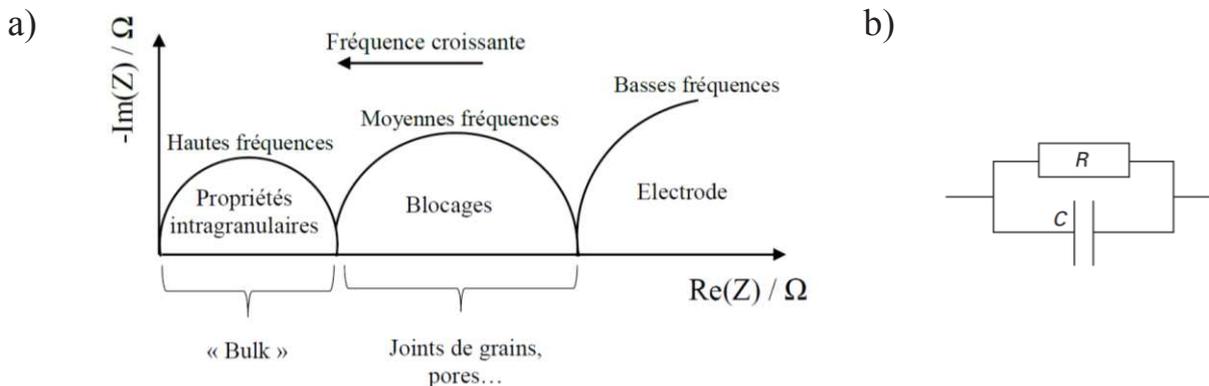
Où  $\Phi$  représente le déphasage et  $\omega$  la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ). L'impédance électrochimique est donc le rapport entre la tension appliquée et le courant induit. Il s'agit d'un nombre complexe dont l'équation est de la forme :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \Phi)}} = |Z|e^{-j\Phi} \quad (16)$$

Il est ainsi possible d'exprimer l'impédance dans le plan complexe de Nyquist ( $\text{Re}Z, -\text{Im}Z$ ) (**Figure 40 a**).

Les conducteurs par ions oxyde peuvent être représentés, dans les cas les plus simples, par un circuit équivalent correspondant à l'association en parallèle d'une capacité  $C$  et d'une résistance  $R$  (**Figure 40 b**). Le diagramme de Nyquist traduit également les différentes contributions associées aux grains, aux phénomènes bloquants (principalement les joints de

grains mais aussi potentiellement les pores, les fissures...) ainsi qu'à l'électrode, qui apparaissent à des fréquences distinctes.



**Figure 40.** Représentation d'un exemple de diagramme d'impédance de Nyquist d'un conducteur par ions oxyde (3 contributions) (a) et d'un circuit électrique équivalent pour une contribution (b).

Ainsi, aux hautes fréquences, la résistance est dite intrinsèque. Elle dépend des propriétés chimiques des grains. Aux moyennes fréquences, elle correspond aux propriétés bloquantes du matériau (défauts, joints de grains, pores...) et aux basses fréquences, elle correspond aux propriétés de l'électrode. Pour un tel circuit, l'impédance peut s'écrire :

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R} + jC\omega \quad (17)$$

Soit :

$$Z = \frac{R - jR^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2} \quad (18)$$

L'impédance est de la forme :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} - j \frac{R^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2} = Z' - jZ'' \quad (19)$$

Et après simplification, il est possible d'écrire :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (20)$$

Cette équation correspond à l'équation d'un cercle de centre  $\frac{R}{2}$  sur l'axe des abscisses et de rayon  $\frac{R}{2}$ . Cela justifie pourquoi le diagramme d'impédance dans le plan complexe correspond à une succession de demi-cercles où chacun correspond à un phénomène résistif de l'électrolyte solide étudié. La conduction du matériau est alors représentée par une succession de circuits équivalents en série avec, en parallèle, une résistance et une capacité.

#### 2.1.2 Grandeurs caractéristiques à extraire

La décomposition des diagrammes d'impédance est généralement réalisée à l'aide d'un logiciel (Z-View Scribner [56]) permettant d'extraire les paramètres caractéristiques mesurables des différents demi-cercles afin de leur attribuer une signification physique.

Différents paramètres sont ainsi obtenus [55] :

- La résistance  $R$  correspondant au rayon du demi-cercle. A partir de cette grandeur et des dimensions de l'échantillon, il est possible de calculer la conductivité  $\sigma$  de l'échantillon (en  $S.m^{-1}$ ) selon :

$$\sigma = \frac{L}{S \cdot R} \quad (21)$$

où  $L$  représente l'épaisseur de l'échantillon (m) et  $S$  la surface ( $m^2$ ). L'impédance dépend alors directement de l'épaisseur du matériau.

- La fréquence de relaxation  $f_0$ , caractéristique des phénomènes de transport au sein de la céramique est extraite (sommet de l'arc de cercle considéré) avec l'angle de décentrage  $\beta$  qui caractérise le décentrage du demi-cercle par rapport à l'axe des abscisses.

- La capacité  $C$  est déduite par l'équation suivante dans le cas d'une capacité idéale :

$$2\pi RCf_0 = 1 \quad (22)$$

Les matériaux étudiés comportant des défauts, la capacité est remplacée par un Élément à Phase Constante (EPC ou *Constant Phase Element* (CPE) en anglais) [57]. L'équation devient alors :

$$C = R^{\left(\frac{1-CPE\_P}{CPE\_P}\right)} CPE\_T^{\left(\frac{1}{CPE\_P}\right)} \quad (23)$$

Le terme CPE\_T correspond à une capacité affectée d'un facteur de correction, tandis que CPE\_P correspond au déphasage (CPE\_P = 1 est le cas de la capacité idéale). L'ordre de grandeur de la capacité permet d'identifier le phénomène analysé. En effet, la capacité correspondant à la polarisation intragranulaire (propriétés des grains) est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-11}$  F tandis que la capacité intergranulaire (propriétés de blocage) est quant à elle d'environ  $10^{-9}$  F.

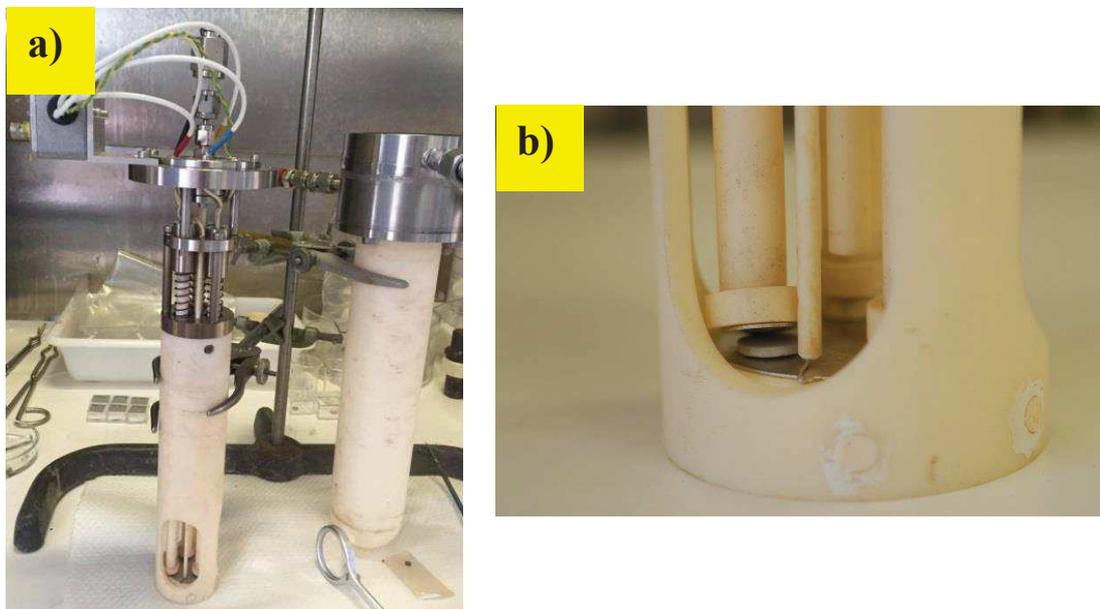
## 2.2 MONTAGE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser les mesures, les pastilles de thorine yttrée sont polies et recouvertes d'une laque de platine sur chaque face. Les pastilles sont, par la suite, mises à l'étuve à  $90^\circ\text{C}$  pendant 1 heure afin d'éliminer la partie organique de la laque puis au four à  $1000^\circ\text{C}$  pour la métallisation de l'échantillon. L'opération peut être répétée pour s'assurer d'obtenir une couche d'une épaisseur suffisante à la surface des matériaux.

Trois pastilles sont par la suite placées entre des électrodes de platine dans le dispositif expérimental, constitué d'un porte-échantillon en alumine (**Figure 41 b**). La partie basse comprend un thermocouple pour la détermination de la température locale au niveau des échantillons et des fils électriques permettant les mesures d'impédance alors que la partie haute comprend les sorties électriques ainsi que l'entrée et la sortie des gaz (**Figure 41 a**). Afin de réaliser des tests en température et à  $p_{\text{O}_2}$  contrôlée, le dispositif est placé dans un four

et est alimenté par un réseau gaz, (air, argon ou Ar/H<sub>2</sub> 3%) comprenant une pompe à oxygène Genair (SETNAG) qui règle la valeur de  $p_{O_2}$ . Le signal électrique est enregistré avec un spectromètre d'impédance Solartron 1260A (AMETEK) dont les fréquences peuvent varier entre 30 MHz et 1 mHz.



**Figure 41.** Illustrations du porte échantillon utilisé pour les mesures en spectrométrie d'impédance : intégralité du porte échantillon avec les connectiques en partie haute (a) et zoom de la partie basse (b).

### 2.2.2 Détermination du protocole expérimental

#### 2.2.2.1 Atmosphère

Les conditions expérimentales retenues sont similaires à celles utilisées par Gabard au cours de son travail de thèse [47]. Dans un premier temps, le rôle de l'atmosphère a été étudié. La thorine yttrée étant un matériau conducteur électrique (par trous) à forte pression partielle d'oxygène (1.1.2), les essais ont été réalisés sous argon ou sous Ar/H<sub>2</sub> 3%.

Sous atmosphère d'argon, la pression partielle en dioxygène est fixée à  $10^{-6}$  atm, tandis que, par souci de simplicité, elle est systématiquement réglée à  $10^{-26}$  atm sous Ar/H<sub>2</sub> 3%. La pression d'oxygène étant fixée par l'équilibre H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O dans le four du boîtier, elle est différente dans le porte échantillon dont la température est inférieure. Typiquement, un rapport H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O donnant une pression partielle de dioxygène de  $10^{-26}$  atm à 800°C correspond en fait à une pression partielle de  $5 \times 10^{-44}$  atm à 350°C et de  $3 \times 10^{-29}$  atm à 700°C. Pour une

plage de températures comprises entre 350 et 800°C, la conductivité du matériau sera donc systématiquement purement ionique (voir le diagramme de type Brouwer reporté sur la **Figure 36**). De plus, il s'est avéré que les résultats obtenus sous argon à très hautes fréquences et faibles températures ne sont pas exploitables, probablement car la conductivité ionique est faible devant la conductivité électrique. Le travail sous argon hydrogéné permet donc d'avoir de meilleurs résultats mais peut conduire à la dégradation à long terme du dispositif expérimental par dégradation des éléments en platine constituant le dispositif.

#### 2.2.2.2 Plage de températures étudiée

La plage de températures étudiée s'étend de 350 à 700°C, par paliers de 50°C. Ces températures, représentatives de la température de fonctionnement des RNR-Na, ont été choisies dans le but d'obtenir le plus de données exploitables afin de faciliter l'interprétation des résultats, certains échantillons répondant mieux à basses températures, d'autres à hautes températures.

Par ailleurs, comme évoqué précédemment, la conductivité varie avec la température (équation (14)). Une modification de 1°C de la température conduit ainsi à une variation de la conductivité de 3,2% à 350°C et de 1,4% à 650°C (pour une énergie d'activation typique de 1 eV). Ce paramètre étant très sensible, il est important d'avoir une durée de stabilisation thermique suffisante afin que la température soit identique au cœur et à la surface de l'échantillon. Différents essais ont donc été menés (de 15 minutes à 24 heures de stabilisation) et ont conduit à utiliser une durée de stabilisation d'environ 1 heure.

En outre, les mesures ont été réalisées durant la montée et la descente en température afin d'éliminer un éventuel biais lié à l'inertie thermique des échantillons. Cela a permis également de s'assurer que les échantillons n'ont pas été partiellement réduits lors de la montée en température sous atmosphère réductrice (même si cela est peu probable dans le cas de la thorie yttrée).

Ainsi, les mesures effectuées ont systématiquement mis en évidence un écart des valeurs obtenues pour les conductivités d'un même échantillon (de -14% à basses températures (< 450°C) à moins de +1% à hautes températures (> 450°C)). Même si cet écart de conductivité demeure constant dans la plupart des cas, il a donc été choisi de ne travailler qu'en montée en température sur la plage définie.

### 2.2.2.3 Récapitulatif des conditions expérimentales retenues

Les différentes études préliminaires réalisées ont permis de maîtriser et d'établir des conditions expérimentales s'adaptant au mieux aux matériaux caractérisés. Les mesures ont ainsi été réalisées sur des pastilles d'une épaisseur de 1,5 mm sous argon hydrogéné avec une durée de stabilisation d'environ 1 heure afin d'avoir la même température au cœur et à la surface du matériau. Les essais sont réalisés entre 350°C et 750°C, avec des intervalles de 50°C.

Les paramètres de mesures électriques ont été fixés lors de l'installation de l'appareil et sont adaptés aux mesures réalisées sur les pastilles de thorie yttrée [47]. La gamme de fréquences utilisée varie de 20MHz à 0,1 Hz avec acquisition de 16 points par décade. La tension est fixée à 100 mV (ou dans certains cas à 500 mV). La gamme d'intensité est d'abord réglée à 600 $\mu$ A (ou dans certains cas à 6 mA) de 20MHz à 0,1 Mhz puis en mode Auto (choisie automatiquement par le logiciel) sur des gammes de fréquences de 0,1MHz à 0,1 Hz. Ce changement d'intensité est dû à un problème générique du spectromètre 1260A utilisé.

## 2.3 ÉCHANTILLONS RETENUS

La carte de frittage (**Figure 29**) a permis de sélectionner les conditions d'élaboration de la céramique permettant de répondre aux différentes spécifications relatives à sa bonne utilisation dans le sodium, à savoir une faible taille de grains et une forte densité. L'étude de matériaux dopés avec 1 mol.% en yttrium est également importante puisque ce matériau ne présente pas une microstructure similaire à ceux dont les teneurs sont plus élevées. Une série d'échantillons a donc été élaborée dans les conditions résumées dans le **Tableau 13** afin d'aboutir à des gammes de densités géométriques et de distributions granulométriques variées.

**Tableau 13.** Récapitulatif des densités et tailles de grains des échantillons sélectionnés en fonction des conditions de frittage et de la teneur en yttrium.

Conditions de frittage	Concentration en yttrium (mol.%)	1	8	15	22
1600°C - 4h	Taille de grains (µm) / densité (%)	1,16 / 92	0,41 / 96	0,39 / 98	0,36 / 98
1600°C - 8h		1,26 / 93	0,45 / 98	0,40 / 99	0,41 / 98
1700°C - 2h		2,13 / 95	0,60 / 98	0,45 / 99	0,51 / 99
1700°C - 8h		4,01 / 98	0,87 / 98	0,71 / 99	0,83 / 99

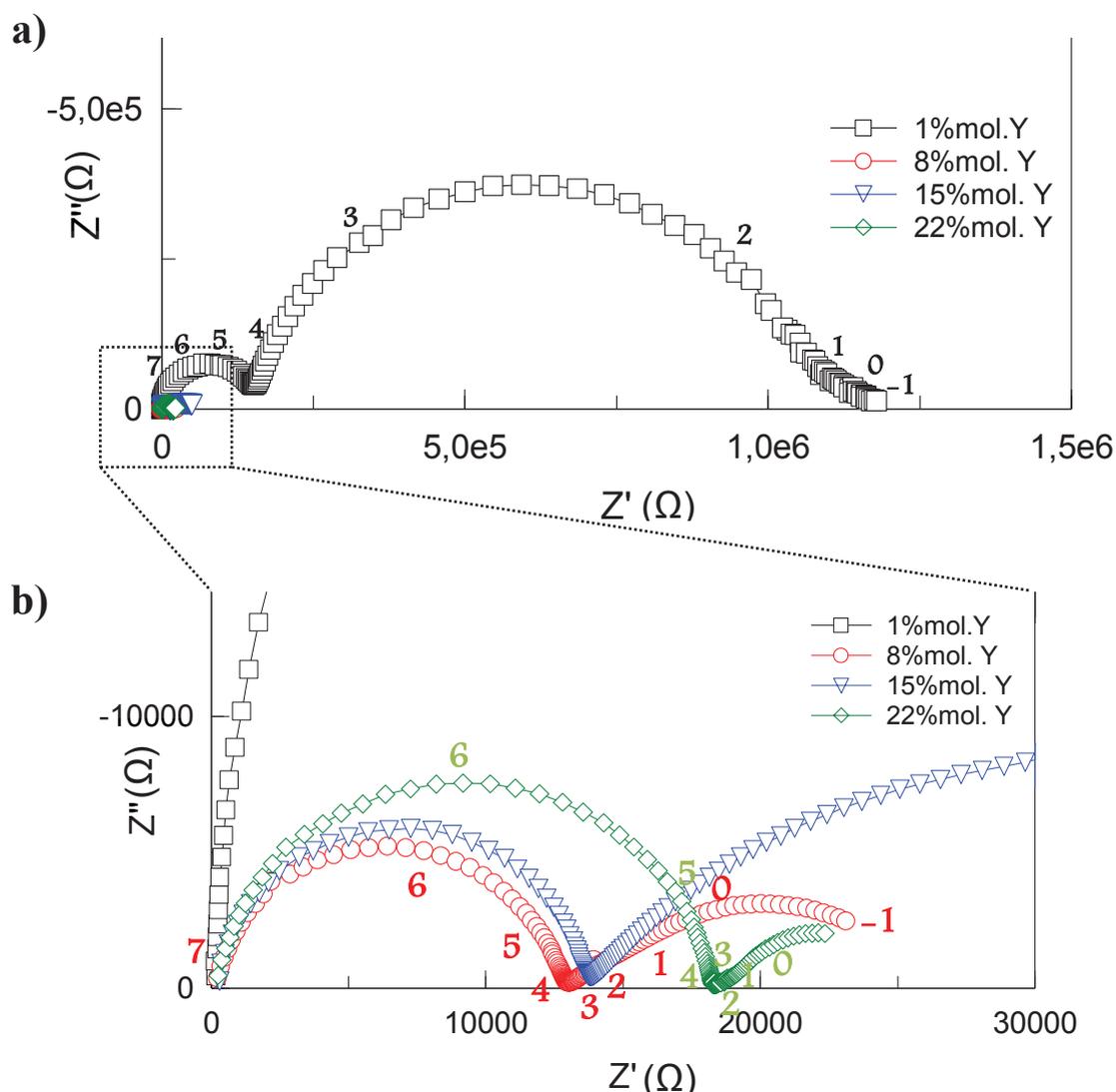
*Incertitude sur les tailles de grains : ± 2% - Incertitude sur les densités : ± 1%*

#### 2.4 ASPECT GENERAL DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$

La caractérisation de l'ensemble des échantillons élaborés dans le paragraphe précédent a été réalisée par spectroscopie d'impédance. A titre d'exemple, la **Figure 42** regroupe les mesures sur le diagramme de Nyquist des échantillons frittés à 1600°C pendant 8 heures pour toutes les teneurs en yttrium étudiées. L'amplitude de la fréquence est également représentée par décades au-dessus des diagrammes d'impédance. Les mesures ne sont pas conjuguées au facteur géométrique S/L présenté dans l'équation (21) : c'est donc l'impédance qui est représentée et non la résistivité. Cependant, les pastilles ayant des dimensions proches, les diagrammes sont comparables qualitativement. De plus, le rapport S/L est appliqué aux valeurs expérimentales déduites par la méthode de circuit équivalent pour transformer directement les valeurs de résistance mesurées en résistivité (Annexe I).

Pour la plus faible teneur étudiée (1 mol.%), le premier demi-cercle situé aux hautes fréquences présente une capacité comprise entre  $10^{-12}$  et  $10^{-11}$  F, caractéristique des contributions des grains du matériau. Le deuxième demi-cercle, systématiquement visible, est situé aux moyennes fréquences avec une capacité de  $10^{-9}$  F, caractéristique d'une contribution de blocage. Enfin le dernier demi-cercle aux basses fréquences ( $10^{-6}$  F) représente la contribution de l'électrode. Pour les teneurs plus élevées ( $x \geq 8$  mol.%), seule la contribution des grains aux hautes fréquences ( $10^{-12}$  à  $10^{-11}$  F) et celle de l'électrode aux basses fréquences ( $10^{-6}$  F) sont observées.

De plus, l'impédance liée à la contribution des grains s'avère également 10 fois plus élevée pour la teneur de 1 mol.% en yttrium par rapport aux teneurs plus élevées. Cette différence est directement liée à l'augmentation de la quantité de lacunes d'oxygène lorsque la teneur en yttrium augmente au sein du matériau.



**Figure 42.** Diagrammes de Nyquist obtenus à 500°C pour des échantillons frittés à 1600°C durant 8 h pour les quatre teneurs étudiées : ensemble des fréquences (a) et zoom aux plus hautes fréquences (réponse des plus fortes teneurs) (b).

Différents tests ont également été entrepris pour déterminer l'incertitude liée aux différentes mesures. Badwall *et al.* ont mis en évidence que, pour la zircone yttriée, la résistivité du grain n'évoluait pas en fonction de la température de frittage et de la taille des grains [58]. Il est donc attendu qu'à température de mesure et composition constantes, les conductivités des grains des différentes pastilles frittées étudiées soient d'autant plus proches, que les échantillons sont tous issus du même lot de poudre.

Les écarts-types entre les valeurs de conductivité des différents échantillons en fonction de la température d'analyse sont résumés dans le **Tableau 14**. Pour des températures inférieures à 600°C, l'écart-type est inférieur à 10% et 20% respectivement pour une teneur de 8 mol.% et de 15 mol.% en yttrium alors qu'il atteint environ 35% pour l'échantillon présentant une teneur de 22 mol.% en yttrium. Pour 1 mol.%, les variations les plus faibles sont observées au-dessus de 400°C.

**Tableau 14.** Ecart-type moyenné entre les mesures de conductivité des grains pour les différentes pastilles élaborées à partir de lots de poudres identiques pour une composition donnée.

Température (°C)	Teneur en yttrium (mol.%)			
	1	8	15	22
350 – 400	33%	6%	15%	32%
450 – 600	20%	7%	20%	35%
650 – 700	21%	27%	> 40%	> 50%

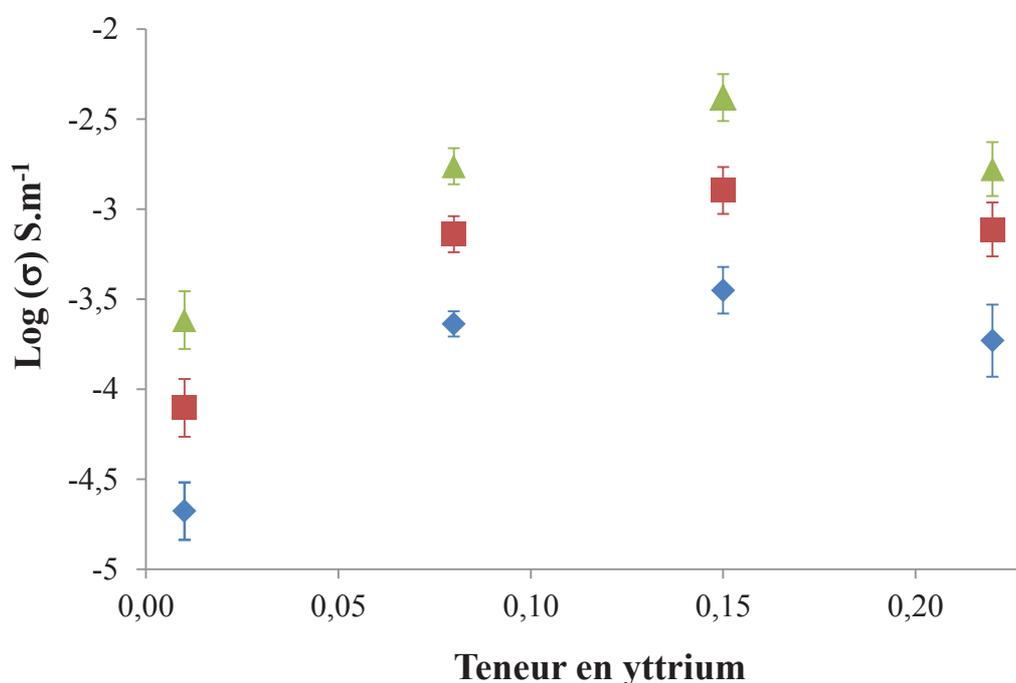
Il est également important de signaler que pour les plus hautes températures dans le cas des échantillons présentant des teneurs de 8, 15 et 22 mol.% en yttrium, ou pour les basses températures dans le cas de l'échantillon dopé avec 1 mol.% d'yttrium, le fort écart provient principalement de la difficulté à obtenir une interpolation et une déconvolution correctes du demi-cercle. Pour cette raison, certaines mesures ne seront pas prises en compte lors de la détermination des énergies d'activation.

### 3. Caractérisation électrique des grains

#### 3.1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN YTTRIUM SUR LA CONDUCTIVITE

L'influence de la teneur en yttrium sur la conductivité a été étudiée pour les différentes conditions de frittage présentées précédemment. Les valeurs de capacité déterminées à partir du demi-cercle enregistré aux hautes fréquences sont en moyenne de  $10^{-11}$  F. Elles sont caractéristiques de la contribution du *bulk* (associées aux grains). A titre d'exemple, la **Figure 43** illustre la variation de la conductivité des grains en fonction de la teneur en yttrium au sein des pastilles frittées à 1600°C durant 8 heures pour différentes températures de mesure.

Les conductivités mesurées augmentent significativement entre  $x = 0,01$  et  $x = 0,08$  (d'environ un ordre de grandeur) puis atteignent des valeurs voisines entre 8 et 22 mol.% en yttrium. Aucun rapport de proportionnalité n'a été mis en évidence entre les teneurs en yttrium étudiées et la conductivité mesurée. Il faut toutefois souligner que les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données reportées dans la littérature, lesquelles soulignent un maximum de conductivité pour des teneurs en yttrium comprises entre 8 et 15 mol.% [47,49].



**Figure 43.** Variation du logarithme de la conductivité en fonction de la teneur en yttrium pour des échantillons frittés à 1600°C durant 8 h (température de mesure : 400°C (◆), 450°C (■) et 500°C (▲)).

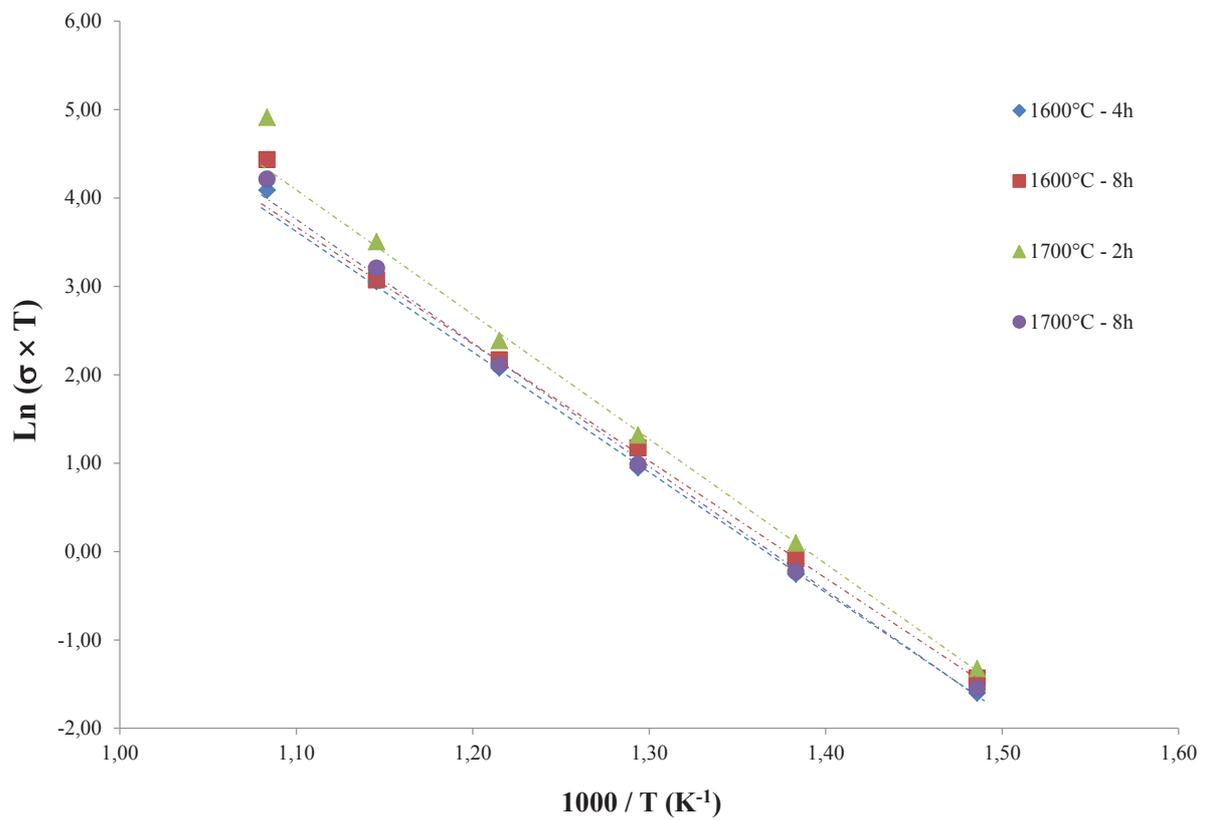
De plus, les valeurs absolues de conductivités sont comparables et proches de celles reportées pour  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  par Gabard *et al.* à 500 et 800°C [47,48], par Lasker et Rapp à 800°C [36] et par Schouler *et al.* à 608 et 700°C [50] (**Tableau 15**). D'une manière générale, tous les résultats obtenus au cours de ce travail sont très proches et comparables à ceux exposés dans la littérature.

**Tableau 15.** Comparaison des valeurs de conductivité ( $\text{S.m}^{-1}$ ) reportées dans la littérature pour plusieurs teneurs en yttrium et différentes températures de mesure.

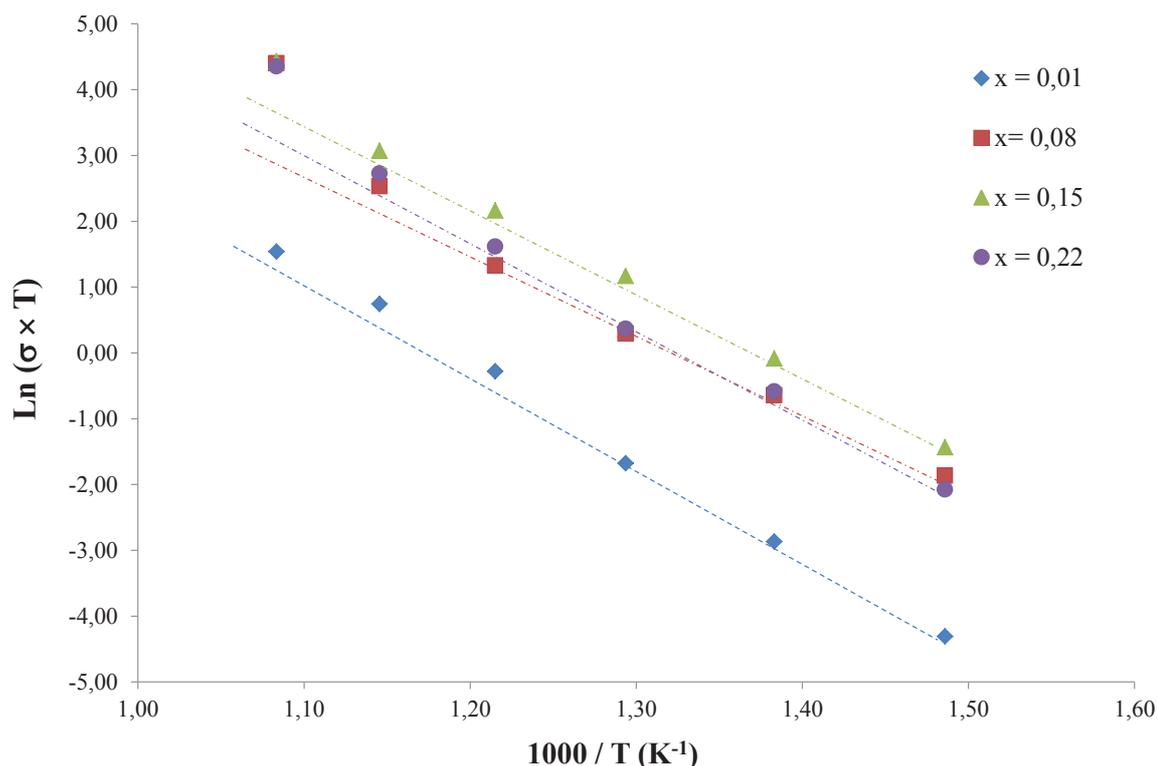
Teneur (x)	Cette étude 500°C	Gabard 500°C [47]	Cette étude 600°C	Schouler 608°C [50]	Cette étude 700°C	Schouler 700°C [50]	Gabard 800°C [47]	Lasker 800°C [36]
0,01	$2,4 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-2}$
0,08	$1,7 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	/	$2,0 \times 10^{-1}$	/	$2,8 \times 10^{-1}$	/
0,15	$4,2 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$
0,22	$6,1 \times 10^{-3}$	/	$1,4 \times 10^{-2}$	/	/	/	/	

### 3.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET ENERGIE D'ACTIVATION

De nombreuses études traitant de la conductivité des systèmes de structure fluorine ont été menées en fonction de la température [26,30,50]. La conductivité varie avec la température selon l'équation (14) (partie 1.1.3.1). Sur les domaines de températures étudiés, il est ainsi possible d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation à partir de la variation de  $\ln(\sigma T)$  en fonction de l'inverse de la température. A ce titre, cette représentation est reportée sur la **Figure 44** pour toutes les conditions de frittage étudiées pour une teneur de 15 mol.% en yttrium. De manière analogue, les résultats obtenus pour une même condition de frittage (1600°C – 8h) sont reportés sur la **Figure 45** pour l'ensemble des teneurs en yttrium étudiées.



**Figure 44.** Représentation de la variation de  $\ln(\sigma \times T)$  en fonction de l'inverse de la température relevée pour des échantillons contenant 15 mol.% d'yttrium et frittés dans différentes conditions : 1600°C pendant 4h (◆), 1600°C pendant 8h (■), 1700°C pendant 2h (▲) et 1700°C pendant 8h (●).



**Figure 45.** Représentation de la variation de  $\ln(\sigma \times T)$  en fonction de l'inverse de la température relevée pour des échantillons frittés à 1600°C pendant 8 h pour plusieurs teneurs d'yttrium :  $x = 0,01$  (◆),  $x = 0,08$  (■),  $x = 0,15$  (▲) et  $x = 0,22$  (●).

D'une manière générale, pour toutes les teneurs en yttrium et sur la totalité du domaine de températures étudié, la conductivité varie de manière continue sans observation de rupture de pente. De ce fait, il est possible de déterminer l'énergie d'activation représentative du phénomène de conduction (**Tableau 16**).

**Tableau 16.** Energies d'activation (exprimées en eV) associées au phénomène de conduction des grains de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  en fonction de la teneur en yttrium et des conditions de frittage.

$x$	1600°C - 4h	1600°C - 8h	1700°C - 2h	1700°C - 8h
<b>0,01</b>	$1,28 \pm 0,10$	$1,27 \pm 0,10$	$1,27 \pm 0,10$	$1,30 \pm 0,10$
<b>0,08</b>	$1,13 \pm 0,05$	$1,14 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,05$
<b>0,15</b>	$1,18 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,05$	$1,21 \pm 0,05$	$1,20 \pm 0,05$
<b>0,22</b>	$1,24 \pm 0,10$	$1,23 \pm 0,10$	$1,33 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,05$

Il est également important de préciser que de meilleurs coefficients de corrélation (voisins de 0,999) ont été obtenus en excluant les valeurs obtenues à 700°C voire, dans

certains cas, à 650°C. En effet, à ces températures, le signal a tendance à fortement diminuer. Il devient alors difficile de modéliser le demi-cercle et d'extraire les données correspondantes ce qui conduit à des incertitudes importantes (**Tableau 14**).

Les énergies d'activation déterminées lors de cette étude sont sensiblement identiques et indépendantes des conditions de frittage. Elles se situent aux alentours de 1,30 eV pour une teneur en yttrium de 1 mol.%, diminuent ensuite avec la teneur en yttrium (8 et 15 mol.%) puis augmentent de nouveau aux alentours de 1,28 eV dans le cas de l'échantillon dopé avec 22 mol.% d'yttrium.

Par ailleurs, les valeurs déterminées sont très proches de celles reportées dans la littérature (**Tableau 17**) [25,33,48,50]. Ainsi, Schouler *et al.* ont obtenu une énergie d'activation voisine de 1,25 eV pour des taux d'incorporation compris entre 0,1 à 1 mol.% d'yttrium et de 1,15 eV pour des teneurs supérieures [50]. Gabard *et al.* ont observé les mêmes tendances [48]. Même si Hammou a travaillé à des températures plus élevées, l'énergie d'activation suit la même tendance : elle est plus élevée pour de faibles teneurs puis elle diminue pour les teneurs plus élevées [49]. Il a également mis en évidence une augmentation de l'énergie d'activation au-delà de 15 mol.% en yttrium (de l'ordre de 1,2 eV pour une teneur de 21 mol.%). Ce phénomène a également été observé par Hartmanová [33] qui a montré que l'énergie d'activation variait de 1,09 eV (15 mol.% d'yttrium) à 1,32 eV (20 mol.% d'yttrium).

### Chapitre III : Conductivité ionique d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

**Tableau 17.** Energies d'activation (exprimées en eV) obtenues au cours de ce travail pour plusieurs teneurs en yttrium et comparaison à celles reportées dans la littérature.

$x$	Cette étude 350 – 700°C	Gabard 280 – 800°C [47]	Schouler 500 – 780°C [50]	Hartmanová 26 – 400°C [25,33]	Hammou 1045 – 1500°C [49]
0				1,28	
≤ 0,01	1,27 ± 0,05	1,30	1,25		1,10
0,08	1,13 ± 0,05	1,10			
0,10			1,19	1,09	0,95
0,15	1,19 ± 0,05	1,10	1,15	1,09 / 1,12	0,94
0,20				1,32	
0,22	1,28 ± 0,05				1,20

Ainsi, il apparaît que l'énergie d'activation atteint une valeur minimale entre 8 et 15 mol.% en yttrium, ce qui correspond également au maximum de conductivité des matériaux. Un tel phénomène a également été reporté dans la littérature pour de nombreux systèmes de structure fluorine [37,41].

L'origine de ce minimum n'est pas encore totalement élucidée. Toutefois, elle pourrait être associée à la formation d'amas de défauts (paire  $Y_M-V_O$ ) qui conduirait, dans un premier temps, à une diminution de l'énergie du site anionique avec la teneur en élément dopant. Par ailleurs, pour des teneurs plus élevées, des amas plus complexes se formeraient entre les lacunes et les cations conduisant à un blocage partiel de la conductivité. Cela aurait aussi pour effet d'augmenter l'énergie d'activation [37]. Cette hypothèse est en outre cohérente avec les travaux menés par Hammou à haute température. L'énergie d'activation devient en effet plus faible pour les hautes températures du fait de la diminution de l'énergie d'association entre les lacunes et les atomes d'yttrium (paire  $Y_M-V_O$ ). L'énergie nécessaire pour se déplacer devient donc plus faible.

### 3.3 INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE

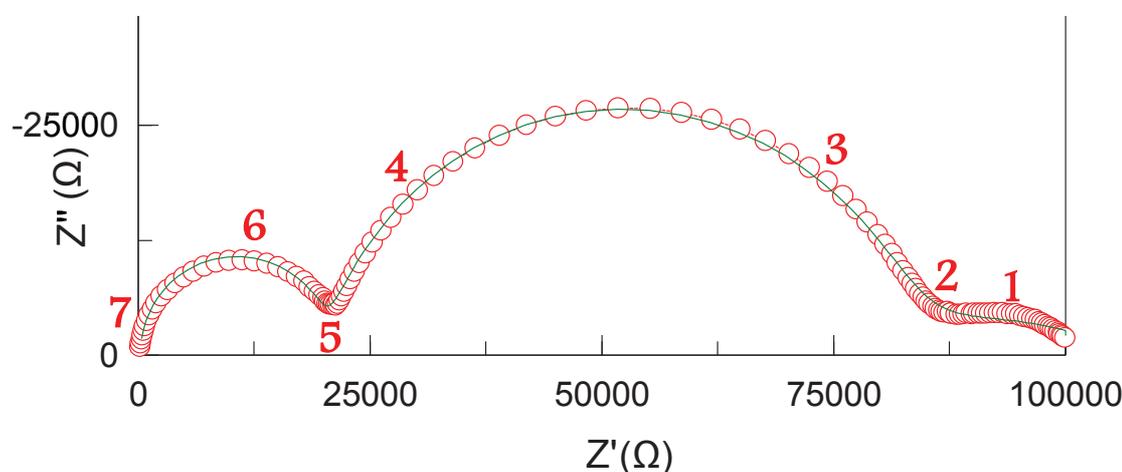
Bien que l'influence de la microstructure du matériau sur la conductivité des grains soit supposée faible (1.1.3.3), il est intéressant de l'évaluer de manière précise. Ainsi, le rapport des conductivités obtenues pour des pastilles frittées à 1600°C – 8h rapportées à celles frittées à 1700°C – 8h (densités équivalentes mais tailles de grains différentes, cf. **Tableau 13**) a été évalué pour toutes les teneurs d'yttrium étudiées. Il est ainsi proche de l'unité à 1 mol.% et 15 mol.% en yttrium, diminue significativement pour 22 mol.%, et est encore plus faible pour 8 mol.%.

En résumé, sur la base des résultats obtenus et compte tenu des incertitudes associées aux mesures, il paraît difficile d'établir une tendance générale, ce qui semble indiquer que la microstructure apparaît comme un paramètre de second ordre sur la conductivité.

#### 4. Caractérisation électrique des joints de grains

L'ajustement par la méthode des circuits équivalents du diagramme de Nyquist enregistré pour un échantillon contenant 1 mol.% d'yttrium et fritté à 1600°C durant 8h est présenté sur la **Figure 46**. Les grandeurs caractéristiques, extraites du modèle, permettent d'attribuer le deuxième demi-cercle aux différents phénomènes de blocage (porosités, joints de grains ...) caractérisés par une valeur de capacité de l'ordre de  $10^{-9}$  F [59].

De ce fait, l'étude menée pour mettre en évidence la contribution des joints de grains a été réalisée séparément pour l'échantillon présentant une teneur de 1 mol.% d'yttrium et ceux présentant des teneurs supérieures ou égales 8 mol.% en yttrium.



**Figure 46.** Diagramme de Nyquist enregistré à 550°C pour l'échantillon contenant 1 mol.% d'yttrium (frittage à 1600°C pendant 8h). Les cercles rouges représentent les données expérimentales tandis que la courbe verte correspond à la déconvolution réalisée à l'aide de la méthode des circuits équivalents. Les chiffres indiquent la puissance de la fréquence de mesure (valeurs non normalisées par rapport à la géométrie de l'échantillon).

Lors de cette étude, ce phénomène de blocage a été uniquement associé aux contributions des joints de grains puisque pour toutes les conditions sélectionnées, les échantillons frittés se sont avérés très denses, donc peu poreux (**Tableau 13**). Il est également important de préciser que, par abus de langage, le terme « *conduction des joints de grains* » sera par la suite utilisé alors qu'il s'agit en réalité de la conductivité calculée à partir de la résistance de la contribution du phénomène de blocage.

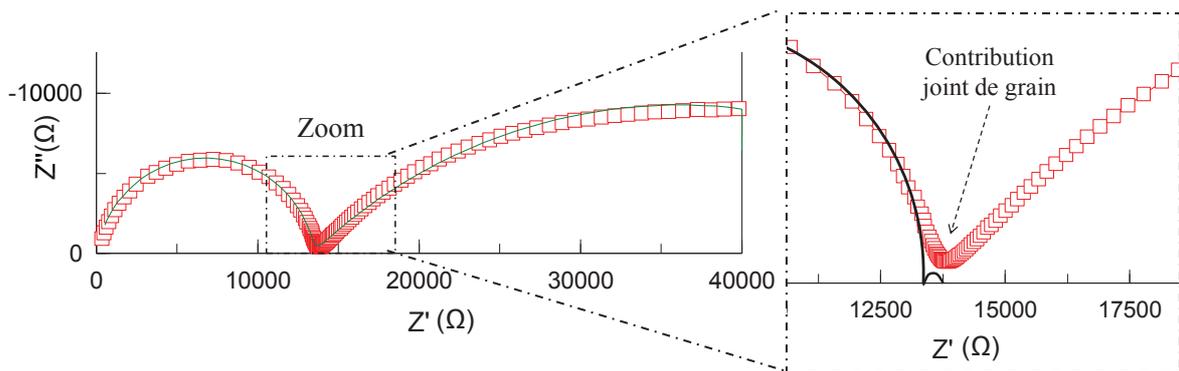
#### 4.1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUE DES JOINTS DE GRAINS : COMPORTEMENT OBSERVE POUR LES TENEURS ELEVEES ( $X \geq 0,08$ )

Durant cette étude, la contribution représentant le phénomène de blocage n'est nettement observée que pour des teneurs de 1 mol.% en yttrium ce qui contraste avec les résultats reportés par d'autres auteurs pour des teneurs en yttrium plus élevées. En effet, Cosentino *et al.* ont observé un deuxième demi-cercle attribué aux phénomènes de blocage autour de  $4,1 \times 10^{-10}$  F pour un échantillon dopé à 21 mol.% en yttrium élaboré à partir de citrates [60]. Schouler *et al.* ont également observé la présence d'un demi-cercle intermédiaire pour tous les échantillons étudiés (élaborés à partir de précurseurs citrate puis frittés à 1850°C pendant 3 heures), même s'ils ont noté une diminution de l'intensité du signal avec la teneur en élément dopant (de 1 à 10 mol.%) [50].

Ces observations contrastent quelque peu avec celles effectuées par Gabard [47] ou par Hartmanová *et al* [25]. En effet, cette dernière ne constate qu'un seul demi-cercle attribuable aux grains pour un échantillon dopé à 15 mol.% en yttrium. Aucune explication n'est cependant avancée quant à l'absence de la contribution des joints de grains [25]. De même, Gabard constate un demi-cercle important associé à la contribution des joints de grains pour une teneur à 0,5 mol.% en yttrium et très faible sur les diagrammes de Nyquist pour des teneurs de 8 et 15 mol.% [47]. Des données relatives aux joints de grains ont néanmoins pu être extraites par déconvolution du spectre ce qui tend à montrer que la contribution des joints de grains existe bien pour les fortes teneurs en élément dopant mais est « occultée » par la contribution du grain, rendant ainsi difficile une lecture claire du signal sur le diagramme de Nyquist. Il peut alors être supposé que Hartmanová ne distingue pas la contribution des joints de grains et l'intègre involontairement à la contribution des grains. De plus, l'absence de signal aux moyennes fréquences, assimilé aux joints de grains, peut être synonyme d'une grande pureté des échantillons, comme cela a été constaté par Bauerle lors de travaux sur des échantillons de zircone [61]. Il précise aussi que l'apparition de cette contribution est souvent associée à la présence de phases secondaires liées à celle d'impuretés (Si, Ca...) au sein du matériau.

Un traitement similaire des spectres d'impédance a donc été effectué sur les échantillons préparés au cours de ce travail. Ainsi, pour des teneurs supérieures ou égales à 8 mol.% en yttrium, les diagrammes de Nyquist n'ont pas permis de bien distinguer la contribution des joints de grains (**Figure 47**). Cependant lors de la déconvolution des diagrammes, il a été possible d'identifier une valeur de résistance pour des températures de mesure inférieures ou égales à 500°C. Au-delà de cette température, la valeur simulée de la résistance aux joints de

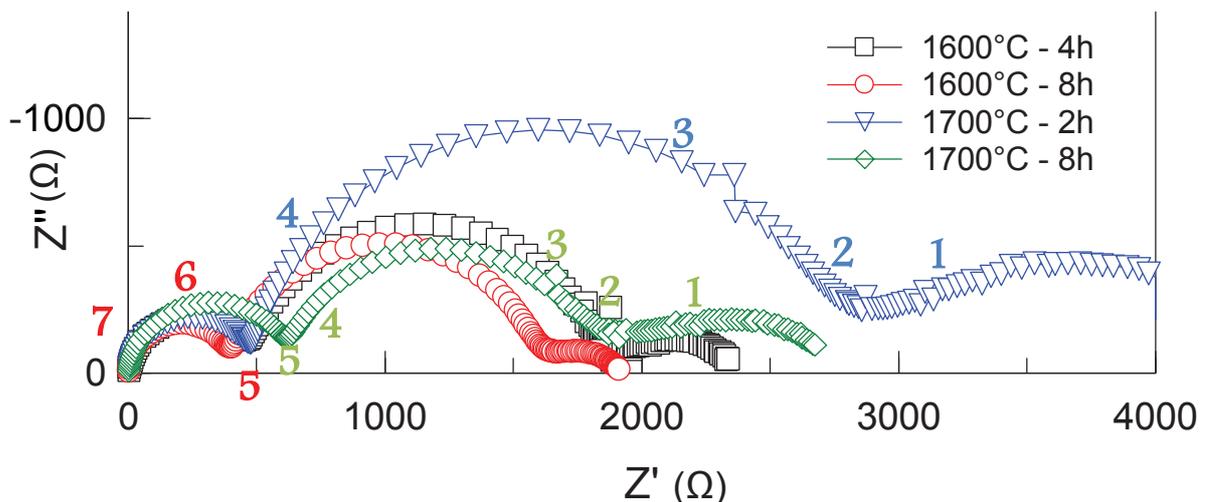
grains peut fluctuer de 100 à 200%. De plus, les valeurs obtenues étant trop faibles, elles ne permettent pas d'obtenir un résultat fiable lors de la déconvolution des diagrammes. Pour les trois teneurs en yttrium les plus élevées (8, 15 et 22 mol.% d'yttrium), les valeurs obtenues sont nettement inférieures à celles du grain. Par exemple, la résistance du grain est estimée à  $2,3 \times 10^2 (\Omega.m)^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  alors que celle du joint de grains se situe autour de  $5 (\Omega.m)^{-1}$  pour l'échantillon dopé avec 8 mol.% en yttrium. De même, elle atteint  $7,7 \times 10^2 (\Omega.m)^{-1}$  pour le grain et environ  $5,5 (\Omega.m)^{-1}$  pour le joint de grains à  $450^\circ\text{C}$ , pour l'échantillon dopé avec 15 mol.% d'yttrium.



**Figure 47.** Exemple de représentation d'un diagramme de Nyquist obtenu à  $500^\circ\text{C}$  dans le cas d'un échantillon fritté de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  et zoom, effectué aux moyennes fréquences, sur lequel est représenté de façon imagée (petit cercle vert) la simulation de la contribution des joints de grains.

#### 4.2 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DES JOINTS DE GRAINS : COMPORTEMENT A FAIBLE TENEUR EN YTTRIUM ( $x = 0,01$ )

La caractérisation par spectroscopie d'impédance d'échantillons contenant 1 mol.% d'yttrium a permis d'étudier, pour toutes les conditions de frittage sélectionnées, la contribution du phénomène de blocage associée aux joints de grains, en fonction de la microstructure et de la température d'analyse. En effet, une contribution des joints de grains à  $10^{-9}$  F a été mise en évidence pour tous les échantillons analysés. Il a donc été possible de déduire sa variation en fonction de la température et des conditions de frittage impactant directement la microstructure (**Figure 48**).



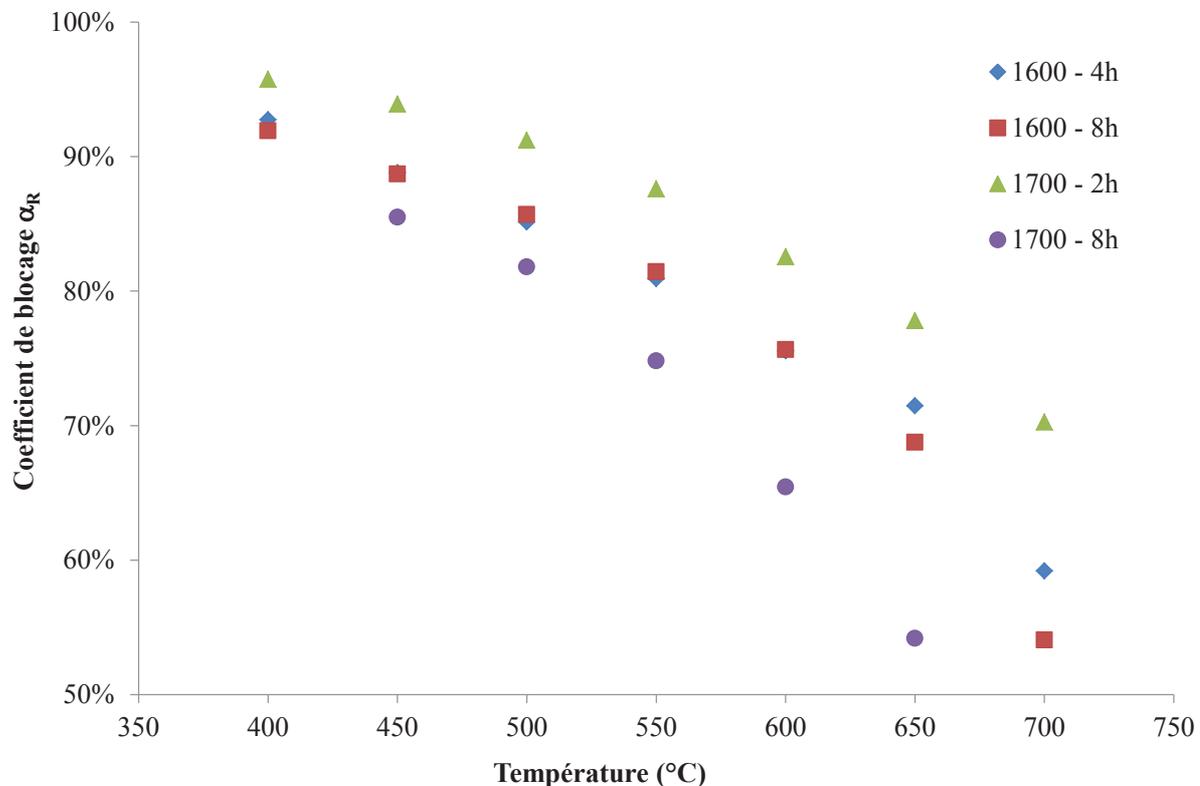
**Figure 48.** Représentation d'un diagramme de Nyquist obtenu à 600°C pour des échantillons frittés de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  dans différentes conditions de frittage étudiées : 1600°C pendant 4h ( $\square$ ), 1600°C pendant 8h ( $\circ$ ), 1700°C pendant 2h ( $\Delta$ ) et 1700°C pendant 8h ( $\diamond$ ) (les chiffres indiquent également la puissance de la fréquence). La représentation des diagrammes de Nyquist tient compte des différents facteurs géométriques.

Pour toutes les conditions expérimentales étudiées, la conductivité des joints de grains est inférieure d'environ un ordre de grandeur à celle des grains. L'écart entre les deux conductivités diminue néanmoins lorsque la température augmente (typiquement de  $1,02 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$  à  $1,30 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$  respectivement pour les grains et les joints de grains à 450°C et de  $7,20 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  à  $3,27 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$  à 650°C pour des échantillons frittés à 1600°C pendant 8h). De plus, les valeurs de conductivité relevées pour les quatre conditions de frittage étudiées sont du même ordre de grandeur même si la conductivité est deux fois plus faible pour l'échantillon fritté à 1700°C pendant 2h.

En s'appuyant sur la théorie du phénomène de blocage des matériaux [59,62,63] expliquée plus tard dans le manuscrit (*partie 4.3.2*), il a été possible de définir un coefficient de blocage traduisant le rapport de la contribution de la résistivité des joints de grains ( $R_{jdg}$ ) à la résistivité totale de l'échantillon. Dans ce cadre, la zone bloquante est fréquemment modélisée par une capacité en parallèle avec une résistance, la capacité représente les ions bloqués, et la résistance, leur difficulté à diffuser au niveau des joints de grains :

$$\alpha_R = \frac{R_{jdg}}{R_{jdg} + R_{grain}} \quad (24)$$

Pour toutes les conditions de frittage étudiées, les facteurs de blocage diminuent avec la température tout en demeurant assez proches (**Figure 49**). Ainsi, une diminution de 85 – 90% à 450°C pour atteindre 70 – 80% à 650°C est notée.

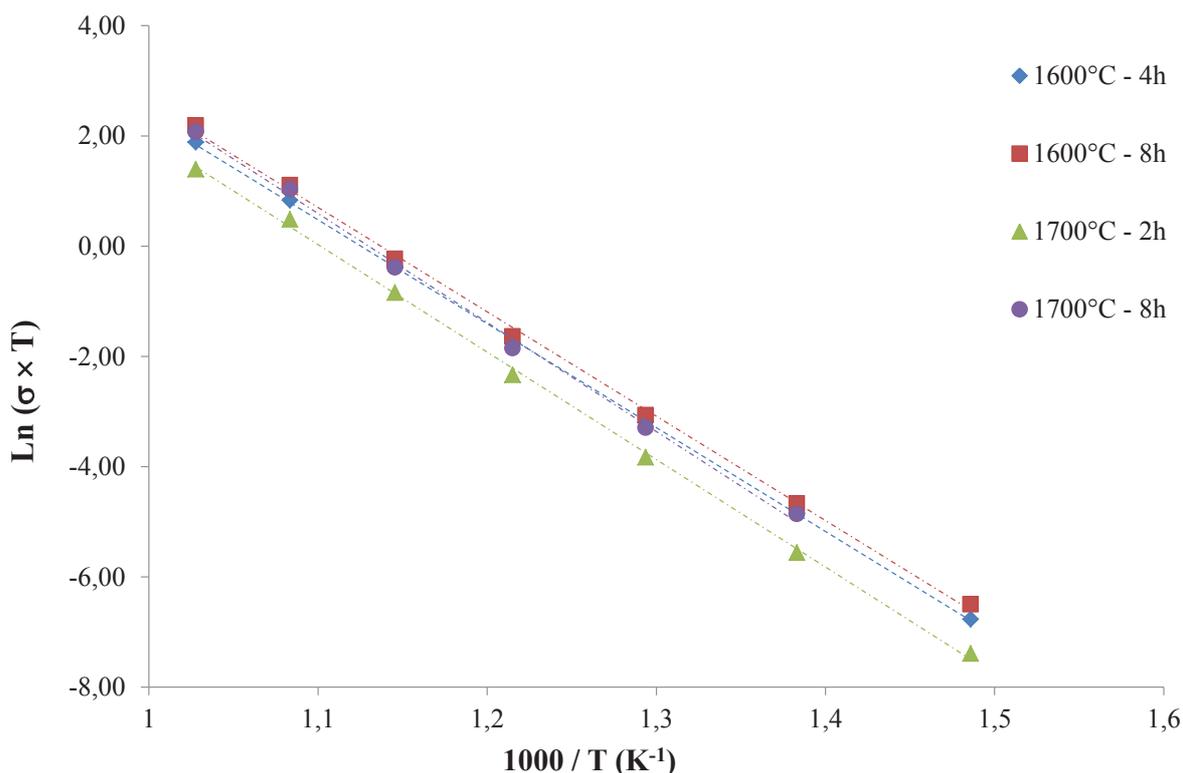


**Figure 49.** Facteurs de blocage déterminés pour les différentes températures dans le cas d'échantillons dopés avec 1 mol.% d'yttrium et frittés dans différentes conditions.

D'après la **Figure 49**, l'écart relevé entre les échantillons préparés selon les quatre conditions de frittage étudiées augmente de 5% à basse température pour atteindre 20% à 650 - 700°C. Néanmoins, il est difficile d'établir un lien entre la variation du coefficient de blocage et la microstructure. En effet, les coefficients de blocage apparaissent similaires pour les échantillons frittés à 1600°C pendant 4h et 8h, qui présentent une taille de grains similaire (1,2  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, deux tendances sont relevées lorsque la température de frittage augmente à 1700°C. Ainsi, l'échantillon fritté à 1700°C pendant 8h présentant les plus gros grains (4,0  $\mu\text{m}$ ) est associé à des coefficients de blocage plus faibles, ce qui apparaît cohérent avec l'étude menée par Steil *et al.* sur la zircone yttrée qui montre qu'une augmentation de la taille des grains peut entraîner une diminution de la résistance aux joints de grains et donc du coefficient de blocage [63]. En revanche, l'échantillon fritté à 1700 pendant 2h (taille de grains : 2,1  $\mu\text{m}$ ) présente des coefficients de blocage supérieurs à ceux de pastilles frittées à 1600°C et de taille des grains supérieure. Cette incohérence apparente pourrait provenir de

différences lors de l'étape de frittage (conditions de frittage et/ou de refroidissement des échantillons).

Par ailleurs, en s'appuyant sur des théories considérant l'existence d'une conduction spécifique aux joints de grains, il apparaît cohérent de calculer une énergie d'activation pour la conduction aux joints de grains [64,65] (voir la *partie 4.3.3* présentée ultérieurement dans ce manuscrit). Comme cela a été réalisé précédemment, la variation de  $\ln(\sigma \times T)$  a été reportée en fonction de l'inverse de la température (**Figure 50**).



**Figure 50.** Variation de  $\ln(\sigma \times T)$  en fonction de l'inverse de la température obtenue pour des échantillons frittés dopés avec 1 mol.% d'yttrium dans différentes conditions : 1600°C pendant 4h (◆), 1600°C pendant 8h (■), 1700°C pendant 2h (▲) et 1700°C pendant 8h (●).

Comme dans le cas des grains, la variation de  $\ln(\sigma \times T)$  apparaît linéaire en fonction de l'inverse de la température pour toutes les conditions de frittage étudiées ce qui a permis de déterminer les valeurs d'énergie d'activation associées (**Tableau 18**). Celles-ci apparaissent similaires, aux incertitudes près, pour toutes les conditions de frittage examinées. Par ailleurs, elles sont de 0,3 à 0,4 eV supérieures à celles déterminées pour les grains ce qui apparaît en bon accord avec les données reportées dans la littérature, notamment lors de travaux menés sur des échantillons de zircone yttriée ou de cérite yttriée [42,46,66,67], pour lesquelles des augmentations respectivement de 0,1 eV et de 0,6 eV ont été reportées [64].

### Chapitre III : Conductivité ionique d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

**Tableau 18.** Energies d'activation (exprimées en eV) associées à la contribution des joints de grains au sein d'échantillons de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  frittés dans différentes conditions.

<b>Condition de frittage</b>	<b>1600°C – 4h</b>	<b>1600°C – 8h</b>	<b>1700°C – 2h</b>	<b>1700°C – 8h</b>
<b><math>E_A</math> (eV)</b>	1,63 ± 0,10	1,64 ± 0,10	1,68 ± 0,10	1,70 ± 0,10

### 4.3 DISCUSSION

Différents modèles et hypothèses ont été avancés dans la littérature pour tenter d'expliquer les différents phénomènes de contribution des joints de grains à la résistivité de l'échantillon. Ils ont été développés le plus souvent à partir de travaux menés sur des échantillons de cérine ou de zircone yttriées [40,45,47,59,64,66], cristallisant dans la structure fluorine, et légitimant ainsi l'analogie avec la thoria yttriée.

La mise en évidence de la présence d'une contribution de blocage de plus forte intensité aux faibles teneurs en yttrium, comme reporté par Schouler et Gabard [47,50] pose la question du lien entre la teneur en dopant, la microstructure (taille des grains, présence d'impuretés...) et le rôle de la conductivité aux joints de grains.

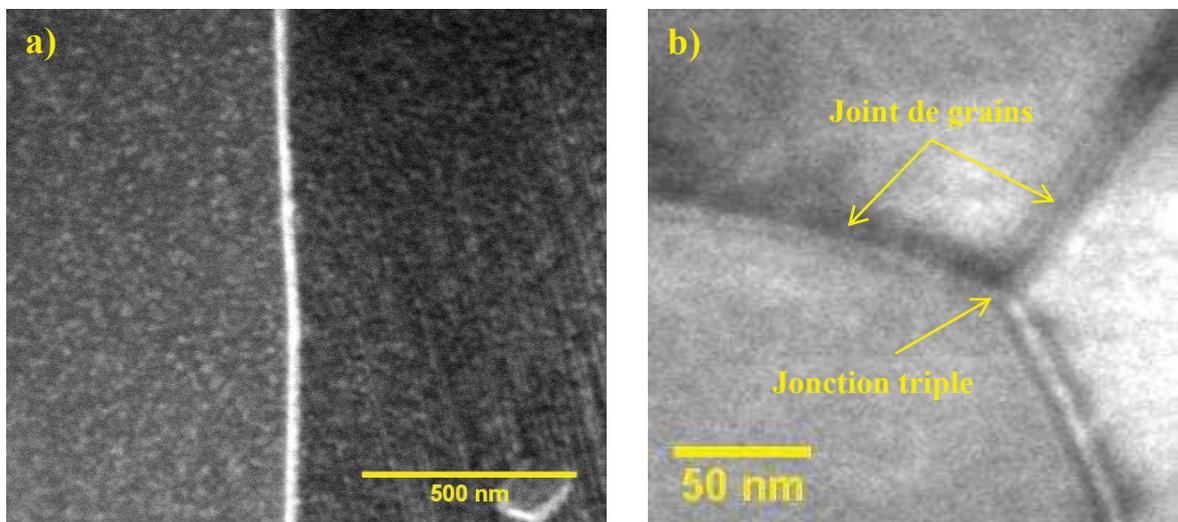
#### 4.3.1 Hypothèse liée à la présence d'impuretés

Des études menées sur la zircone yttriée ont mis en évidence le rôle important des impuretés sur la conductivité au sein des matériaux. En effet, les auteurs ont souligné la présence d'impuretés plus concentrées aux joints de grains ce qui y augmenterait significativement la contribution de blocage [42,45,46]. D'une manière générale, le volume total des joints de grains varie de façon inversement proportionnelle à la taille de grains. Ainsi, à quantité d'impuretés équivalente, les impuretés seraient plus concentrées aux joints de grains pour des gros grains et pourraient alors seulement contribuer plus activement au blocage de la conduction (les impuretés bloqueraient et/ou gêneraient le passage des porteurs  $O^{2-}$  [47]). C'est ce qu'ont constaté Schouler *et al.* et Muccillo *et al.* au cours de leurs expériences. Ils ont montré que la contribution de blocage des joints de grains est plus élevée lorsque les conditions de frittage conduisent à de gros grains et l'attribuent aux impuretés présentes, notamment à la silice [42,67]. Aoki *et al.* ont observé qu'une augmentation de la taille des grains entraînait une plus forte ségrégation des impuretés aux joints de grains, donc une augmentation du phénomène de blocage [45]. Verkerk *et al.* ont également constaté une diminution de la conductivité aux joints de grains dans la cas d'échantillons contenant 500 ppm de  $SiO_2$  en tant qu'impureté et l'ont liée au lent refroidissement de l'échantillon lors de l'étape de frittage permettant leur redistribution [46]. Badwall *et al.* ont alors expliqué que, pour des températures de frittage élevées, les impuretés se concentreraient préférentiellement aux joints triples [58]. Ces auteurs ont également souligné que le phénomène de blocage de la conductivité par les impuretés au niveau des joints de grains se traduisait par une

augmentation de l'énergie d'activation (d'environ 0,1 eV) comme cela a été souligné au cours de cette étude.

Cependant, le rôle unique des impuretés sur la conductivité des joints de grain des échantillons étudiés reste peu plausible dans le cadre de cette étude. En effet, les contributions des joints de grains ont été uniquement observées pour les échantillons présentant de faibles teneurs en yttrium (1 mol.%) au sein desquels la taille des grains était 3 à 4 fois supérieure à celles relevées pour les échantillons de teneurs supérieures pour lesquels aucune contribution n'a été relevée. Cette différence de taille n'apparaît pas suffisante pour expliquer une surconcentration en impuretés supérieure à 50%. De plus, il aurait été attendu que le blocage soit aussi supérieur pour les échantillons frittés à 1700°C pendant 8h (granulométrie moyenne supérieure), ce qui n'a pas été observé.

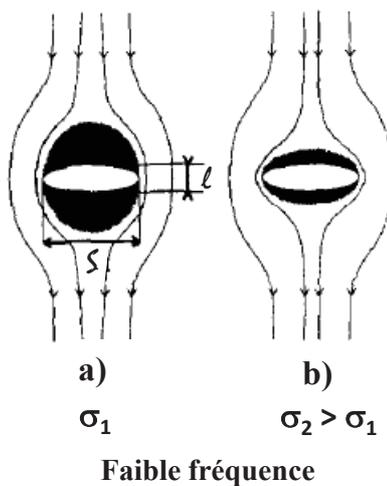
De plus, les analyses EDS par MET réalisées sur des lames FIB d'échantillons de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  frittés à 1600°C ou 1700°C pendant 8h ne montrent aucune ségrégation ou présence d'impuretés localisées aux joints de grains ou joints triples ce qui tend à infirmer cette hypothèse et confirmer que les matériaux étudiés sont d'une grande homogénéité (Figure 51).



**Figure 51.** Micrographies MET réalisées sur des lames FIB préparées à partir d'échantillons de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  frittés à 1700°C pendant 8h (a) et à 1600°C pendant 8h (b) au sein desquelles les joints de grains et joints triples ont été visualisés.

4.3.2 Modèle parallèle

Une autre hypothèse pour expliquer la plus forte contribution des joints de grains à faible teneur en dopant est celle développée par Kleitz *et al* [59] et reprise par Gabard pour la thorie yttrée [47]. Ces auteurs supposent que les lignes de courant traversant les joints de grains sont déviées par des « bloqueurs » créant ainsi un espace électriquement isolé de part et d'autre du bloqueur, et engendrant une forte diminution de la mobilité ionique dans ces régions. L'augmentation des lignes de champ avec l'augmentation de la conductivité permet de court-circuiter les bloqueurs, expliquant alors l'apparition d'une contribution des joints de grains aux faibles teneurs en yttrium contrairement aux teneurs plus élevées. Cela peut être illustré simplement par la **Figure 52** sur laquelle la formation de l'espace électriquement isolé de part et d'autre du bloqueur est représentée en (a). Lorsque la conductivité augmente (avec la concentration en élément dopant par exemple), l'espace isolé disparaît petit à petit (b). Ce phénomène est observé aux moyennes fréquences, pour lesquelles les charges parcourent une distance suffisante pour être perturbées par ces bloqueurs ce qui n'est pas le cas aux hautes fréquences.



**Figure 52.** Représentation schématique du modèle de Kleitz *et al.* où a) et b) représentent l'évolution du comportement des lignes de champ. ( $l$  et  $S$  représente l'épaisseur et la surface du bloquant) [59].

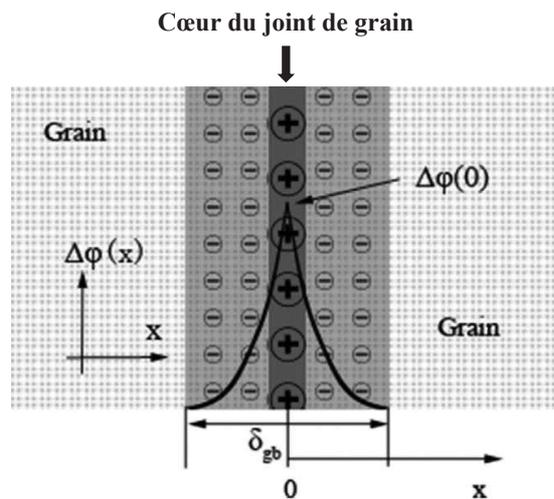
Il est également important de signaler que l'étude menée par Gabard sur des échantillons dopés avec 0,5 mol.% d'yttrium conduit à des résultats similaires à ceux de l'étude menée dans le cadre de ce travail pour une teneur de 1 mol.%, échantillons pour lesquels la contribution des joints de grain est nettement identifiable [47]. De plus, les valeurs du facteur de blocage  $\alpha_R$  sont identiques pour ces deux études à 500°C (environ 88%). En tenant compte du modèle

ci-dessus et des comportements similaires relevés pour les échantillons dopés avec 0,5 et 1 mol.% en yttrium, il apparaît alors qu'il existe une teneur minimum d'yttrium pour laquelle le nombre de porteurs seraient suffisants pour court-circuiter les bloqueurs (par augmentation des lignes de champs), typiquement comprise entre 1 et 8 mol.% d'yttrium.

#### 4.3.3 *Modèle de la charge d'espace*

D'autres auteurs attribuent la contribution des joints de grains à la résistivité du matériau en présence d'une charge d'espace aux joints de grains (excès de lacunes) [40,64,65]. L'existence d'un tel excès de charges positives au cœur du joint de grain induirait un potentiel de charge positif provoquant ainsi un appauvrissement de lacunes d'oxygène autour des joints, ce qui aurait pour effet de fortement diminuer la conduction ionique du matériau au sein de ces zones (**Figure 53**). De plus, des calculs de concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la hauteur de potentiel de la charge d'espace montrent un appauvrissement en lacunes autour du joint de grain plus important pour de faibles concentrations en élément dopant [40,68]. Autrement dit, et cela est observé pour les matériaux étudiés au cours de ce travail, une teneur plus faible en yttrium conduirait à une résistivité plus élevée au niveau des joints de grains. L'effet de la charge d'espace est également accentué par la présence d'impuretés selon Guo *et al.* [40].

Il faut cependant noter que cette théorie ne permet pas d'expliquer les diminutions de la contribution aux joints de grains lorsque les oxydes deviennent partiellement conducteurs électroniques, comme cela a été montré dans le cas de la cérine yttrée et la thorie yttrée par Gabard.



**Figure 53.** Illustration schématique du modèle de charge d'espace du joint de grain d'après Wang *et al.* [68] ( $\delta_{gb}$  représente l'épaisseur du joint de grain et  $\Delta\phi(0)$  représente le potentiel de charge).

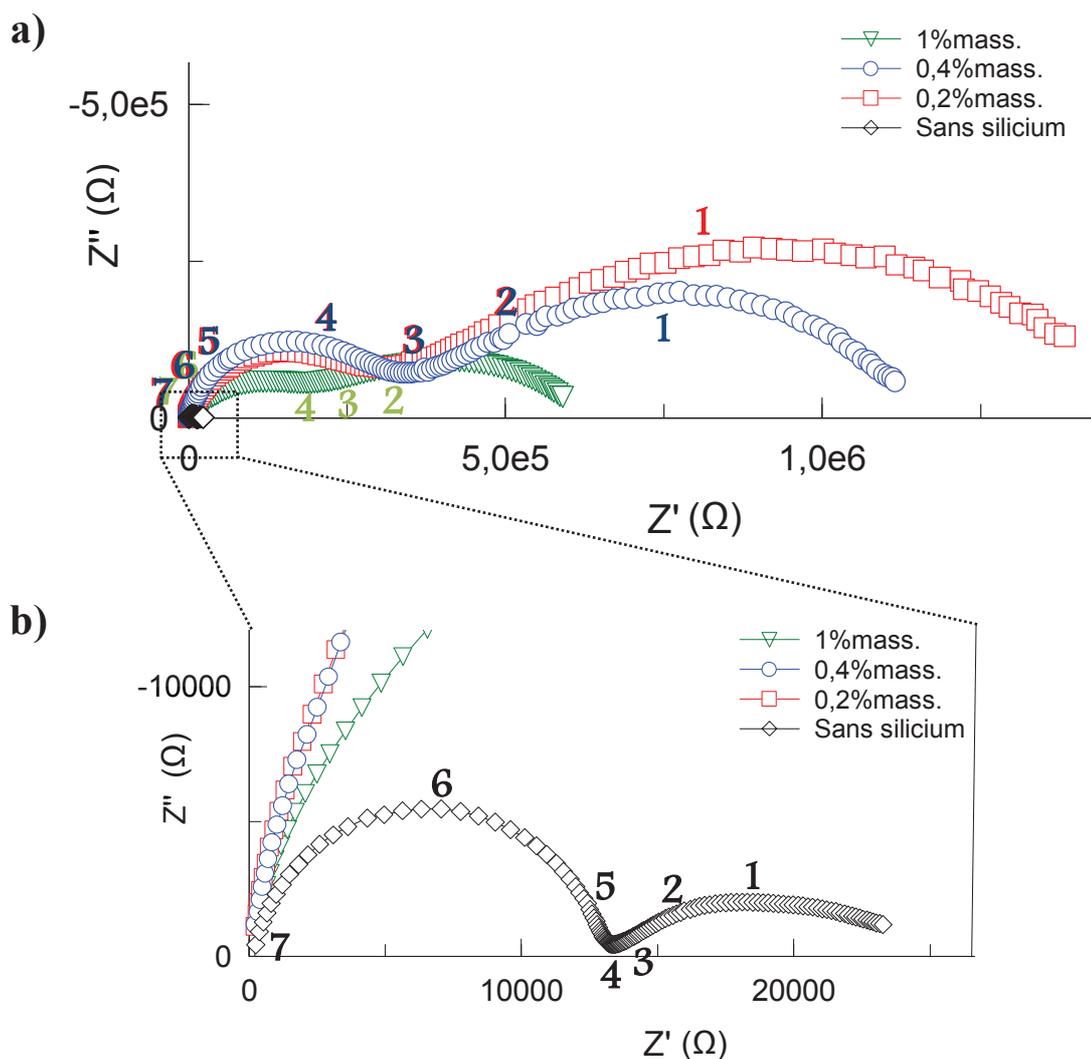
#### 4.3.4 Résumé

Pour conclure, la contribution aux joints de grains observée pour les échantillons dopés avec 1 mol.% d'yttrium semble difficilement attribuable à une pollution des échantillons. Les deux modèles présentés semblent nécessaires pour comprendre les résultats obtenus, notamment pour ces faibles taux de dopage. Cependant, ces modèles, qui présentent une vision physique très différente, ne peuvent être croisés. Dans le cas du modèle parallèle, il apparaît difficile de parler d'énergie d'activation pour la contribution des joints de grains. Cependant une valeur peut être déterminée dans le domaine de températures étudié, légèrement supérieure à celles déterminées pour la contribution des grains comme prévue dans la théorie de la charge d'espace. Celle-ci ne peut cependant pas rendre compte de tous les phénomènes observés (en particulier ceux reportés dans la thèse de Gabard). Ainsi, il apparaît encore difficile d'interpréter et de comprendre sans équivoque les différents phénomènes se déroulant aux joints de grains.

## 5. Impact des impuretés sur la caractérisation microstructurale par Spectroscopie d'impédance

Dans le cadre de l'étude globale relative à l'effet des impuretés sur la microstructure et la tenue au sodium de céramiques électrolytes, des caractérisations par spectroscopie d'impédance ont été menées sur des pastilles présentant une teneur de 15 mol.% en yttrium, et au sein desquelles ont été ajoutés volontairement 0,2 ; 0,4 et 1 mass.% de silicium et/ou de zirconium.

D'une manière générale, les diagrammes d'impédance enregistrés pour les échantillons contenant des impuretés présentent une allure similaire à celle décrite précédemment : ils sont constitués d'un premier demi-cercle étendu sur une large gamme de fréquence (20 MHz à 1 kHz) puis d'un second aux plus basses fréquences (1 kHz à 0,1 Hz). A titre d'exemple, les diagrammes de Nyquist de pastilles dopées en silicium et frittées à 1600°C durant 8 heures sont représentés sur la **Figure 54**. Les résultats précédemment obtenus pour l'échantillon fritté non dopé et densifié dans les mêmes conditions y sont présentés, à titre de comparaison.

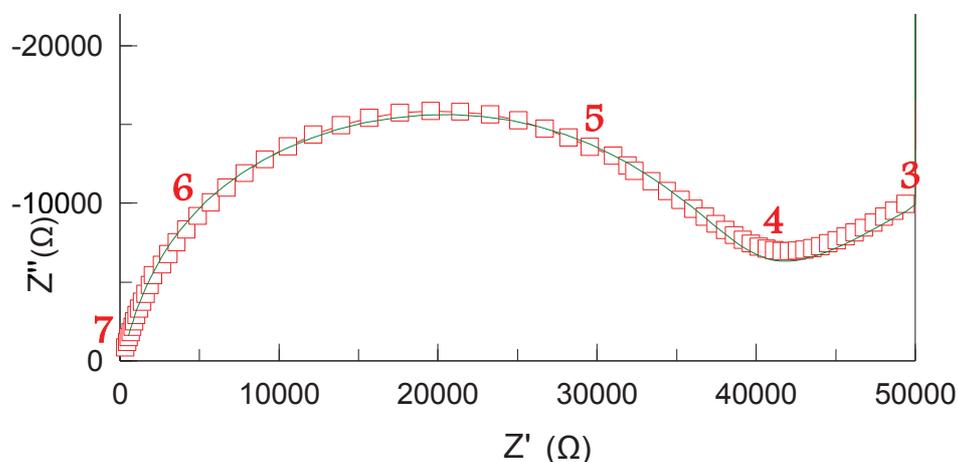


**Figure 54.** Diagrammes de Nyquist enregistrés à  $500^\circ\text{C}$  pour des échantillons de  $\text{Th}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  frittés à  $1600^\circ\text{C}$  durant 8 h et présentant ou non des impuretés en silicium : ensemble des diagrammes (a) et grossissement aux faibles valeurs d'impédances (b).

Afin de modéliser l'ensemble des diagrammes obtenus expérimentalement, la méthode des circuits équivalents a été utilisée pour extraire les grandeurs caractéristiques (**Tableau 19**) (Annexe I). Ce traitement a ainsi permis de montrer l'existence de deux contributions au sein du premier demi-cercle, pourtant peu visible sur les diagrammes (**Figure 55**). La première correspond à une réponse associée à une capacité de  $10^{-12}$  à  $10^{-11}$  F, caractéristique des contributions des grains du matériau et la deuxième associée à une capacité de  $10^{-9}$  F, correspond à une contribution des phénomènes de blocage. Le dernier demi-cercle relevé aux basses fréquences, à  $10^{-6}$  F, représente la contribution de l'électrode.

Pour tous les échantillons incorporant du silicium, les diagrammes d'impédance obtenus présentent systématiquement une impédance des grains (premier demi-cercle) nettement

supérieure à celle relevée pour le matériau pur. De plus, la contribution de blocage apparaît nettement supérieure à la contribution des grains. Ainsi, la mise en évidence d'une forte réponse de blocage souligne la présence probable de silicium ou de zirconium au sein des joints de grains.



**Figure 55.** Diagramme de Nyquist enregistré à 600°C pour un échantillon de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  fritté à 1600°C durant 8h et présentant du silicium en tant qu'impureté à hauteur de 0,4 mass.%. Les points rouges représentent les données expérimentales et la courbe verte représente la modélisation réalisée à l'aide de la méthode des circuits équivalents. Les chiffres indiquent la puissance de la fréquence de mesure (valeurs non normalisées à la géométrie de l'échantillon).

**Tableau 19.** Conductivité ( $\text{S.m}^{-1}$ ) des grains et des joints de grains à 500°C mesurée dans le cas de pastilles frittées à 1700°C pendant 8h présentant des impuretés en zirconium et en silicium.

Teneur massique en impuretés (%)	Silicium		Zirconium	
	Grain	Joint de grain	Grain	Joint de grain
0	$3,5 \times 10^{-3}$	/	$3,5 \times 10^{-3}$	/
0,2	$1,1 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
0,4	$9,3 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$
1%	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$

Quelles que soient la teneur et la nature de l'impureté, la conductivité des grains apparaît toujours nettement inférieure à celles relevées dans le cas des échantillons purs, de composition équivalente. Le rapport entre les conductivités des grains des échantillons purs et de celle des échantillons dopés en impuretés atteint ainsi 25 à 40 quelles que soient les conditions de

frittage sélectionnées, confirmant également l'incorporation de silicium ou de zirconium au sein des grains des matériaux. Ces éléments pourraient alors former des amas complexes avec les lacunes, bloquant ainsi partiellement la conductivité au sein du système. Néanmoins, la conductivité des grains ne varie pas de manière significative avec la teneur en impuretés. Cette observation peut ainsi traduire un effet de saturation en impuretés au sein des grains pour une teneur inférieure à 0,2 mass.%, à la fois dans le cas du silicium et du zirconium. Comme cela a été décrit par Rajendran *et al.* [69], cet effet de saturation pourrait engendrer la précipitation d'une phase secondaire, également conductrice ionique, expliquant alors l'augmentation de la conductivité relevée pour l'échantillon dopé à 1 mass.% de zirconium dans le cadre de cette étude.

De la même manière, aucune tendance n'a pu être dégagée concernant l'évolution de la contribution du blocage lors de l'incorporation de silicium ou de zirconium. La variation relevée est en effet faible et aucune tendance ne semble se dessiner avec la teneur en Si et Zr. Ces résultats ont été confirmés pour toutes les conditions de frittage étudiées. Il apparaît cependant qu'aucun effet sur la conductivité n'est observé à partir d'un certain taux d'incorporation.

A partir de ces résultats, les énergies d'activation associées à la conduction associée aux grains et aux joints de grains, déterminées pour l'ensemble des échantillons préparés (teneurs variables en impuretés, conditions différentes de frittage) sont reportées dans le **Tableau 20** et le **Tableau 21**.

### Chapitre III : Conductivité ionique d'oxydes mixtes de thorium et d'yttrium

**Tableau 20.** Energies d'activation (exprimées en eV) associées aux phénomènes de conduction des grains et des joints de grains en fonction des conditions de frittage et de la teneur en silicium.

Teneur massique en Si (%)	1600 – 8h		1700 – 8h		1700 – 2h	
	Grain	Joint de grains	Grain	Joint de grains	Grain	Joint de grains
0	1,2	/	1,2	/	1,2	/
0,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
0,4	1,4	1,2	1,2	1,4	1,2	1,4
1	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2

*Incertitude associée aux valeurs reportées : 0,1 eV*

**Tableau 21.** Energies d'activation (exprimées en eV) associées aux phénomènes de conduction des grains et des joints de grains en fonction des conditions de frittage et de la teneur en zirconium.

Teneur massique en Zr (%)	1600 – 8h		1700 – 8h		1700 - 2h	
	Grain	Joint de grains	Grain	Joint de grains	Grain	Joint de grains
0	1,2	/	1,2	/	1,2	/
0,2	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6
0,4	1,3	1,2	1,5	1,6	1,3	1,3
1	1,2	1,3	1,5	1,2	/	/

*Incertitude associée aux valeurs reportées : 0,1 eV*

L'impact des impuretés sur les énergies d'activation liées aux grains dépend fortement de l'élément considéré. En effet, si l'incorporation de silicium n'entraîne pas de variation significative de la valeur de l'énergie d'activation par rapport aux échantillons exempts d'impuretés, celle de zirconium conduit en revanche à une augmentation. Cette différence peut être en partie expliquée par la différence de rayon ionique existant entre ces deux éléments et leur coordinance. En effet, le zirconium, ayant une coordinance compatible avec celle du thorium (coordinance 8), pourrait se substituer au cation hôte, renforçant dans le réseau les contraintes liées à l'yttrium, et augmentant ainsi l'énergie d'activation des grains.

Cela n'est pas être le cas du silicium qui ne peut pas former de structure analogue à la thorie yttrée (coordination 6). Cependant, le silicium, étant de petite taille (0,40 Å en coordination 6 [34]) pourrait, par exemple, accommoder les contraintes liées à l'yttrium par insertion dans le défaut  $Y_M-V_O$  contribuant à la stabilisation de ce défaut.

Concernant les énergies d'activation associées à la contribution aux joints de grains, il paraît difficile de présenter une tendance en fonction des impuretés. Il est cependant intéressant de remarquer que les valeurs d'énergies d'activation associées à la conduction des joints de grains sont systématiquement inférieures à celles de l'échantillon pur présentant une teneur de 1 mol.% d'yttrium.

En conclusion, malgré la difficulté rencontrée pour la déconvolution des diagrammes de Nyquist de pastilles impures, les données acquises ont permis d'analyser les premières tendances liées à l'incorporation d'impuretés au sein de pastille pures par spectroscopie d'impédance.

Même s'il est encore difficile d'établir une corrélation avec la teneur en impuretés, l'incorporation de silicium et zirconium modifie la réponse du grain par rapport à une pastille pure. En effet, la conductivité du grain diminue après incorporation de silicium ou de zirconium. Ces premières observations mettent en évidence une incorporation de Si et Zr sous forme de solution solide D'une part, l'incorporation d'un élément de taille inférieure (0,83 Å pour Zr contre 1,05 Å pour Th en coordination 8 [34]) se substituant directement au thorium au sein de son site cristallographique a conduit à la diminution de la conductivité probablement due à une augmentation des contraintes dans le réseau [37]. *A contrario*, l'incorporation d'un élément de plus petite taille (Si) par insertion, a probablement conduit à un blocage des lacunes, probablement par stabilisation du défaut  $Y_M-V_O$ . Ces hypothèses seront à valider au moyen d'autres techniques de caractérisations effectuées sur les pastilles (DRX,...).

De plus, l'apparition d'une forte contribution de blocage, inexistante alors pour une pastille sans impuretés dopée à 15 mol.% d'yttrium, pourrait également indiquer une ségrégation des impuretés aux joints de grains. La formation de  $ZrO_2$  et  $SiO_2$  aux joints de grains provoquerait alors un effet isolant et augmenterait la contribution des phénomènes de blocage. Afin d'approfondir cette étude et la compréhension des résultats obtenus, il serait intéressant de procéder à une caractérisation plus fine afin d'étudier avec précision s'il y a ségrégation ou non du silicium et zirconium aux joints de grains. Les caractérisations au MEB

de pastilles impures n'ont pas permis de distinguer d'autres phases ou ségrégation d'impuretés aux joints de grains.

### Résumé du chapitre III

*La caractérisation par spectroscopie d'impédance d'échantillons frittés a été réalisée pour quatre teneurs en yttrium (1, 8, 15 et 22 mol.%) et diverses conditions de frittage, retenues à partir des cartes de frittage établies au chapitre précédent.*

*Un comportement singulier a été relevé dans le cas de l'échantillon présentant une teneur d'yttrium de 1 mol.% par rapport aux autres teneurs étudiées. En effet, pour des échantillons d'une teneur  $\geq 8$  mol.%, seule la contribution des grains est observée alors que pour ceux à 1 mol.% en yttrium, une contribution associée aux phénomènes de blocage a été mise en évidence. Ces différences ont été expliquées par l'étude de deux modèles : dits en parallèle et de la charge d'espace.*

*D'une manière générale, les résultats obtenus lors de cette étude ont confirmé ceux reportés dans la littérature. Ainsi, un maximum de conductivité a été observé pour des teneurs comprises entre 8 et 15 mol.% en yttrium. Dans le cas de plus faibles teneurs (1 mol.%), une conductivité des grains plus faible a été relevée en raison de la présence d'une concentration en lacunes au sein du matériau plus faible que pour les autres teneurs étudiées.*

*De plus, les énergies d'activation associées aux phénomènes de conduction sont sensiblement identiques pour l'ensemble des échantillons et paraissent indépendantes des conditions de frittage. Aucun effet de la microstructure sur les conductivités et les énergies d'activation n'a pu être observé. L'énergie d'activation s'établit à environ 1,30 eV pour l'échantillon présentant une teneur en yttrium de 1 mol.%, puis diminue entre 8 et 15 mol.% (1,15 eV) pour augmenter de nouveau et atteindre 1,28 eV dans le cas de l'échantillon contenant 22 mol.% d'yttrium.*

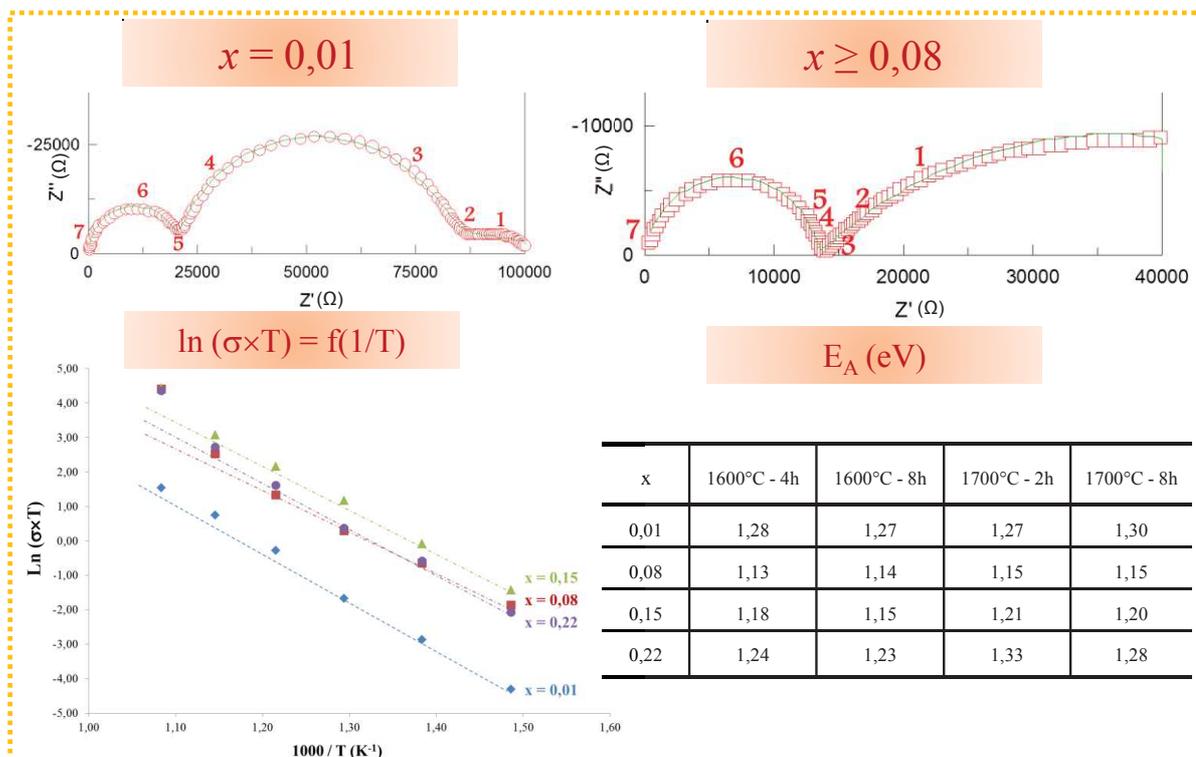
*L'étude par spectroscopie d'impédance de pastilles contenant des « impuretés » volontairement introduites au sein des échantillons a permis de mettre en évidence des premières tendances. L'incorporation d'impuretés au sein des matériaux modifie considérablement la réponse observée par spectroscopie d'impédance. L'incorporation d'un élément de taille inférieure (Zr) se substituant directement au thorium au sein de son site cristallographique a conduit à une diminution de la conductivité probablement liée à une augmentation des contraintes dans le réseau. A contrario, l'incorporation d'un élément de plus petite taille (Si), par insertion, a probablement conduit à un blocage des lacunes. Même si les mécanismes ne sont pas encore bien compris, ces résultats préliminaires ont mis en évidence d'importants effets des impuretés au sein des céramiques.*

## Fiche résumé

### Tests en Spectroscopie d'impédance de $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ $0,01 \leq x \leq 0,22$

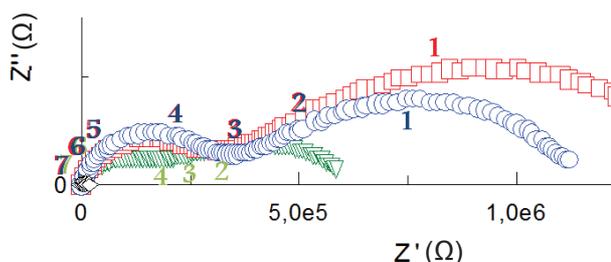
Gaz : Ar/H<sub>2</sub> 3% - Fréquence : 20 MHz à 0,1 Hz

Température : 350 à 700 °C – Intensité : 600 µA ou 6 mA – Tension : 100 mV ou 500 mV



- *Maximum de conductivité relevé entre 8 et 15 mol.% en yttrium*
- *Conductivité des grains plus faibles pour 1 mol.% en yttrium :  
Concentration de lacunes plus faibles*
- *Grande pureté des échantillons*
- *1 mol.% : Conductivité des joints de grains inférieures à celles des grains*

Impuretés : Si et Zr (0,2 – 0,4 et 1 mass.%)



- *Grosses contributions de blocage pour les 2 impuretés (Grains et JdG)*
- *Incorporation de Si et Zr aux grains et aux JdG de la céramique*
- *Pas d'effet des impuretés sur la conductivité mais fort effet sur l'énergie d'activation :  
Grain et JdG :  $E_A(\text{Si}) < E_A(\text{Zr})$*

#### Références bibliographiques :

- [1] W. Nernst, *Electrochem.*, **1899**, 6, 41–43.
- [2] H.L. Tuller, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 255–259.
- [3] R.M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 17–28.
- [4] Y. Wu, C. Xia, W. Zhang, X. Yang, Z.Y. Bao, J.J. Li, B. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26, 938–942.
- [5] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Ionics.*, **1998**, 4, 403–408.
- [6] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, S. Liu, Y.S. Lin, J.C.D. da Costa, *J. Membr. Sci.*, **2008**, 320, 13–41.
- [7] A. Martin, J.C. Poignet, J. Fouletier, M. Allibert, D. Lambertin, G. Bourgès, *J. Appl. Electrochem.*, **2010**, 40, 533–542.
- [8] C. Graves, S. Ebbesen, M. Mogensen, *Solid State Ion.*, **2011**, 192, 398–403.
- [9] M. Laguna-Bercero, *J. Power Sources.*, **2012**, 203, 4–16.
- [10] G.B. Barton, R.F. Keough, J.J. McCown, J.A. Yount, *Nucl. Technol.*, **1982**, 57, 315–319.
- [11] D.J. Hayes, *J. Phys.*, **1974**, 7, 69.
- [12] H. Ullmann, K. Teske, *Sens. Actuators B Chem.*, **1991**, 4, 417–423.
- [13] R. Ganesan, V. Jayaraman, S.R. Babu, R. Sridharan, T. Gnanasekaran, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2011**, 48, 483–489.
- [14] L.S.M. Traqueia, F.M.B. Marques, V.V. Kharton, *Boletin Soc. Espanola Ceram.*, **2006**, 45.
- [15] C.K. Chiang, J.R. Bethin, A.L. Dragoo, A.D. Franklin, K.F. Young, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 2113–2119.
- [16] K.M. Choi, K.H. Kim, J.S. Choi, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1988**, 49, 1027–1034.
- [17] B.K. Nollet, dans : "*Electrochemical Oxygen Sensor Development for Liquid Sodium*", Thèse de l'Université du Wisconsin-Madison, **2013**.
- [18] L. Heyne, dans : "*Solid Electrolytes*", Livre, Springer, **1977**, 169–221.
- [19] T.H. Etsell, S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, **1970**, 70, 339–376.
- [20] K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, 104, 379–387.
- [21] B. Steele, C. Alcock, *Trans. Metall. Soc. Aime.*, **1965**, 233, 1359.
- [22] E.C. Subbarao, P.H. Sutter, J. Hrizo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1965**, 48, 443–446.
- [23] J.M. Wimmer, L.R. Bidwell, N.M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 198–201.
- [24] J.E. Bauerle, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 4162–4166.
- [25] M. Hartmanová, V. Šály, F. Hanic, M. Pisarčík, H. Ullmann, *J. Mater. Sci.*, **1991**, 26, 4313–4317.

- [26] C.B. Choudhary, H.S. Maiti, E.C. Subbarao, dans : " *Solid Electrolytes and Their Applications*", Livre, **1980**, 1–80.
- [27] R.Z.D. Fernandes, A. Hammou, A. Hammouche, *Solid State Ion.*, **1989**, 37, 31–35.
- [28] F.M.B. Marques, G.P. Wirtz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 598–605.
- [29] J. Faber, C. Geoffroy, A. Roux, A. Sylvestre, P. Abélard, *Appl. Phys. A.*, **1989**, 49, 225–232.
- [30] A. Hammou, *J. Chim. Phys.*, **1975**, 72, 431–438.
- [31] A.K. Mehrotra, H.S. Maiti, E.C. Subbarao, *Mater. Res. Bull.*, **1973**, 8, 899–907.
- [32] H. Maiti, E. Subbarao, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 1713–1718.
- [33] M. Hartmanová, F. Hanic, A. Koller, J. Janči, *Czechoslov. J. Phys. B.*, **1978**, 28, 414–433.
- [34] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, 32, 751–767.
- [35] T. Tien, E. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 1041.
- [36] M.F. Lasker, R.A. Rapp, *Z. Für Phys. Chem.*, **1966**, 49, 198–221.
- [37] J.A. Kilner, *Solid State Ion.*, **2000**, 129, 13–23.
- [38] S.J. Skinner, J.A. Kilner, *Mater. Today.*, **2003**, 6, 30–37.
- [39] J.A. Kilner, C.D. Waters, *Solid State Ion.*, **1982**, 6, 253–259.
- [40] X. Guo, R. Waser, *Prog. Mater. Sci.*, **2006**, 51, 151–210.
- [41] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ion.*, **1996**, 83, 1–16.
- [42] E.J.L. Schouler, N. Mesbahi, G. Vitter, *Solid State Ion.*, **1983**, 9, 989–996.
- [43] R. Gerhardt, A. Nowick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 641–646.
- [44] R. Gerhardt, A. Nowick, M. Mochel, I. Dumler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 647–651.
- [45] M. Aoki, Y.-M. Chiang, I. Kosacki, L.J.-R. Lee, H. Tuller, Y. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 1169–1180.
- [46] M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **1982**, 17, 3113–3122.
- [47] M. Gabard, dans : "*Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide*", Thèse de l'Université de Grenoble, **2013**.
- [48] M. Gabard, Y. Cherkaski, N. Clavier, L. Brissonneau, M.C. Steil, J. Fouletier, A. Mesbah, N. Dacheux, *J. Alloys Compd.*, **2016**, 689, 374–382.
- [49] A. Hammou, dans : "*Mécanismes de conduction électrique dans les solutions solides à base de dioxyde de thorium*", Thèse de l'Université de Grenoble, **1973**.
- [50] E. Schouler, A. Hammou, M. Kleitz, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, 1137–1146.
- [51] A. Rao, V. Tare, *Scr. Metall.*, **1971**, 5, 813.
- [52] I. Bransky, N.M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1970**, 53, 625–629.
- [53] E.C. Subbarao, H.S. Maiti, *Solid State Ion.*, **1984**, 11, 317–338.
- [54] C. Gabrielli, dans : "*Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances*", [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), p2210, **1994**.

- [55] A. Rolle, dans : "*Conducteurs ionique par ions oxyde*", [www. techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), af6711, **2015**.
- [56] Scribner Associates, logiciel : ZView, [www.scribner.com](http://www.scribner.com), **2015**.
- [57] B.E. McNealy, J.L. Hertz, *Solid State Ion.*, **2014**, 256, 52–60.
- [58] S.P.S. Badwal, J. Drennan, *J. Mater. Sci.*, **1987**, 22, 3231–3239.
- [59] M. Kleitz, L. Dessemond, M.C. Steil, *Solid State Ion.*, **1995**, 75, 107–115.
- [60] I.C. Cosentino, R. Muccillo, *Mater. Lett.*, **1997**, 32, 295–300.
- [61] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1969**, 30, 2657–2670.
- [62] L. Dessemond, R. Muccillo, M. Hénault, M. Kleitz, *Appl. Phys. A.*, **1993**, 57, 57–60.
- [63] M.C. Steil, F. Thevenot, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 390–398.
- [64] X. Guo, W. Sigle, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**, 86, 77–87.
- [65] J. Maier, *Chem. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 26–33.
- [66] C. Tian, S.-W. Chan, *Solid State Ion.*, **2000**, 134, 89–102.
- [67] E.N.S. Muccillo, M. Kleitz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1995**, 15, 51–55.
- [68] B. Wang, Z. Lin, *Int. J. Hydrog. Energy.*, **2014**, 39, 14334–14341.
- [69] S. Rajendran, J. Drennan, S.P.S. Badwal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1987**, 6, 1431–1434.





***Chapitre IV : Compatibilité  
des céramiques avec le  
sodium liquide***



## Chapitre IV

<b>1. ETAT DE L'ART.....</b>	<b>187</b>
1.1 GENERALITES .....	187
1.1.1 <i>Corrosion des matériaux céramiques par un métal liquide.....</i>	<i>187</i>
1.1.2 <i>Observation des phénomènes de corrosion .....</i>	<i>188</i>
1.2 PHENOMENES DE CORROSION DES OXYDES PAR LE SODIUM .....	189
1.3 PHENOMENES DE CORROSION DE LA THORINE YTTRIEE.....	191
1.4 RECAPITULATIFS DES DIFFERENTS FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION DES CERAMIQUES OXYDES	192
<b>2. COMPATIBILITE DES CERAMIQUES DE THORINE YTTRIEE AU SODIUM LIQUIDE .....</b>	<b>193</b>
2.1 DISPOSITIF ET CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	193
2.2 ANALYSE DE L'ETAT DE SURFACE.....	197
2.3 OBSERVATIONS APRES FRACTOGRAPHIE .....	200
2.4 CONCLUSION .....	205
<b>3. ETUDE DES PHENOMENES DE CORROSION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE .....</b>	<b>207</b>
<b>4. EFFETS DE LA CORROSION SUR LES MATERIAUX PRESENTANT DES IMPURETES .....</b>	<b>215</b>
<b>RESUME DU CHAPITRE IV.....</b>	<b>222</b>

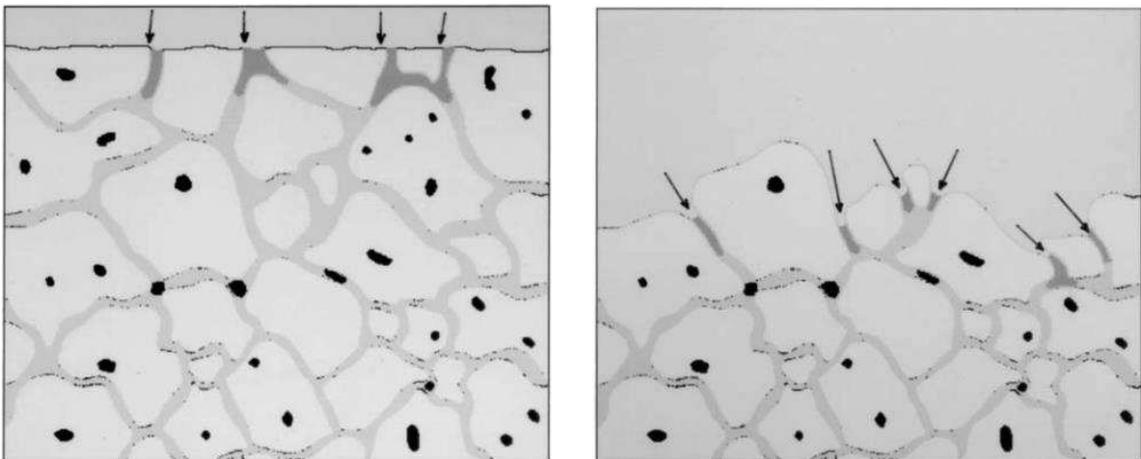


### 1. Etat de l'art

#### 1.1 GENERALITES

##### 1.1.1 Corrosion des matériaux céramiques par un métal liquide

Différents phénomènes de corrosion par un métal liquide ont été observés dans la littérature sur des matériaux oxydes [1–3]. D'une manière générale, la corrosion des oxydes peut se produire à la surface par interaction généralisée du métal liquide avec le substrat, donnant alors lieu à une corrosion homogène à la surface du matériau par dissolution ou formation d'une couche réactive, soit être localisée, par exemple par attaque aux joints de grains, conduisant ainsi à une possible pénétration du sodium au sein du matériau et pouvant entraîner son délitement comme l'illustre la **Figure 56** [4,5].



**Figure 56.** Modèle de corrosion intercrystalline d'après Mayer [6].

Les phénomènes de corrosion dépendent également fortement du mouillage de la céramique avec le métal liquide (contact intime entre le métal liquide et le solide : diminution de l'énergie interfaciale aux joints de grains par la présence du métal) [7], qui caractérise la propension d'un liquide à s'étaler à la surface des matériaux. Pour un mouillage dit parfait, c'est-à-dire un liquide totalement étalé sur la surface du solide (grains et joints de grains), les phénomènes de corrosion sont ainsi plus importants que lors d'un mouillage partiel [7].

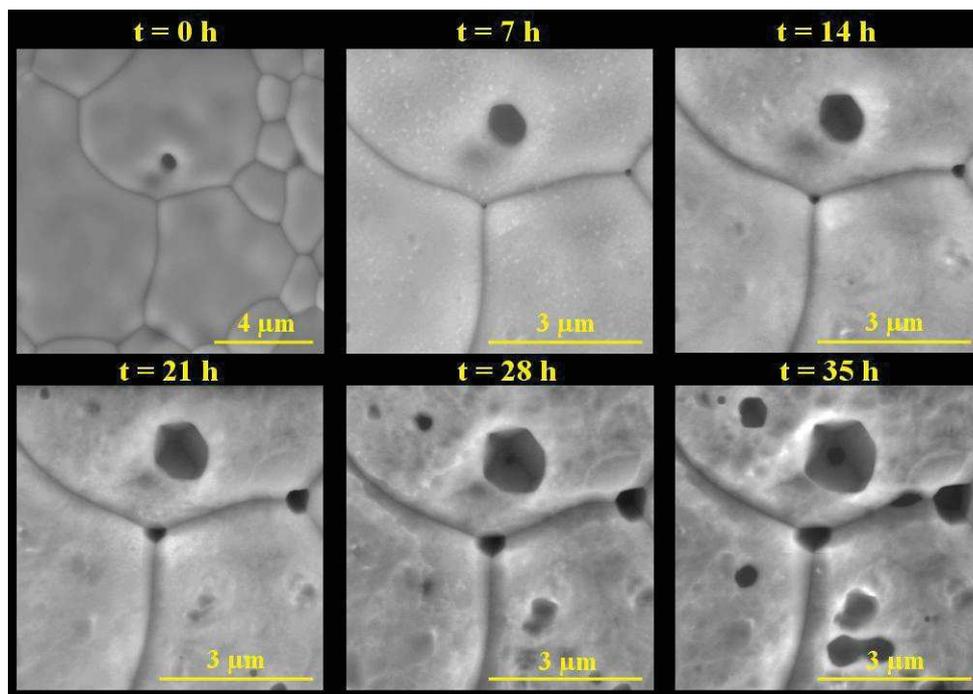
La taille de grains peut également présenter un effet sur les phénomènes de corrosion. Lorsque le matériau présente une microstructure à gros grains, la corrosion peut être plus importante que pour de petits grains. C'est le cas lorsque les impuretés initialement présentes sont plus concentrées aux joints de grains favorisant les effets de corrosion [8,9].

### 1.1.2 Observation des phénomènes de corrosion

Les phénomènes de corrosion peuvent être mis en évidence de différentes manières, détaillées ci-dessous.

- Perte de masse des matériaux : elle peut être un signe de corrosion généralisée par dissolution mais également d'une corrosion localisée par déchaussement de grains [10] pouvant alors conduire à une augmentation de la porosité des matériaux [11]. A l'inverse, une augmentation de la masse du matériau peut indiquer une pénétration du métal liquide vers le cœur du matériau ou la formation d'une couche réactive stable à la surface en corrosion généralisée [1,5,12,13].
- Observation de la surface des matériaux : le « gravage » des joints de grains peut être le signe d'une corrosion localisée, comme l'a montré Joseph lors de ses travaux sur la pénétration du bismuth liquide aux joints de grains de composés cuivrés [14]. Ce phénomène est également fréquemment rencontré en corrosion aqueuse (dissolution), comme illustré par la **Figure 57**. Dans ce cas, l'amorce des phénomènes de dissolution intervient aux joints de grains qui constituent des zones de fragilité du matériau, en particulier du fait de leur nature cristallographique [15]. Le « gravage » des joints grains devient alors de plus en plus important au cours du temps.

En outre, ce processus est généralement associé à la pénétration du métal liquide à travers les joints de grains. De plus, les phénomènes de gravage des joints de grains dépendent fortement du mouillage. Ce gravage est bien distinct lorsqu'il y a mouillage alors que la corrosion apparaît très limitée dans le cas contraire [7].



**Figure 57.** Observations par MEBE de la surface d'un échantillon fritté de composition  $\text{Th}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{O}_2$  au cours de sa dissolution dans  $\text{HNO}_3$  2M à  $90^\circ\text{C}$  [15].

- L'évolution du faciès de fracture après immersion dans le métal liquide peut également traduire la corrosion [1,4,12]. En l'absence d'altération, le faciès de fracture d'un matériau dense est généralement de type transgranulaire. Après immersion dans le métal liquide, les études menées sur différents oxydes (alumine, zircone ou thorine) ont montré des faciès présentant majoritairement des fractures de type intergranulaire, synonyme de pénétration du métal au cœur des matériaux par la fragilisation des joints de grains. La pénétration est accrue lorsque le matériau est peu dense [2,13,16].

### 1.2 PHENOMENES DE CORROSION DES OXYDES PAR LE SODIUM

Même si la littérature reste peu abondante, le comportement de matériaux céramiques vis-à-vis du sodium liquide a été étudié dans le cadre de diverses applications [1], incluant notamment l'élaboration de sondes électrochimiques à oxygène [17]. L'étude de la stabilité des céramiques requiert également une compréhension des équilibres thermodynamiques s'établissant entre les éléments considérés.

L'un des matériaux les plus étudiés concernant ses propriétés de corrosion par le sodium liquide est sans doute la zircone. La température du sodium, la teneur en oxygène dissous et le temps d'exposition sont ainsi des paramètres importants qui influent sur la tenue des céramiques. En effet, Kano *et al.* ont montré l'importance de la durée du test, à travers différents essais réalisés à  $650^\circ\text{C}$  et 1 ppm d'oxygène [1]. A 1000 heures d'immersion, la

zircon est corrodée sur une épaisseur d'environ 40  $\mu\text{m}$  alors qu'après 4000 heures cette valeur atteint 400  $\mu\text{m}$ . Après caractérisation par MET/EDS, ils ont observé en outre une pénétration du sodium au sein de la céramique à travers les pores mais également à travers les joints de grains. Enfin, une analyse par diffraction des électrons a mis en évidence la formation de  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  à la surface de la céramique [1].

Fink *et al.*, quant à eux, ont mis en évidence, à travers deux études, un effet de la microstructure de  $\text{ZrO}_2$  (en présence d'impuretés de  $\text{CaO}$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ ) lors de tests réalisés à 850°C pendant 5h. Les céramiques comprenant de faibles tailles de grains présentent ainsi une meilleure tenue au sodium tandis que les phénomènes de corrosion sont beaucoup plus marqués pour des composés à moyens et gros grains [8,9]. Cependant, ces auteurs ne fournissent aucune donnée sur la taille de grains des composés, ni même d'explication liée à cette différence. De même, Nollet a comparé le comportement de deux échantillons de zircone yttrifié (10 et 20 mass.% en yttrium) provenant de différents fabricants (McDanel et Friatec). Toutes les céramiques ont été corrodées par pénétration du sodium liquide pour des tests statiques à 320°C pendant 75 heures avec une concentration en oxygène de 170 ppm. Cependant, les céramiques produites par Friatec présentent une corrosion moins importante que celles issues de McDanel. Aucune information concernant le frittage des céramiques n'est fournie mais des différences de microstructure (densité, taille de grain, présence d'impuretés...) peuvent sans doute expliquer cette différence de comportement [13]. De plus, il apparaît que plus la teneur en yttrium est importante, plus la résistance des céramiques au sodium liquide augmente (tests réalisés à 350°C pendant 25 heures à 290 ppm en oxygène).

Différents auteurs ont également travaillé sur la corrosion d'échantillons d'alumine, présentant ou non des impuretés [1,2,8,12,18,19]. D'une manière générale, l'alumine pure présente une bonne tenue. A titre d'exemple, Courouau *et al.* n'ont observé aucune corrosion pour des tests statiques de 450 à 550°C après 4000 heures de contact et pour des teneurs en oxygène estimées entre 1 à 40 ppm [2]. De même, Fink *et al.* et Kano *et al.* n'ont noté aucune pénétration du sodium au sein de la céramique à des températures de 550 à 650°C après 1000 heures pour une concentration en oxygène dans le sodium de 1 ppm [1,8]. Néanmoins, pour un palier plus important de 4000 heures, une corrosion sur une profondeur de 200  $\mu\text{m}$  par pénétration du sodium liquide est observée [1].

Par ailleurs, tous les auteurs s'accordent à dire que la présence d'impuretés au sein des céramiques augmente considérablement les phénomènes de corrosion. Les premiers signes visibles de corrosion sont alors localisés à la surface des matériaux où des fissures apparaissent, favorisant la pénétration du sodium et provoquant dans certains cas une cassure totale de la

céramique [12]. Les différents auteurs observent les mêmes signes de corrosion localisée aux joints de grains [1,12,19]. Ils proposent d'expliquer ces phénomènes par la pénétration et la diffusion du sodium en fonction de l'impureté présente aux joints de grains.

Parmi les différentes impuretés étudiées par les différents auteurs, le silicium semble constituer le cas le plus pénalisant [12]. La présence de Si et/ou de  $\text{SiO}_2$  favoriserait ainsi la formation de composés tels que  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , ce dernier étant thermodynamiquement plus stable que le mélange  $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$  (cf Annexe II et § 2.4). Il se forme donc en présence de sodium contenant une quantité suffisante d'oxygène.

D'autres céramiques oxydes telles que  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{MgO}$  présentent la particularité d'être très stables dans le sodium liquide [1,8]. Ainsi, Fink *et al.* n'ont pas mis en évidence de signes de dégradation et ont souligné une bonne résistance de la céramique au niveau des joints de grains, au cours de tests statiques à 550 – 650°C pendant 1000 à 4000 heures avec une concentration de 1 ppm en oxygène [1].

### 1.3 PHENOMENES DE CORROSION DE LA THORINE YTTRIEE

Très peu d'études concernant la corrosion d'échantillons de thorine yttrée sont reportées dans la littérature. Même si différents comportements ont été mis en avant (cassures ou fragilisations dues aux chocs thermiques), très peu d'entre eux illustrent le phénomène de corrosion par le sodium [20–24].

Certains auteurs ont observé des ruptures de céramiques au contact du sodium à 360°C et 400°C mais les ont relié à des chocs thermiques plutôt qu'à des phénomènes de corrosion [19]. D'autres, en testant la performance des sondes à 400°C à une concentration de 140 ppm en oxygène, ont constaté de nombreuses fragilisations et fissures au sein des matériaux. Ils ont associé ces observations à des phénomènes de corrosion localisée aux joints de grains dus à la présence d'impuretés facilitant la formation de nouvelles phases de type  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [25,26]. Jakes *et al.* [27] ont également observé les mêmes phénomènes : de 320 à 450°C pour des tests d'environ 500 heures à une concentration en oxygène inférieure à 20 ppm, les tubes en céramique à base de thorine yttrée à 12 mol.% se corrodent en raison de la faible pureté du matériau, et notamment de la présence de silicium. En augmentant la durée des tests à 1400 et 3300 heures, ils ont en outre observé une épaisseur de corrosion allant de 20  $\mu\text{m}$  à 150  $\mu\text{m}$ . Après caractérisation par MEB et analyses EDS, différents composés sont alors identifiés :  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{ThSiO}_5$  et également  $\text{Na}_2\text{SiO}_5$  [27]. En évaluant l'énergie de formation de  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$ , Dash *et al.* estiment que la formation de ce composé survient pour des teneurs en

oxygène supérieures à 1250 ppm à 500°C [28], ce qui est contradictoire avec les observations rapportées et les calculs réalisés en Annexe II.

Enfin, Wheathley *et al.* sont les rares auteurs à avoir observé l'effet de la corrosion sur la microstructure de la thoriae yttrée par microscopie électronique à balayage, notamment lors de fractographies. Ainsi, ils ont mis en avant deux types de fractures avant et après contact au sodium liquide (400°C à 50 ppm d'oxygène), respectivement trans- et intergranulaires, cette dernière étant synonyme de fragilisation aux joints de grains. Ils ont également constaté une augmentation de la vitesse de pénétration du sodium lorsque la teneur en oxygène dissous dans le sodium augmente, typiquement entre 100 à 500 ppm en oxygène [16].

### 1.4 RECAPITULATIFS DES DIFFERENTS FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION DES CERAMIQUES OXYDES

De manière générale, les céramiques denses, ne présentant que peu de porosité et de fissures et possèdent une meilleure résistance au sodium que des matériaux présentant de nombreux défauts macroscopiques. Pour ces derniers, la pénétration du sodium est facilitée et engendre la formation de microfissures plus importantes provoquant *in fine* la cassure de la céramique. De même, les céramiques de grande pureté présentent une meilleure tenue au sodium. Même si les mécanismes d'attaque ne sont pas encore bien compris, ils sont favorisés par la présence d'impuretés localisées aux joints de grains, conduisant alors à une pénétration accrue du sodium par diffusion aux joints de grains.

La teneur en oxygène présente dans le sodium liquide ainsi que la température constituent en outre des facteurs déterminants sur les phénomènes liés à la corrosion des matériaux oxydes. A titre d'exemple, lorsque la température augmente, la solubilité des matériaux, les vitesses de diffusion ainsi que les vitesses de réactions interfaciales augmentent également, accentuant alors les cinétiques de corrosion [1,29,30].

Il est donc intéressant de caractériser la corrosion en fonction de la microstructure des céramiques et de la teneur en impuretés pour déterminer les spécifications sur le matériau de la sonde qui permettront *in fine* sa tenue sur une durée minimale d'environ 18 mois au sodium liquide.

### 2. Compatibilité des céramiques de thorine yttriée au sodium liquide

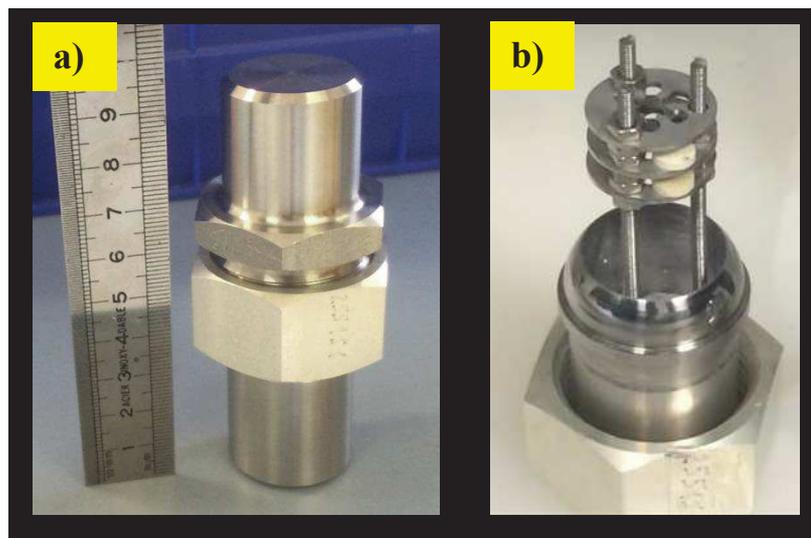
#### 2.1 DISPOSITIF ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les cartes de frittage (**Figure 29**) ont permis de sélectionner les conditions d'élaboration permettant de répondre au mieux aux différentes spécifications de la microstructure des céramiques, c'est à dire une faible taille de grains associée à une forte densité. Dans le cadre de l'étude des phénomènes de corrosion par le sodium liquide, de nouvelles séries d'échantillons frittés ont été élaborées à 1600°C pendant 8 heures, ainsi qu'à 1700°C pendant 2 et 8 heures, pour les quatre teneurs en yttrium étudiées (1, 8, 15 et 22 mol.%). Dans ces conditions, les pastilles présentant une faible teneur en yttrium ( $x = 0,01$ ) sont caractérisées par une taille de grains variant de 1,2 à 4  $\mu\text{m}$  associée à des densités relatives de 93 à 98% tandis que pour des teneurs plus élevées (*ie*  $x \geq 0,08$ ), la taille de grains est comprise entre 0,4 et 0,9  $\mu\text{m}$  et la densité atteint 98 à 99%. En outre, les différentes caractérisations menées dans les chapitres précédents (MEBE, MET, spectroscopie d'impédance) ont permis de démontrer la grande pureté des échantillons.

Les différents tests de corrosion statique par le sodium liquide ont été menés à l'aide d'un dispositif spécifique de godets fermés par un raccord de type Cryotherm (**Figure 58 a**). Ces godets en inox 316 L sont totalement étanches et supportent une pression interne de 300 bars jusqu'à 600°C. Ils sont positionnés dans une première boîte à gant sous atmosphère d'argon ( $[\text{O}] < 0,1 \text{ ppm}$ ), où est stocké le sodium. Environ 6 à 7g de sodium raffiné sont utilisés puis placés dans la partie basse du godet et chauffés à 200°C. Une fois liquide, un dispositif spécifique pour maintenir les pastilles est introduit dans le sodium au sein des godets (**Figure 58 b**). Une fois refroidis, les godets sont fermés et transportés rapidement dans une seconde boîte à gants non purifiée (conditions d'oxydation plus rapides) sous atmosphère d'argon afin de limiter au maximum le contact du sodium avec l'air, où sont introduites les deux pastilles de thorine yttriée. Les godets sont alors placés dans un four à moufle. Lorsque la température atteint 500°C, les godets sont retournés afin que le sodium immerge totalement les pastilles pour une durée de test entre 100 et 820 heures. Une fois le test achevé, les godets, encore chauds, sont une nouvelle fois retournés afin de retirer l'essentiel du sodium présent dans la partie haute et limiter la présence de sodium au sein des pastilles lors de leur récupération.

La concentration en oxygène dans le sodium liquide étant un facteur déterminant dans les cinétiques de corrosion des céramiques, il était important de l'évaluer précisément afin d'améliorer la compréhension des phénomènes observés. Préalablement aux différents tests, la concentration en oxygène au sein du bloc de sodium utilisé a donc été mesurée par l'entreprise

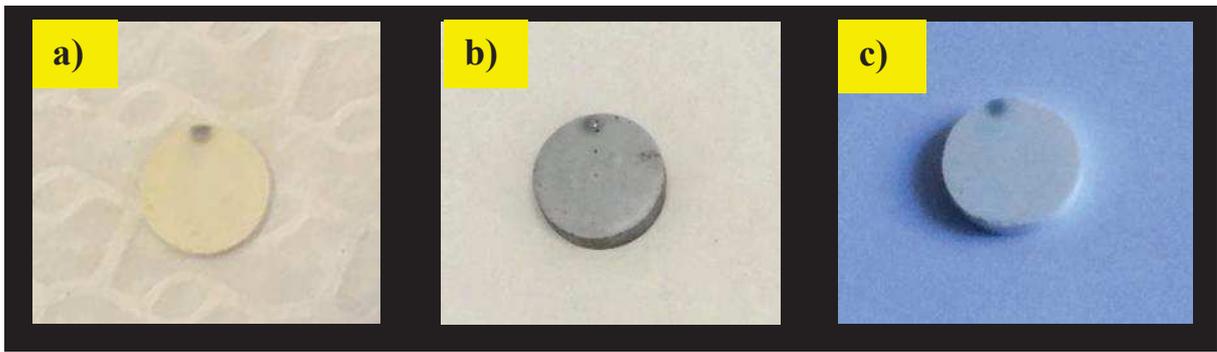
Métaux Spéciaux. Les deux mesures réalisées ont montré une concentration de 70 à 80 ppm en oxygène dissous dans le sodium liquide. Ces fortes teneurs apparaissent élevées par rapport à celle du sodium purifié utilisé en réacteur comme caloporteur ( $< 3$  ppm). Malgré la boîte à gant purifiée en  $O_2$  et  $H_2O$ , le blanchiment du sodium, généralement associé à une carbonatation, a toujours été observé en condition de stockage. Devant la difficulté de purifier le sodium en vue des nombreux essais envisagés, cette teneur en oxygène a donc été conservée. Elle permet par ailleurs d'augmenter les cinétiques de corrosion, plaçant ainsi les essais dans des conditions volontairement pénalisantes quant aux performances de la céramique électrolyte.



**Figure 58.** Illustration du godet utilisé pour les tests de corrosion (a). Illustration du montage placé dans le sodium avec le porte-échantillon et deux pastilles apparentes (b).

Après refroidissement, le porte-échantillon contenant les pastilles est retiré délicatement puis immergé dans de l'éthanol ultra pur pour éliminer le sodium résiduel (solubilisation sous forme d'éthanolate de sodium entraînant un dégagement de dihydrogène [31]). Ce procédé, simple à mettre en œuvre et peu agressif pour les matériaux étudiés, a également permis de retirer les céramiques testées dans le sodium.

A l'issue des tests de corrosion, les pastilles présentent systématiquement un aspect grisâtre traduisant la présence de sodium résiduel à la surface des échantillons (**Figure 59 b**). Un deuxième lavage a donc été entrepris dans de l'eau ultrapure pendant une à deux heures. Le contact entre la céramique et l'eau provoque alors une réaction instantanée entre le sodium et l'eau mise en évidence par la formation de bulles de dihydrogène. Les pastilles retrouvent alors leur aspect d'origine (**Figure 59 c**). Différentes observations et caractérisations des céramiques ont été alors réalisées à la surface des matériaux mais également en profondeur par fractographie des pastilles. Le **Tableau 22** résume l'ensemble de ces essais.



**Figure 59.** Observations de l'aspect d'un échantillon fritté de composition  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  avant et après test de tenue au sodium à  $500^\circ\text{C}$  pendant 100h : pastille avant sodium (a), après sodium et lavage à l'éthanol (b) et pastille après sodium et immersion de 2h à l'eau ultrapure (c).

## Chapitre IV : Compatibilité des céramiques avec le sodium liquide

**Tableau 22.** Récapitulatif des tests effectués dans le sodium liquide à 500°C pour les différents échantillons étudiés.

Teneur (mol.%)	Condition de frittage	Durée des tests (h)	Zones analysées
<b>1</b>	1600°C – 8h	100	Surface + Cœur
		820	Surface
	1700°C – 8h	100	Surface
		200	Surface + Cœur
		500	Cœur
	1700°C – 2h	100	Surface
500		Surface	
<b>8</b>	1600°C – 8h	100	Surface + Cœur
		820	Surface
	1700°C – 8h	100	Surface + Cœur
		200	Cœur
	1700°C – 2h	500	Surface + Cœur
	<b>15</b>	1600°C – 8h	100
820			Surface
200			Cœur
300			Cœur
1700°C – 8h		100	Cœur
		200	Cœur
		300	Cœur
		500	Cœur
1700°C – 2h		500	Surface + Cœur
<b>22</b>		1600°C – 8h	100
	820		Surface
	1700°C – 8h	100	Surface
		200	Cœur
	1700°C – 2h	500	Surface + Cœur

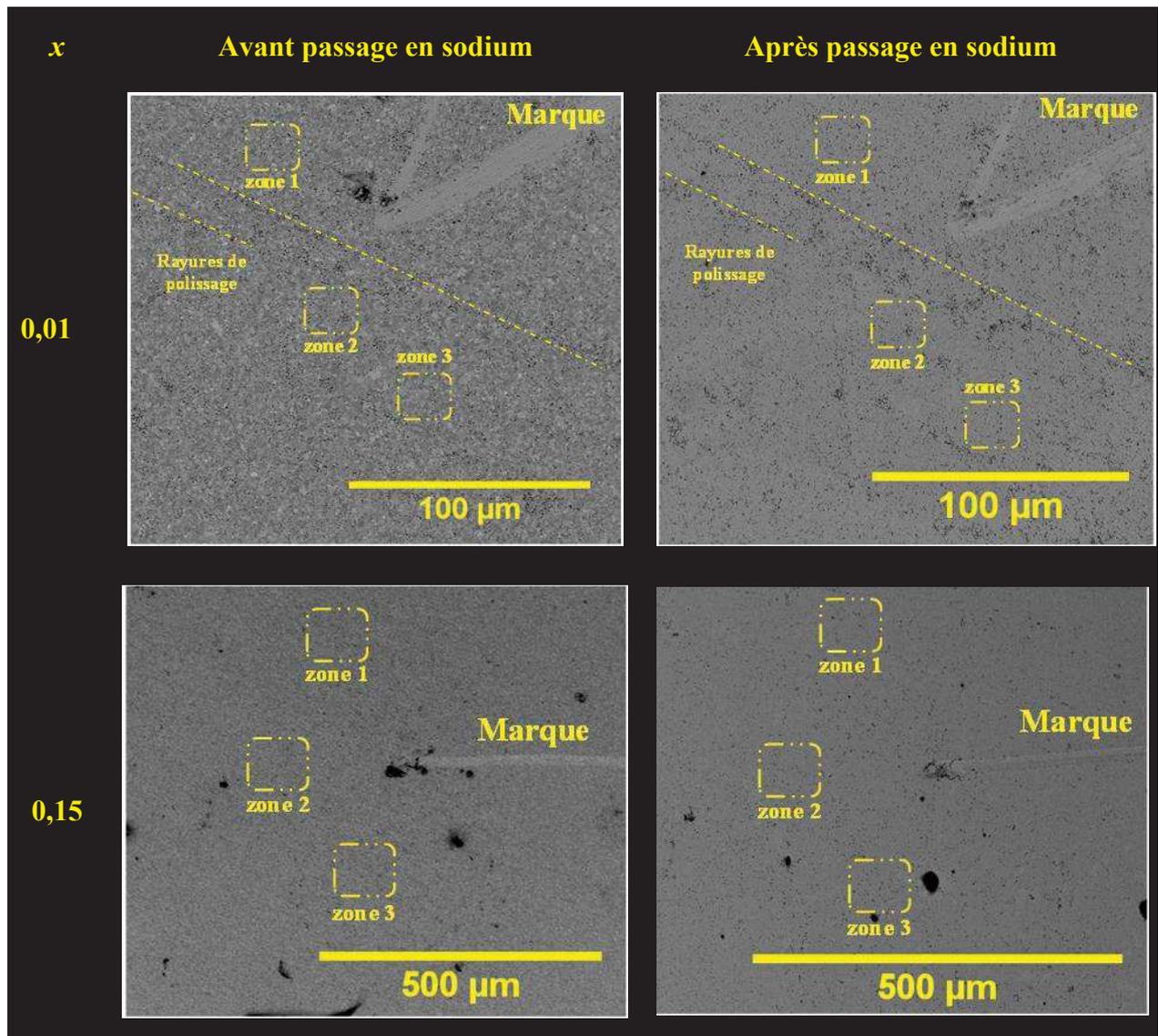
### 2.2 ANALYSE DE L'ETAT DE SURFACE

D'une manière générale, la durée d'immersion dans le sodium liquide (de 100 à 820 heures) ne modifie pas l'aspect visuel des pastilles ; aucune fissure, ni arrachement n'ayant été constaté. En outre, les pesées réalisées initialement et à l'issue des tests de corrosion ont systématiquement mis en évidence des variations de masse négligeables compte tenu de la précision de la mesure, de l'ordre de  $\pm 1$  à 2 mg.

De plus, après corrosion d'une pastille à 15 mol.% en yttrium à 500°C pendant 500 heures, le sodium contenu dans un godet a été hydrolysé. La soude récupérée a alors été analysée par ICP-AES de manière à évaluer la quantité de thorium. Les résultats, toujours inférieurs à la limite de détection, n'ont pas mis en évidence la présence de thorium, confirmant ainsi une très faible dissolution du matériau céramique dans le sodium.

Il est important de noter que toutes les observations réalisées avant le passage en sodium ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage en mode environnemental (MEBE) tandis que les pastilles après immersion dans le sodium liquide ont été analysées dans un autre laboratoire à l'aide d'un MEB classique après métallisation des échantillons. Ainsi, les légères différences de contraste visibles, notamment entre les grains, ne sont pas imputables à la corrosion par le sodium mais au changement d'appareil.

Afin de mettre en évidence l'influence de la teneur en yttrium des céramiques, des tests de corrosion par le sodium liquide ont, dans un premier temps, été entrepris à 500°C durant 820 h sur des composés frittés à 1600°C pendant 8 heures pour les quatre teneurs étudiées (1, 8, 15 et 22 mol.% en yttrium). Afin de disposer de zones témoins pouvant être observées avant et après la mise en contact avec le sodium, les pastilles sélectionnées ont été indentées à l'aide d'une pointe diamantée. Lors des observations par MEBE préalables au passage en sodium, trois zones distinctes, proches de la marque effectuée, ont été sélectionnées pour identifier les effets de la corrosion de la manière la plus fiable possible (**Figure 60**). Par ailleurs, ces micrographies n'ont pas mis en évidence la présence de microfissures à la surface des pastilles.



**Figure 60.** Micrographies de pastilles de  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  et  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  au voisinage de la marque avant et après test en sodium à  $500^\circ\text{C}$  pendant 820 heures.

La **Figure 61** présente ainsi les micrographies obtenues avant et après immersion dans le sodium liquide pour les différentes solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  étudiées. Il est à noter que, pour certaines micrographies, la zone suivie a été entourée afin de faciliter la comparaison.

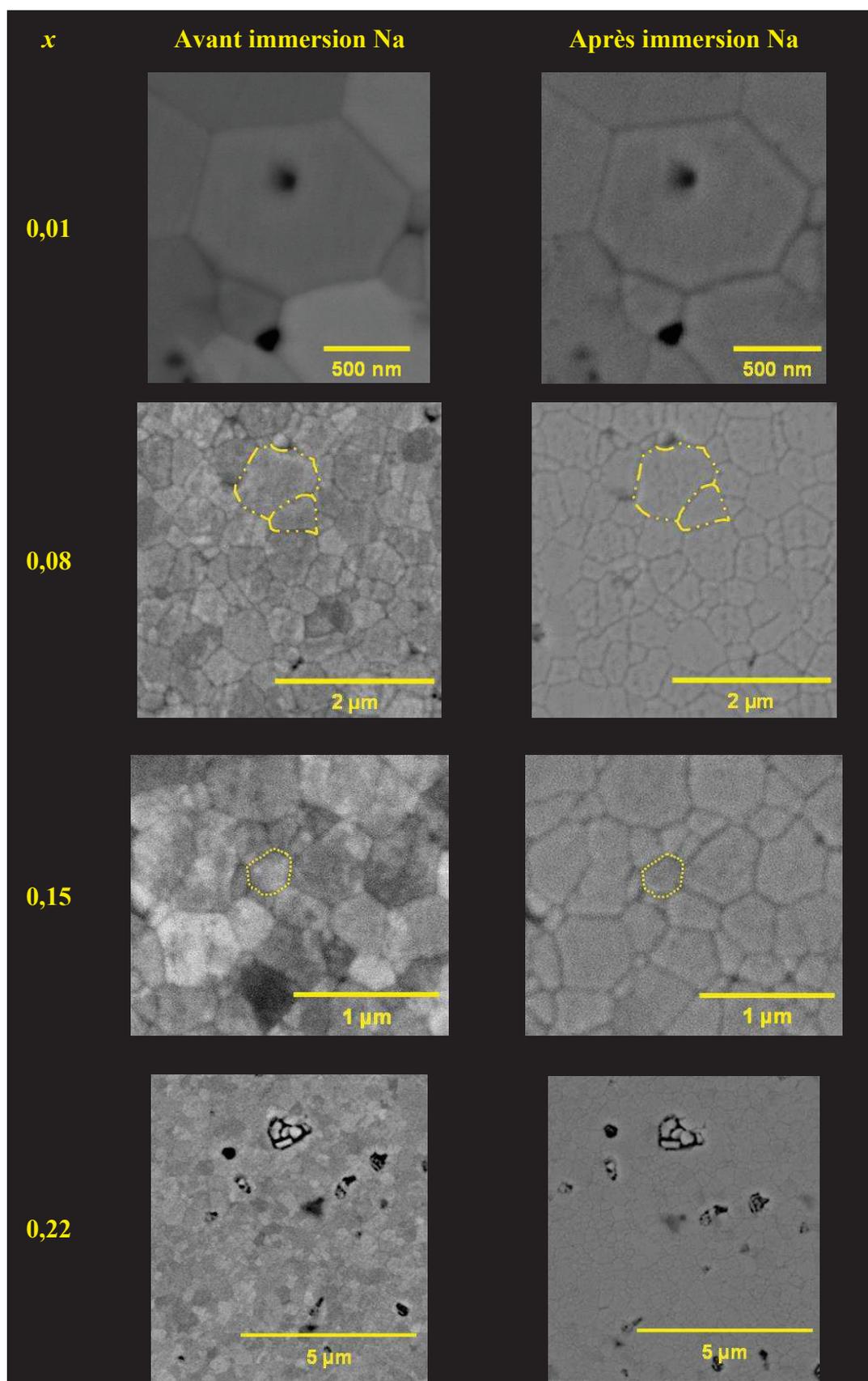


Figure 61. Observations par MEB préalablement et à l'issue des tests de corrosion de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  par le sodium liquide (500°C, 820 heures).

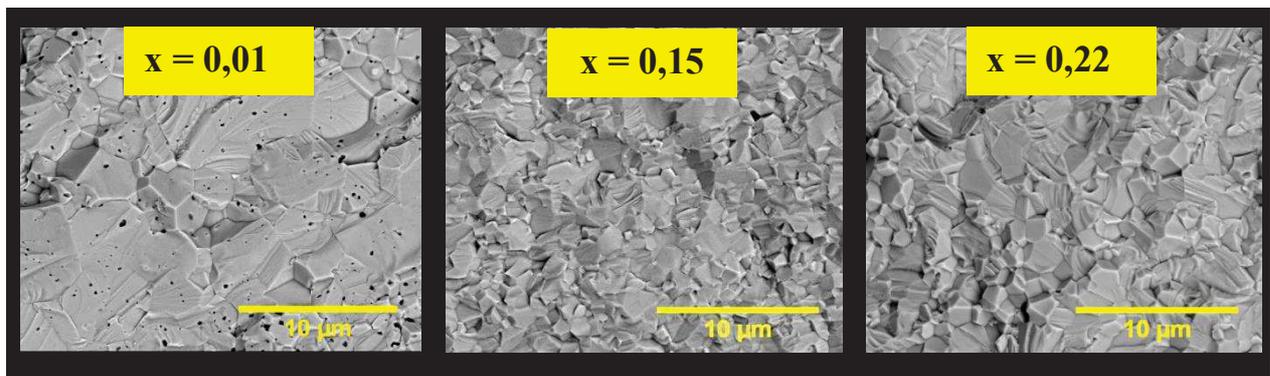
Il apparaît que pour toutes les teneurs étudiées et dans ces conditions de test, aucune évolution de la surface des pastilles n'a été constatée à l'issue de la mise en contact avec le sodium. Aucune porosité additionnelle ou arrachement de grains n'ont été mis en évidence. De plus, aucun gravage des joints de grains (cf. §1.1.1) n'a été constaté.

### 2.3 OBSERVATIONS APRES FRACTOGRAPHIE

De manière similaire à la surface, des observations en fractographie ont été réalisées préalablement et à l'issue du passage en sodium sur des échantillons frittés identiques. Deux conditions de frittage ont été retenues (1600°C pendant 8h et 1700°C pendant 8h) afin d'évaluer l'impact de la taille des grains (variation d'environ un facteur 2 à 3 entre ces deux conditions) sur la résistance de la céramique au sodium. Une première coupe a été réalisée avant les tests de tenue au sodium afin de servir de référence. Les morceaux obtenus, représentant environ un tiers de l'échantillon, ont ainsi été caractérisés par MEB. Par la suite, le reste des pastilles a été immergé dans le sodium à 500°C (entre 100 et 500 heures selon le test, cf. **Tableau 22**). Une fois les pastilles récupérées, une nouvelle fractographie a été réalisée.

La **Figure 62** présente tout d'abord des clichés représentatifs des types de fractures obtenues pour les différentes compositions étudiées avant passage en sodium.

D'une manière générale, les échantillons frittés présentent majoritairement un faciès de rupture de type transgranulaire. En effet, des plans de clivage sont observés ainsi que la formation de « rivières » à la jonction des plans atomiques. Ces détails microstructuraux indiquent alors une très forte cohésion entre les grains constituant les matériaux. Pour le matériau présentant une teneur en yttrium de 1 mol.%, de nombreux pores intra- et intergranulaire ont également été observés, ce qui est en bon accord avec le comportement mis en évidence par la carte de frittage pour une telle composition. De manière à mettre en lueur l'impact de cette différence microstructurale sur la pénétration du sodium, l'analyse des fractographies sera principalement développée pour les échantillons contenant 1 et 15 mol.% en yttrium.

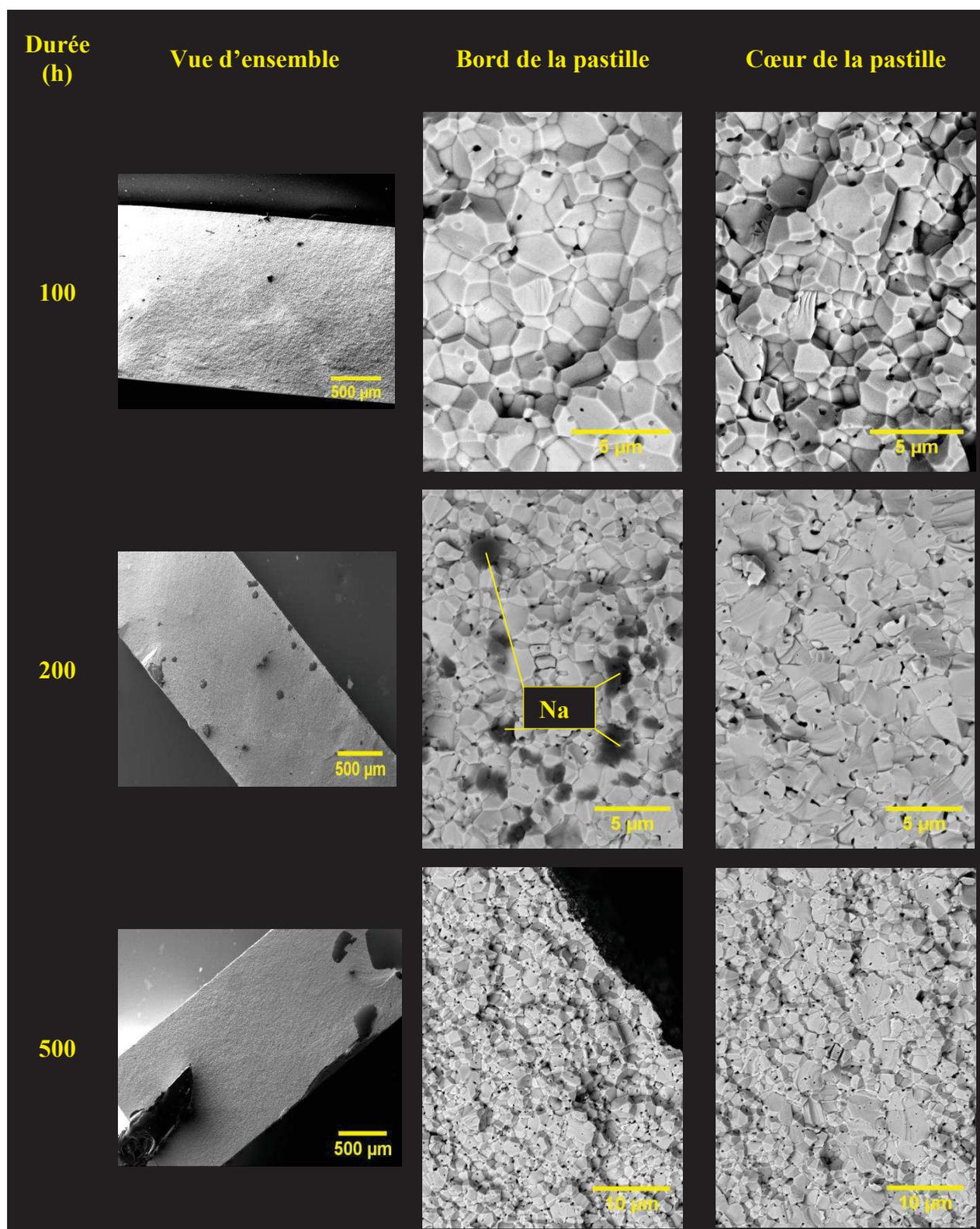


**Figure 62.** Clichés MEB représentant le faciès de rupture de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  fritté à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 8h avant les tests dans le sodium liquide.

Pour une teneur de 1 mol.% en yttrium, des pastilles élaborées dans deux conditions de frittage ( $1600^\circ\text{C}$  pendant 8h et  $1700^\circ\text{C}$  pendant 8h) ont été testées dans le sodium liquide à  $500^\circ\text{C}$  durant 100, 200 et 500 heures. La **Figure 63** présente ainsi les résultats obtenus pour les pastilles frittées à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 8 heures pour différentes durées d'immersion.

Le faciès de rupture est devenu clairement intergranulaire au bord de la pastille dans toutes les conditions d'essai et mixte ou intergranulaire en cœur de pastille (en particulier faciès mixte à  $t = 200\text{h}$ ) (aucune démarcation nette n'est cependant observée entre les deux types de fracture, comme cela est illustré par la suite pour l'échantillon contenant 15 mol.% d'yttrium).

En outre, les analyses réalisées par MEB/EDS ont permis de mettre en évidence la présence de sodium au bord des pastilles, comme cela est illustré pour une pastille mise en immersion pendant 200 heures alors qu'aucune trace n'a été détectée au cœur. Des résultats très similaires ont été également obtenus pour des pastilles frittées à  $1600^\circ\text{C}$  durant 8 heures. Dans ces conditions, les pastilles obtenues sont moins denses et présentent des grains de plus petites tailles ( $1,30\ \mu\text{m}/93\%$  contre  $4,00\ \mu\text{m}/98\%$  pour  $1700^\circ\text{C}$  pendant 8h). Il apparaît donc que ni la porosité, ni la taille de grains ne semblent jouer un rôle déterminant sur la tenue de la pastille au sodium liquide dans les conditions de tests retenues et les plages concernées de ces paramètres. Dans ces conditions, Il est donc difficile de quantifier l'effet de la durée d'immersion dans le sodium, par exemple à travers la progression d'un front d'attaque.



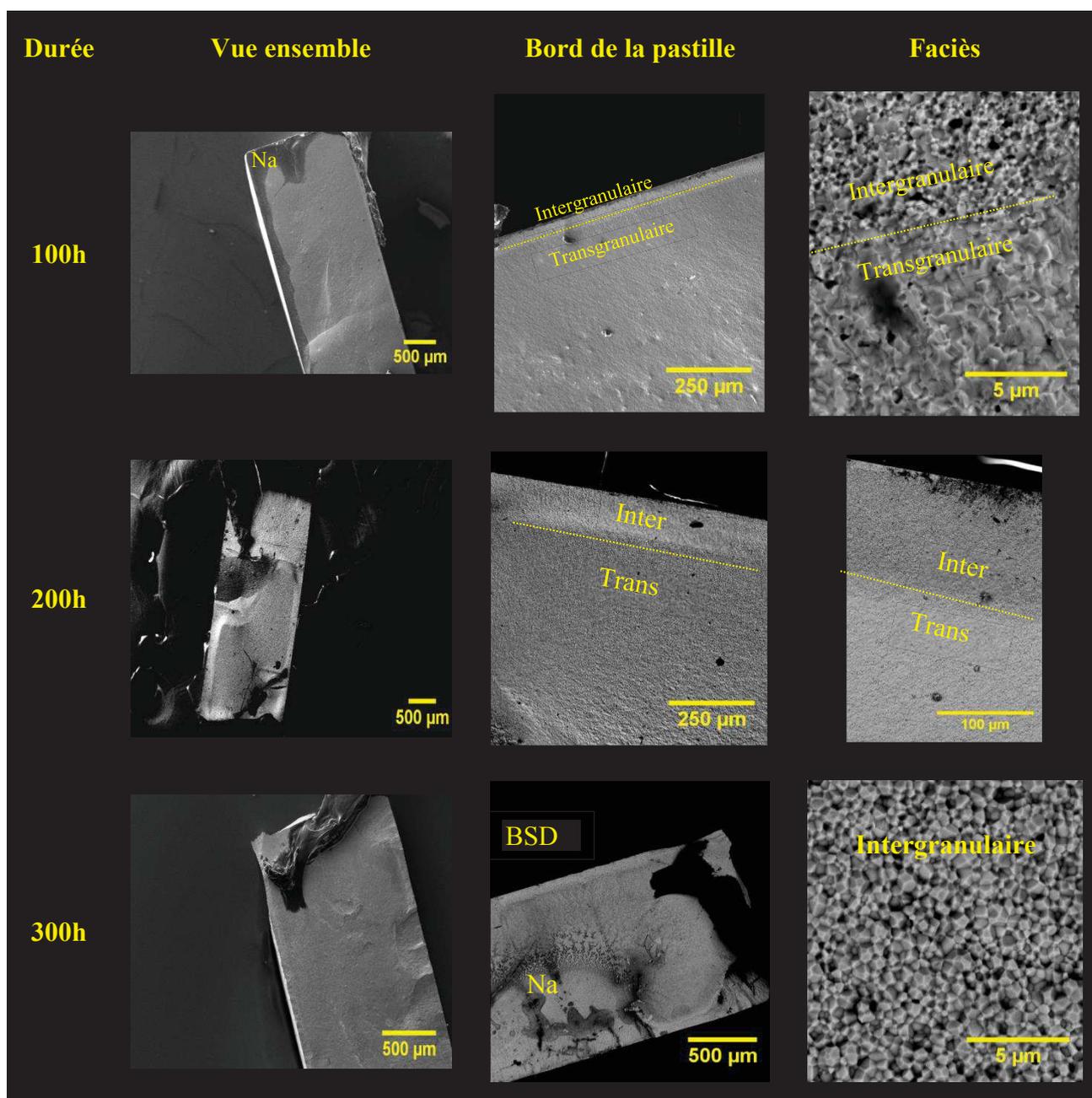
**Figure 63.** Clichés MEB des échantillons de composition  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$  (1700°C pendant 8h) immergés durant 100, 200 et 500 heures dans le sodium liquide à 500°C.

A l'inverse, une nette démarcation est visible sur les fractographies enregistrées pour les échantillons de composition  $x = 15$  mol.% (**Figure 64**, frittage à 1600°C durant 8h). En effet, après 100 heures d'immersion, la pastille présente en effet deux types de faciès distincts selon

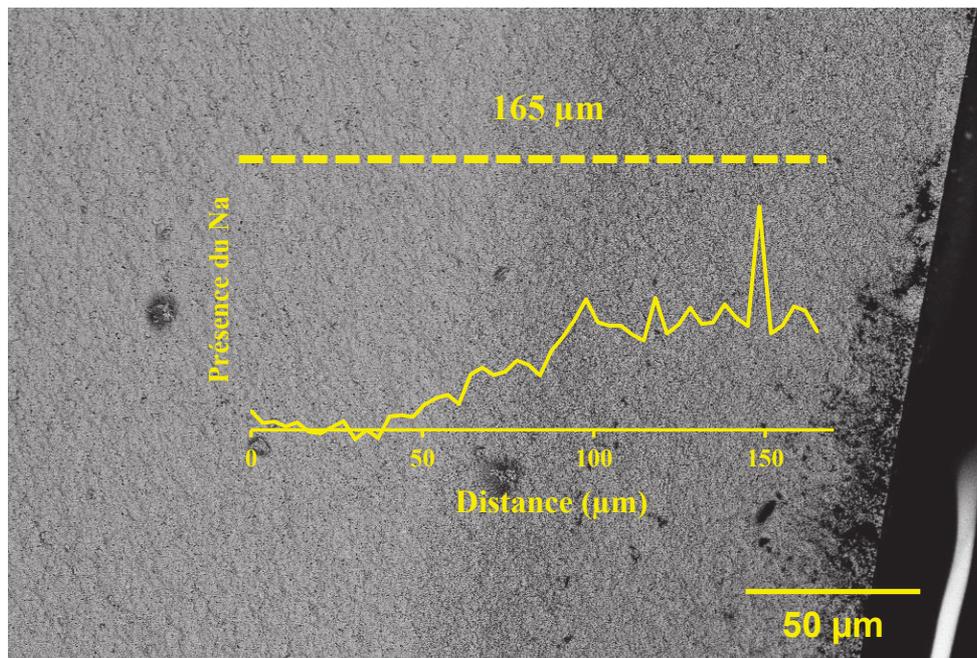
la zone considérée. De la surface jusqu'à environ 50  $\mu\text{m}$  en profondeur, une fracture de type intergranulaire est ainsi majoritairement observée. Ce faciès de type intergranulaire est en outre présent de part et d'autre de la pastille, et apparaît caractéristique d'un phénomène de corrosion du matériau par le sodium. Au-delà, le faciès de la fracture demeure de type transgranulaire, ce qui est en bon accord avec les observations réalisées avant le test de corrosion.

Lorsque la durée d'immersion atteint 200 heures, les mêmes effets sont observés. Néanmoins, la fracture de type intergranulaire s'étend sur une zone de 110  $\mu\text{m}$  en profondeur. De plus, une analyse de profil par EDS a permis de confirmer la présence du sodium au niveau de la zone de fracture intergranulaire du bord de la pastille (**Figure 65**).

Dans le premier cas, après 100 heures, une vitesse de progression du sodium a été évaluée à  $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , contre  $0,55 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  pour l'échantillon immergé pendant 200 heures. Cette vitesse semble s'accélérer après 300 heures d'immersion puisqu'aucune démarcation n'est visible au niveau du type de fracture.



**Figure 64.** Observations par MEB de pastilles de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  frittées à  $1600^\circ\text{C}$  pendant 8 heures. Observations d'ensemble, vues des bords, des faciès de rupture de pastilles immergées pendant 100, 200 et 300 heures dans le sodium liquide à  $500^\circ\text{C}$ . Image BSE mettant en évidence la présence de sodium après 300 heures (couleur noir dans la pastille).



**Figure 65.** Illustration de la ligne de profil en Na réalisée par EDS sur une zone de 165 µm s'étendant sur les deux faciès de ruptures (intergranulaire à droite proche de la surface, transgranulaire à gauche).

Une expérience a également été réalisée à 500°C durant 500 heures sur une pastille présentant une teneur à 22 mol.% en yttrium. Les mêmes observations ont été réalisées (à savoir une transition de faciès trans- à intergranulaire) impliquant également une pénétration homogène du sodium vers le cœur de la pastille sur 210 µm donnant une vitesse calculée de 0,44 µm.h<sup>-1</sup>, proche des valeurs obtenues pour l'échantillon contenant 15 mol.% d'yttrium.

Cependant, il est important de signaler que le faible nombre de données quantitatives des observations après fracture des pastilles dopées à 8 et 22 mol.% n'ont pas permis d'établir clairement un effet de la corrosion par le sodium en fonction des différents paramètres étudiés

### 2.4 DISCUSSION / CONCLUSION

Dans les conditions d'expérimentations retenues (500°C, 100 ≤ t ≤ 820 h, concentration en oxygène voisine de 70 - 80 ppm), les échantillons frittés de Th<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x = 1, 8, 15 et 22 mol.%) ne présentent aucun signe macroscopique d'altération par le sodium liquide. En particulier, aucune variation de la masse des échantillons n'a été enregistrée. En outre, les observations par MEB de la surface des échantillons ne révèlent pas d'effet de « gravage » des joints de grains. En revanche, l'étude en fractographie montre que le faciès de rupture évolue de la surface vers le cœur des pastilles, passant de majoritairement intergranulaire à transgranulaire. De plus, la progression du front d'attaque montre que la pénétration du sodium atteint une vitesse voisine de 0,5 µm.h<sup>-1</sup>. Néanmoins, ce phénomène reste peu évident pour les

plus faibles teneurs en yttrium étudiées ( $x = 1$  mol.%), un faciès de fracture mixte étant alors observé.

Il apparaît ainsi difficile de mettre clairement en évidence un effet de la teneur en yttrium sur les cinétiques de corrosion. La ségrégation de l'yttrium aux joints de grains n'aurait pas de rôle sur la tenue de la pastille au sodium liquide. En effet, les phénomènes observés à  $x = 1$  mol.% pourraient être expliqués par la porosité plus élevée des pastilles (expliquant la difficulté à mettre en évidence la limite de changement de faciès de rupture) mais également par la taille de grains (supérieure aux teneurs plus élevées) comme cela semble être le cas dans la littérature. Même si de nombreux tests de tenue au sodium ont été effectués, il s'avère encore difficile de comprendre précisément les mécanismes de corrosion du sodium sur la thoriae yttrée.

Afin de tenter d'expliquer la pénétration du sodium au sein du matériau, différentes hypothèses peuvent être avancées à ce stade, en particulier la pénétration du sodium au niveau des joints de grains ou *via* des chemins de fissuration préexistants dans le matériau et se propageant au fur et à mesure du processus de corrosion. Néanmoins, le changement de faciès de rupture ayant été observé à proximité de la surface, il demeure probable que le sodium pénètre vers le cœur du matériau *via* les joints de grains et/ou les joints triples. En outre, cette hypothèse est en partie étayée par la détection de sodium par MEB/EDS. Néanmoins, et de manière surprenante, cette pénétration ne se traduit pas par un effet de *gravage* des joints de grains à la surface des pastilles.

Deux hypothèses sont alors envisageables et ne s'excluent pas mutuellement :

- les éventuelles impuretés présentes, même si elles n'ont pas été clairement mises en évidence lors de ce travail, sont diluées aux joints de grains. Le sodium pénètre alors le grain par réaction avec ces impuretés. L'étude de la tenue au sodium liquide de pastilles incorporant volontairement des impuretés (Si, Zr, Al, ...) permettra par la suite de valider cette hypothèse,
- le sodium pénètre par réaction grâce à l'oxygène dissous, *via* la formation d'un composé ternaire. La quantité limitée d'oxygène dans le sodium ne permet alors pas une attaque simultanée de tous les joints de grains. La pénétration en profondeur est donc plus lente car répartie sur un plus grand nombre de sites en surface qui ne peuvent être attaqués simultanément par le sodium (et l'oxygène dissous).

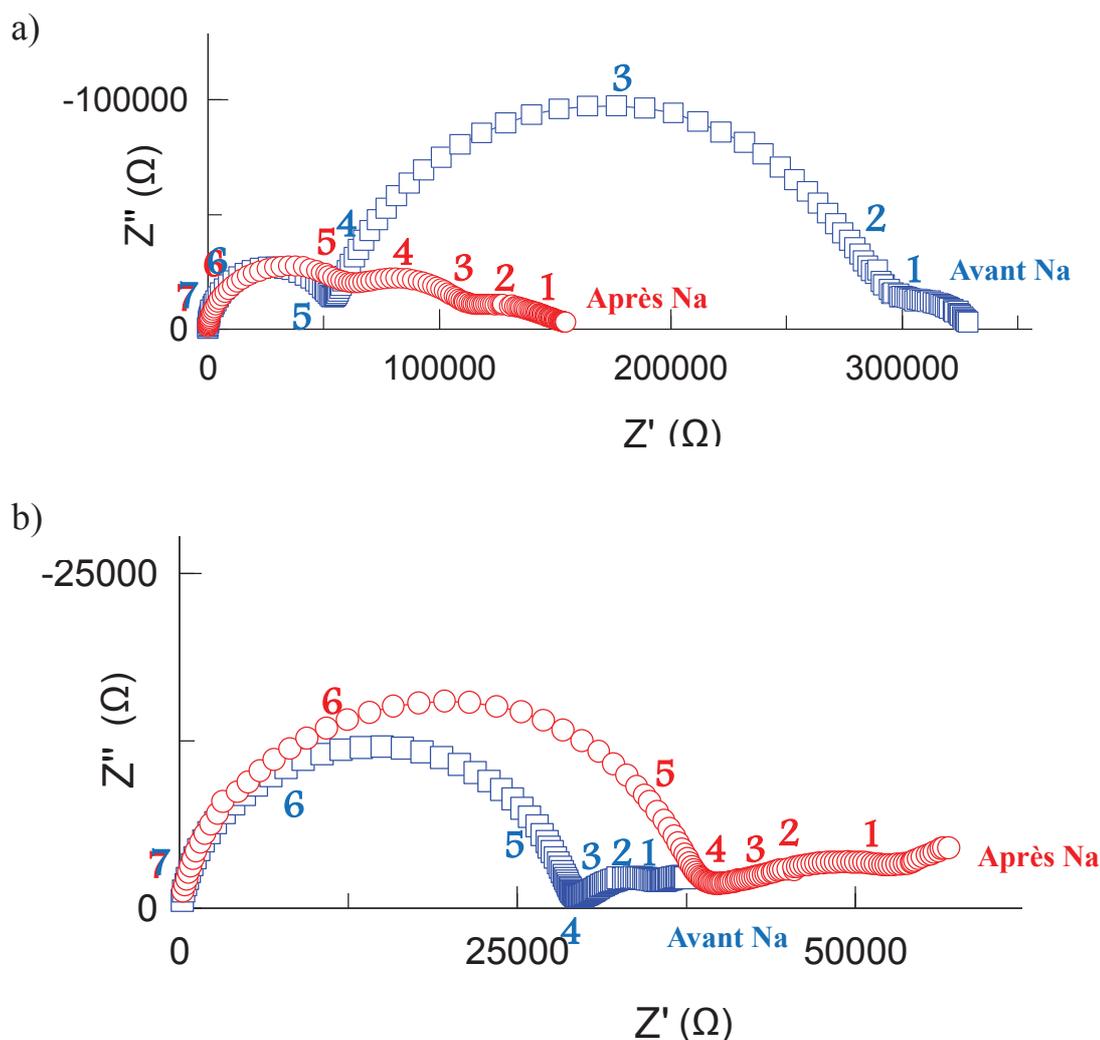
### 3. Etude des phénomènes de corrosion par spectroscopie d'impédance

Les données reportées dans la littérature ne font pas état des propriétés électriques d'échantillons de thoriae yttrée ayant subi au préalable des processus de corrosion. Cependant, la perte du signal de sondes à oxygène en thoriae yttrée lors de tests en sodium à fortes teneurs en oxygène a été attribuée à une corrosion par le sodium [16]. Des mesures par spectroscopie d'impédance ont donc été entreprises au cours de ce travail préalablement et à l'issue du passage des échantillons dans le sodium, en particulier afin d'observer si les contributions de blocage, généralement associées aux joints de grains, pouvaient se trouver modifiées par l'attaque intergranulaire de la céramique. Ces essais ont été réalisés sur les quatre compositions étudiées à 500°C à l'issue de tests de corrosion de 100 et/ou 200 heures. Les mesures par spectroscopie d'impédance ont alors été réalisées entre 350°C et 650°C sous atmosphère d'argon hydrogéné (**Tableau 23**). Il est également important de noter que les pastilles subissent de nombreuses manipulations avant les mesures finales par spectroscopie d'impédance et que l'accumulation de celles-ci (mesures densitométriques, polissages, couches platine, traitement thermique, caractérisations MEBE et spectroscopie d'impédance, test de tenue au sodium etc...) a dans certains cas considérablement fragilisé les matériaux, ce qui a empêché la réalisation de mesures exploitables pour un nombre important de pastilles.

**Tableau 23.** Récapitulatif des essais réalisés avant et après sodium à 500°C sur des pastilles identiques de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ .

Teneur en yttrium (x)	0,01	0,01	0,08	0,15	0,22
Conditions de frittage (Temp./Durée)	1600°C / 8h	1600°C / 8h	1600°C / 8h	1700°C / 8h	1600°C / 8h
Durée des tests au Na (heure)	200	100	200	100	200

Les diagrammes de Nyquist obtenus par spectrométrie d'impédance pour des échantillons contenant 1 et 22 mol.% d'yttrium, préalablement et à l'issue des tests dans le sodium sont présentés à titre d'exemple sur la **Figure 66**.



**Figure 66.** Diagrammes de Nyquist correspondant aux résultats obtenus préalablement (bleu) et à l'issue (rouge) du passage en sodium à 550°C pour  $\text{Th}_{0.99}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{1.995}$  (a) et à 500°C pour  $\text{Th}_{0.78}\text{Y}_{0.22}\text{O}_{1.89}$  (b).

Les diagrammes obtenus ont été déconvolués en trois contributions distinctes selon la méthode détaillée dans le chapitre précédent (III.2.1). D'un point de vue général, les réponses caractéristiques des grains apparaissent sensiblement identiques avant et à l'issue d'un séjour dans le sodium pendant 100 ou 200 heures à 500°C (Tableau 24) ; les conductivités demeurant très proches (incertitudes comprises d'environ  $\pm 20\%$ ). Ces résultats semblent ainsi en bon accord avec les observations par MEB détaillées précédemment au cours desquelles aucune corrosion n'a été identifiée sur les grains des matériaux. En outre, ils confirment la reproductibilité des mesures obtenues dans le chapitre précédent (III.2.2), les valeurs de conductivité pour ces nouvelles mesures étant proches de celles précédemment obtenues.

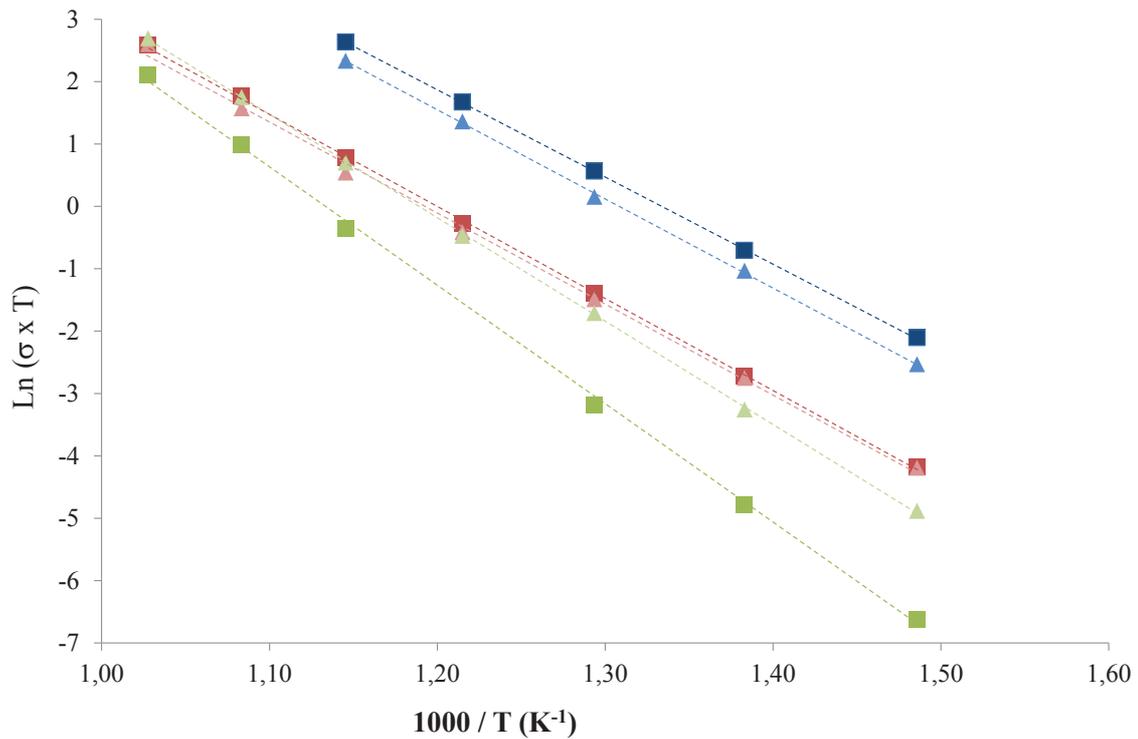
Par ailleurs, pour les composés présentant les teneurs les plus élevées en yttrium (typiquement supérieures à 1 mol.%), qui ne présentaient initialement pas de contribution de

blocage, aucune différence n'est constatée à l'issue du test de corrosion. En revanche, l'amplitude de la réponse de blocage pour une teneur en yttrium de  $x = 0,01$ , attribuée à la contribution des joints de grains, apparait fortement diminuée à l'issue du passage de l'échantillon dans le sodium liquide. Parallèlement, la conductivité calculée augmente d'un facteur 4 environ (**Tableau 24**).

**Tableau 24.** Conductivité des grains et des joints de grains calculés à 500°C en Ar/H<sub>2</sub> avant et après passage en sodium.

	$\sigma_{\text{Grains}} (\text{S.m}^{-1})$		$\sigma_{\text{jdgs}} (\text{S.m}^{-1})$	
	Avant Na	Après Na	Avant Na	Après Na
<b>x = 0,01</b> (100h Na)	$3,1 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$
<b>x = 0,01</b> (200h Na)	$3,2 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-4}$
<b>x = 0,08</b>	$1,4 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-4}$		
<b>x = 0,15</b>	$3,7 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$		
<b>x = 0,22</b>	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$		

Comme présenté précédemment (**Figure 44**), le tracé de la fonction  $\ln(\sigma \times T) = f(1/T)$  sur la gamme de température étudiée (**Figure 67**), a permis de calculer les énergies d'activation relatives à la conduction des grains et aux phénomènes de blocage avant et après immersion dans le sodium (**Tableau 25**).



**Figure 67.** Variation de  $\ln(\sigma \times T)$  en fonction de l'inverse de la température où  $\square$  et  $\Delta$  représentent respectivement les données obtenues avant et après passage dans le sodium. Les données en **bleu** et en **bleu clair** représentent la contribution des grains pour  $x = 0,22$ , en **rouge** et en **rouge clair**, la contribution des grains pour  $x = 0,01$  du test n°1 et en **vert** et en **vert clair**, la contribution des joints de grains pour  $x = 0,01$  du test n°1.

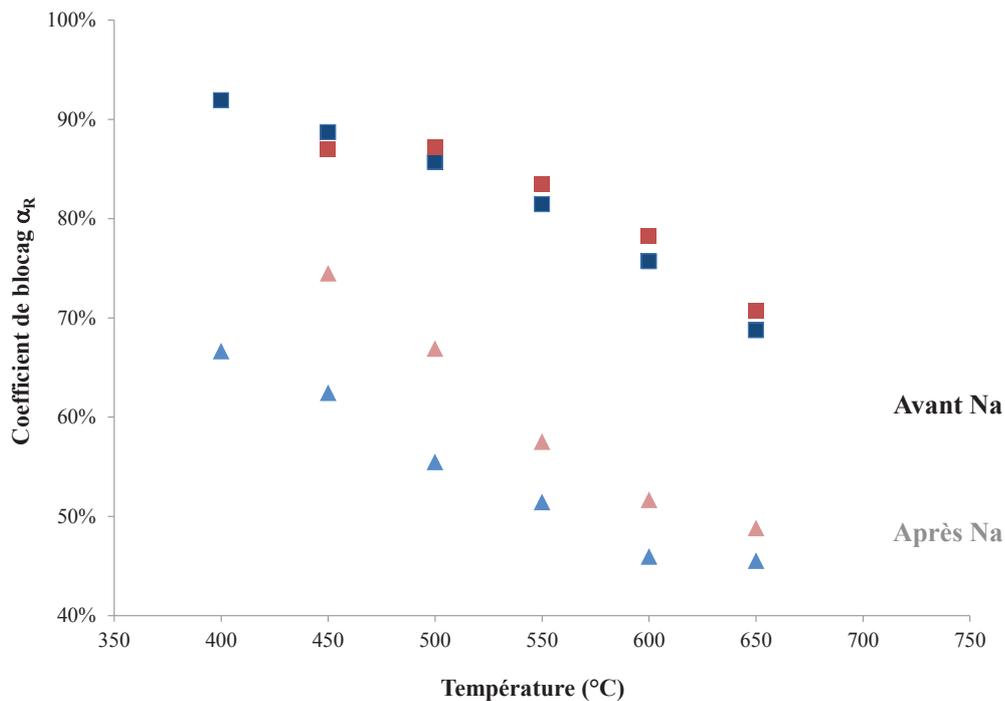
Les mesures de conductivité effectuées avant le passage dans le sodium conduisent à des résultats identiques à ceux présentés dans le chapitre précédent. L'énergie d'activation associée à la conductivité des grains présente ainsi un minimum entre  $x = 8$  et  $15\%$ . Après passage dans le sodium, l'énergie d'activation des grains ne change pas de façon significative (valeurs comprises dans le domaine d'incertitude). Par ailleurs, l'énergie d'activation associée à la contribution des joints de grains pour  $x = 1$  mol.% diminue d'environ  $0,2$  eV à l'issue des tests de corrosion, indiquant alors un réel impact du sodium sur les joints de grains. La valeur après  $200$ h de test est un peu plus faible qu'après  $100$ h. Néanmoins, les faibles différences constatées entre les valeurs issues des deux tests réalisés pour le solide contenant  $1$  mol.% d'yttrium ne permettent pas de conclure à un effet de la durée d'immersion dans le sodium. On peut toutefois noter que ces valeurs demeurent systématiquement supérieures à celles déterminées pour la contribution du grain (**Tableau 25**).

## Chapitre IV : Compatibilité des céramiques avec le sodium liquide

**Tableau 25.** Energie d'activation (en eV) de la conduction des grains et joints de grains des échantillons analysés avant et après immersion au sodium liquide à 500°C.

	$E_A$ grain (eV)		$E_A$ blocage (eV)	
	Avant Na	Après Na	Avant Na	Après Na
<b>x = 0,01</b> (100h Na)	1,25 ± 0,05	1,30 ± 0,05	1,70 ± 0,05	1,55 ± 0,05
<b>x = 0,01</b> (200h Na)	1,30 ± 0,05	1,30 ± 0,10	1,65 ± 0,05	1,45 ± 0,05
<b>x = 0,08</b>	1,15 ± 0,05	1,20 ± 0,10		
<b>x = 0,15</b>	1,15 ± 0,05	1,15 ± 0,05		
<b>x = 0,22</b>	1,20 ± 0,05	1,25 ± 0,05		

D'après la seconde théorie expliquée dans le chapitre précédent (*III.4.3.2*) (hypothèse des bloqueurs qui considèrent un effet des joints de grains sur les lignes de champs [32]), les facteurs de blocage ont été calculés pour différentes températures d'analyse (**Figure 68**). Lors des deux tests réalisés pour  $\text{Th}_{0,99}\text{Y}_{0,01}\text{O}_{1,995}$ , le facteur de blocage diminue ainsi d'environ 15 à 40% entre 400 et 650°C. Cette diminution est en outre plus prononcée pour l'échantillon immergé durant 200 heures.



**Figure 68.** Facteurs de blocage calculés aux différentes températures pour des teneurs à 1 mol.% en yttrium où □ et Δ représentent respectivement les données obtenues avant et après passage dans le sodium. Les données en **bleu** et en **bleu clair** représentent les valeurs obtenues après 200h et en **rouge** et en **rouge clair**, après 100 heures.

Sur la base des observations par MEB présentées précédemment, la diminution de la contribution des phénomènes de blocage après immersion dans le sodium ne peut pas être attribuée à la formation de défauts macroscopiques tels que des fissures au sein des pastilles. En outre, un tel phénomène aurait conduit à une augmentation du coefficient de blocage  $\alpha_R$ . Les variations observées sont donc plus probablement dues à des processus se déroulant aux joints de grains.

Une première hypothèse pourrait être liée à la pénétration du sodium au sein des joints de grains. Celui-ci étant très conducteur, il pourrait augmenter localement la conduction, diminuant *de facto* la réponse de la contribution du phénomène de blocage. Cependant, les observations effectuées par MEB à l'issue des tests de corrosion sur les échantillons présentant une teneur de 1 mol.% en yttrium ne permettent pas de mettre clairement en évidence une telle pénétration du sodium liquide sur toute l'épaisseur de la céramique.

La seconde hypothèse repose sur la formation de défauts électroniques dans le matériau qui diminueraient la contribution des phénomènes de blocage. Lors d'études antérieures menées sur des solutions solides de cériine ou de thorine yttriée, Gabard a en effet montré que, dans des conditions où les matériaux deviennent conducteurs électroniques (respectivement par

formations d'électrons à faibles pressions partielles d'oxygène ou de trous à hautes pressions partielles), la contribution de blocage pouvait diminuer très fortement [33]. Un tel phénomène ne peut néanmoins pas être le fait de la réaction du sodium avec la thorine, celle-ci étant purement conductrice ionique dans les conditions opératoires de l'étude.

Enfin, même si les différentes caractérisations menées sur les céramiques au cours de cette étude n'ont à aucun moment mis en évidence la présence d'impuretés au sein des joints de grains, leur présence, en quantité extrêmement faible, ne peut être totalement exclue. En effet, différents auteurs ont mis en évidence une diminution drastique de la tenue des céramiques à base de thorine dans le sodium liquide, en raison de la présence d'impuretés, notamment de silicium [25–27].

Une étude thermodynamique a alors été menée afin d'étudier la stabilité des céramiques dans le sodium liquide. Les calculs développés en Annexe II ont également permis de mettre en évidence la teneur en oxygène dissous à partir de laquelle les composés pourraient se former. Il apparaît alors que même pour des teneurs inférieures à 1 ppm d'oxygène dans le sodium liquide, représentant un sodium très propre, de type nucléaire, les deux composés,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$  pourraient se former. La limitation de la formation de ces composés n'est donc pas d'ordre thermodynamique mais plutôt d'ordre cinétique. En présence de thorium et de silicium dans le sodium liquide, et compte tenu des valeurs reportées dans le **Tableau 26**, le composé  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  devrait donc se former préférentiellement à  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$ .

**Tableau 26.** Enthalpies libres de réactions calculées à 500°C pour  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$  associées à la valeur de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide au-delà de laquelle les composés sont susceptibles de se former.

Equation	$\Delta G_R$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$X_0^{Na,sat}$ (µg.g <sup>-1</sup> )
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (25)	-230	$3,6 \times 10^{-13}$
$\text{ThO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{ThO}_3$ (26)	-79	$6,1 \times 10^{-3}$

Dans ce tableau,  $\Delta G_R$  et  $X_0^{Na,sat}$  représentent respectivement l'enthalpie libre de réaction et la solubilité de l'oxygène dans le sodium.

A l'issue du passage en sodium, les réactions possibles avec le sodium, le thorium et le silicium ( $\text{Na}_2\text{ThSiO}_5$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), pourraient impliquer la dissolution des impuretés, créant alors une porosité résiduelle qui ne gênerait plus le passage des lignes de champs.

Les hypothèses de réaction du sodium avec la thoria uniquement aux joints de grains (où la cinétique serait moins limitée) ou de réactions avec des impuretés non détectés peuvent donc être avancées. Une étude a donc été menée sur des pastilles présentant des teneurs d'impuretés contrôlées afin de mettre en évidence plus précisément leur effet sur les phénomènes de corrosion par le sodium liquide.

### 4. Effets de la corrosion sur les matériaux présentant des impuretés

Les pastilles dopées avec 15 mol.% en yttrium et contenant des teneurs contrôlées en impuretés (Zr et Si à 0,2 ; 0,4 et 1 mass.%) ont été testées dans le sodium liquide dans des conditions analogues à celles utilisées pour les matériaux purs. Les différents tests de corrosion ont ainsi été menés sur des pastilles frittées à 1600°C – 8h et 1700°C – 8h pendant 200 à 500 heures dans le sodium liquide à 500°C afin de mieux comprendre les phénomènes de corrosion observés dans la partie précédente (**Tableau 27**) et d'évaluer le potentiel facteur aggravant lié à la présence d'impuretés, comme cela est souvent mentionné dans la littérature [12,27].

D'une manière générale, aucune différence n'a été constatée à l'issue des tests de tenue au sodium entre les deux conditions de frittage étudiées. Celles-ci conduisent en effet à des densités relatives proches (de 96 à 99% de la valeur calculée). D'autre part, la taille de grains, qui varie de 0,4 à 0,6  $\mu\text{m}$  dans les conditions retenues, ne semble pas non plus modifier significativement la tenue des pastilles dans le sodium liquide quelles que soient les teneurs en impuretés étudiées. En revanche, le type d'impureté considérée et sa teneur jouent un rôle primordial sur le comportement des échantillons lors des tests de corrosion.

## Chapitre IV : Compatibilité des céramiques avec le sodium liquide

**Tableau 27.** Récapitulatif des pastilles contenant des impuretés testées au sodium liquide à 500°C.

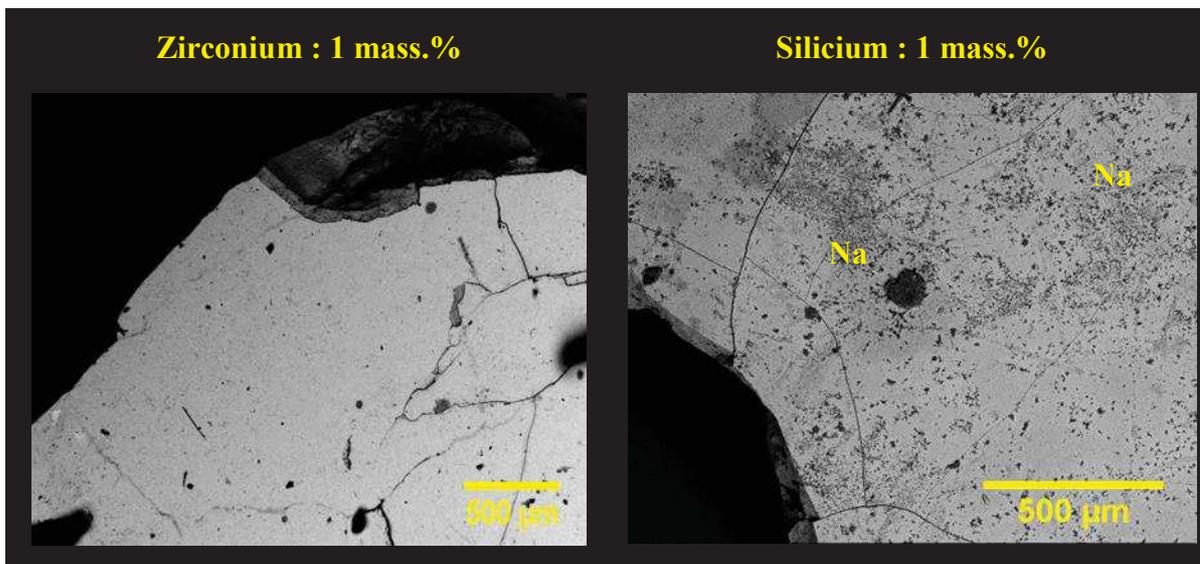
Impureté	Teneur (mass.%)	Condition de frittage	Durée des tests (h)	Zone analysée
Zr	0,2	1600°C – 8h	200	surface
	0,4	1600°C – 8h	500	Surface / Tranche
		1700°C – 8h		
	1	1600°C – 8h	500	Tranche
		1700°C – 8h		
	Si	0,2	1600°C – 8h	200
0,4		1600°C – 8h	500	Tranche
		1700°C – 8h		
1		1600°C – 8h	500	Surface / Tranche
		1700°C – 8h		Tranche

Pour de faibles teneurs en zirconium (0,2 mass.%), les pastilles ne présentent pas de signes macroscopiques d'altération, aucun signe de corrosion n'étant mis en évidence à la surface des matériaux par MEB. Pour des teneurs plus élevées, (0,4 à 1 mass.%), les échantillons frittés sont en revanche systématiquement fragilisés à l'issue du passage dans le sodium (**Figure 69**). De nombreuses microfissures, voire des arrachements de grains, sont alors observés à la surface des matériaux.

Le silicium, quant à lui, constitue certainement l'impureté considérée comme étant la plus néfaste vis-à-vis de la tenue au sodium des céramiques oxydes. Dans le cas de cette étude, des difficultés ont d'ailleurs été rencontrées dès le frittage des pastilles incorporant de fortes teneurs en silicium, une perte de tenue mécanique étant alors constatée. Dans ce cas de figure, pour une teneur à 1 mass.% en silicium, seuls des morceaux de pastilles ont pu être testés dans le sodium liquide (500°C pendant 200 et 500 h) tandis que des pastilles entières ont été utilisées pour des teneurs en silicium en 0,2 et 0,4 mass.%.

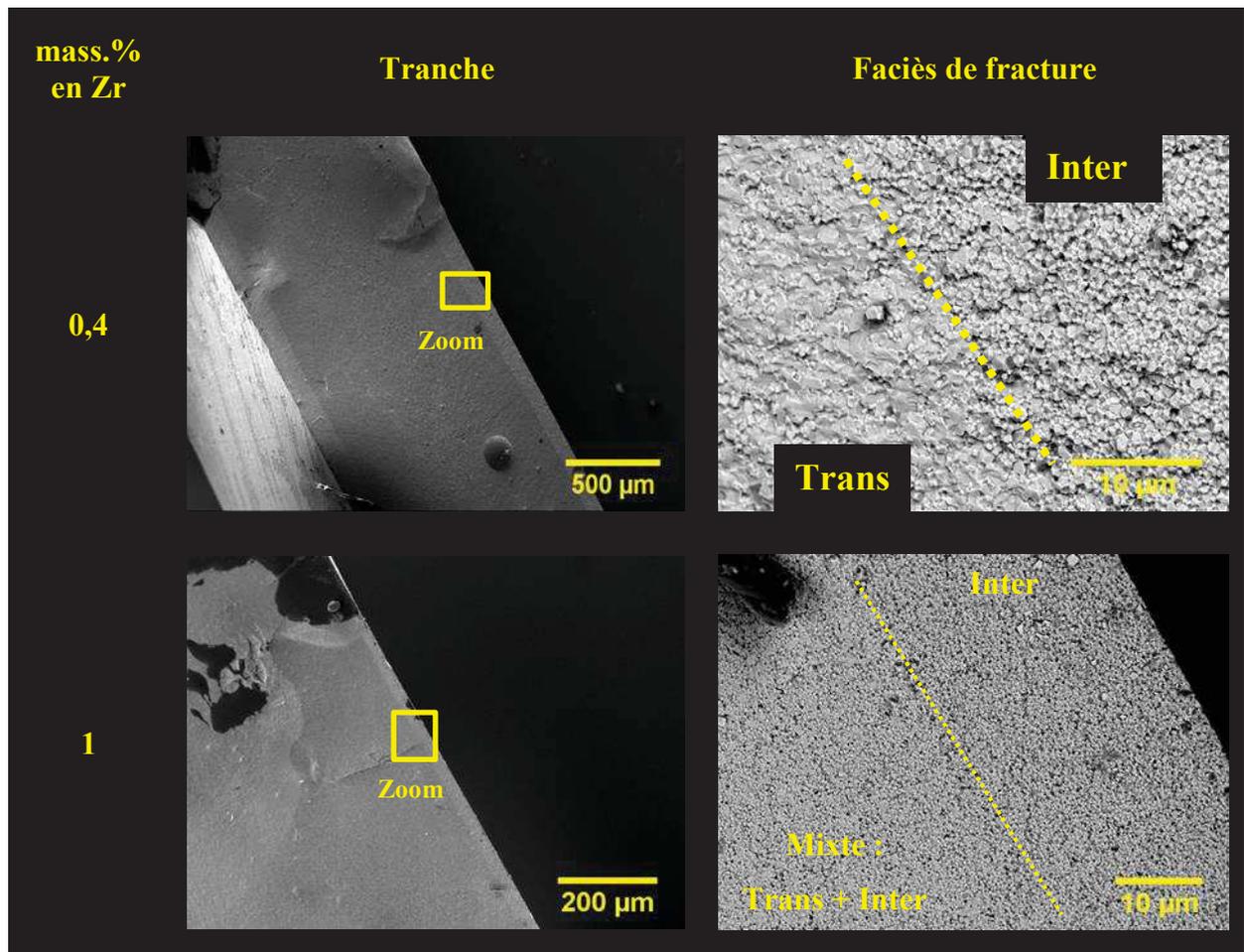
Les échantillons présentant une concentration à 0,2 mass.% ont montré la présence de sodium résiduel à la surface du matériau ainsi que quelques microfissures apparentes. Lorsque la teneur augmente, les pastilles apparaissent très fragiles avec de très nombreuses

microfissures, comme cela est illustré à titre d'exemple dans le cas de l'échantillon présentant 1 mass.% de silicium (**Figure 69**).



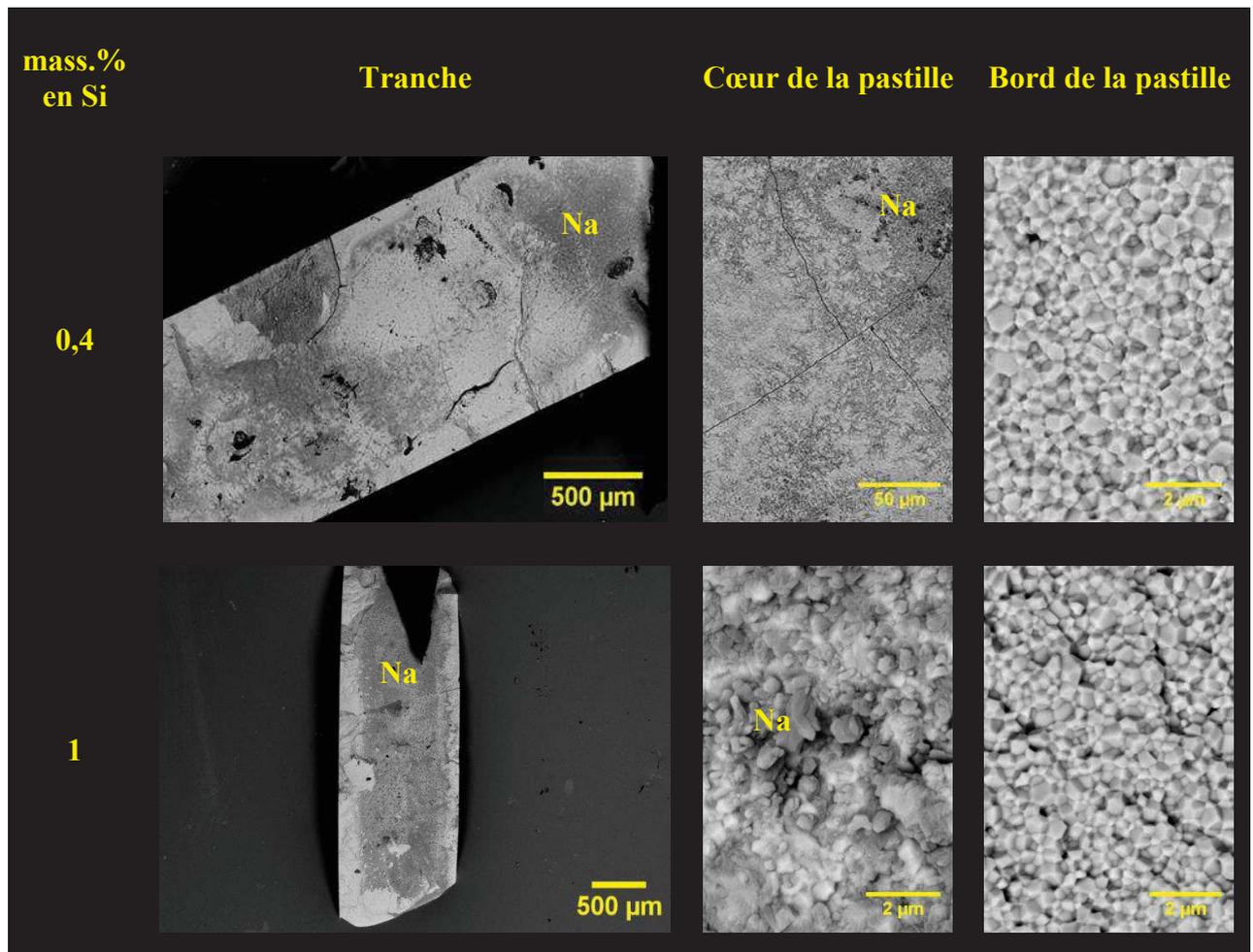
**Figure 69.** Micrographies de la surface d'échantillons de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  frittés à  $1600^{\circ}\text{C}$  - 8h à l'issue d'une immersion dans le sodium à  $500^{\circ}\text{C}$  pendant 500 heures pour une teneur en impuretés à 1 mass.% en zirconium et en silicium.

Le cœur des pastilles frittées a également été observé à l'issue des tests de corrosion par le sodium. A ce titre, les micrographies présentées sur la **Figure 70**, illustrant les effets à cœur des échantillons présentant du zirconium, montrent un comportement similaire à ceux relevés pour les échantillons exempts d'impuretés. C'est ainsi qu'une nette démarcation est visible entre les différents faciès de fracture (trans- et intergranulaire), mettant en évidence la pénétration du sodium par les joints de grains à partir de la surface. Pour une teneur de 0,4 mass.% en zirconium, l'épaisseur pénétrée atteint environ  $110\ \mu\text{m}$  après 500 heures, soit une vitesse de progression de  $0,22\ \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Cette valeur demeure du même ordre de grandeur que celles relevées pour les matériaux exempts d'impuretés ( $0,5\ \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et ne traduit donc pas d'effet délétère important du zirconium. Ce dernier est en effet probablement présent essentiellement sous forme de solution solide, malgré l'augmentation du facteur de blocage mise en évidence dans le chapitre précédent (*III.5*) et pouvant traduire sa présence aux joints de grains.



**Figure 70.** Micrographies des tranches des échantillons de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  frittés à  $1600^\circ\text{C} - 8\text{h}$  à l'issue de l'immersion dans le sodium à  $500^\circ\text{C}$  pendant 500 heures pour des teneurs de 0,4 et de 1 mass.% en zirconium.

Les micrographies réalisés sur des fractographies d'échantillons présentant du silicium, ont montré une pénétration du sodium à travers toute l'épaisseur de matériau et cela pour toutes les teneurs en impuretés étudiées (**Figure 71**). Des fissurations, également observées à la surface des échantillons, sont ainsi présentes en nombre au sein des pastilles. Sur la tranche, un faciès de fracture de type intergranulaire est en outre clairement visible, et traduit à nouveau la corrosion du matériau et sa fragilisation par pénétration du sodium à travers les joints de grains. Pour la teneur la plus élevée (1 mass.%), le cœur de la pastille apparaît en outre recouvert de sodium. En effet, les taches foncées observées représentent les résidus de sodium métallique ayant pénétré à l'intérieur de la pastille qui ont par la suite réagi au contact de l'air pour former des carbonates de sodium et de la soude. Ces micrographies confirment donc une pénétration très prononcée du sodium à l'intérieur des matériaux et donc le caractère néfaste de la présence de silicium.



**Figure 71.** Micrographies des tranches des échantillons de  $\text{Th}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,925}$  à l'issue du passage en sodium à  $500^\circ\text{C}$  pendant 500 heures présentant des teneurs de 0,4 et 1 mass.% en silicium.

L'étude thermodynamique, présentée en Annexe II et illustrée dans le **Tableau 26** permet d'avancer une hypothèse concernant les résultats pour les pastilles contenant du silicium. En effet, la formation de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  pourrait être obtenue préférentiellement à  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$ , augmentant alors la fragilité des pastilles par pénétration et diffusion du sodium aux joints de grains. Des calculs identiques ont été réalisés pour des céramiques à base de zircon (Tableau 28). Il semble donc qu'à l'instar des autres composés, la formation du composé  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  apparait possible y compris pour de très faibles teneurs en oxygène. Comme pour le thorium, il semble donc que sa formation soit limitée pour des raisons d'ordre cinétique.

## Chapitre IV : Compatibilité des céramiques avec le sodium liquide

**Tableau 28.** Enthalpies libres de réactions calculées à 500°C, pour différents oxydes ternaires associées à la valeur de la teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide au-delà de laquelle les composés sont susceptibles de se former.

Equation	$\Delta G_R$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$X_0^{Na,sat}$ (µg.g <sup>-1</sup> )
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (25)	- 230	$3,6 \times 10^{-13}$
$\text{ThO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{ThO}_3$ (26)	-79	$6,1 \times 10^{-3}$
$\text{ZrO}_2 + \text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZrO}_3$ (27)	-169	$5,1 \times 10^{-9}$

Cependant, le zirconium ne réagit pas de la même manière que le silicium. Présent en faible quantité (0,2 à 0,4 mass.%), il semblerait qu'il ne soit pas délétère à la tenue au sodium. Dans ce cas, une hypothèse pourrait être avancée. S'il existe des impuretés non détectables par les moyens de caractérisations employés dans cette étude, notamment le silicium, le zirconium pourrait réagir avec elles (*scavenging effect*) en formant des oxydes ternaires plus stables vis-à-vis du sodium augmentant alors la résistance des pastilles [34] en formant des oxydes ternaires plus stables vis-à-vis du sodium.

Quelles que soient les impuretés étudiées, de nouveaux tests ainsi que de nouvelles caractérisations plus approfondies devront être réalisées à la surface mais également au cœur des matériaux. Des analyses par microscopie électronique à transmission pourraient confirmer également la migration des impuretés vers les joints de grains fragilisant considérablement le matériau à travers sa tenue au sodium.



### Résumé du chapitre IV

*L'étude des phénomènes de corrosion des solutions solides de thorine yttrée (1, 8, 15 et 22 mol.% en yttrium) par le sodium liquide a été menée à 500°C entre 100 et 820 heures avec une teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide (statique) d'environ 70 à 80 ppm. Les observations réalisées par MEB à la surface des échantillons ne mettent pas en évidence de corrosion en surface ni aux joints de grains. Néanmoins, des effets beaucoup plus marqués ont été mis en évidence au cœur des pastilles. Pour des teneurs en yttrium élevées, le faciès de rupture évolue ainsi de la surface vers le cœur des pastilles, passant de majoritairement intergranulaire à transgranulaire. La transition est moins marquée pour une faible teneur en yttrium (1 mol.%), qui est majoritairement intergranulaire sur toute l'épaisseur, mais où le sodium n'est néanmoins détecté par EDS que sur une faible épaisseur à partir des bords. Les effets de corrosion mis en évidence peuvent être expliqués par la pénétration du sodium dans la céramique au niveau des joints de grains ou via des chemins de fissuration. Néanmoins, il demeure encore difficile de comprendre précisément les mécanismes de corrosion du sodium sur la thorine yttrée.*

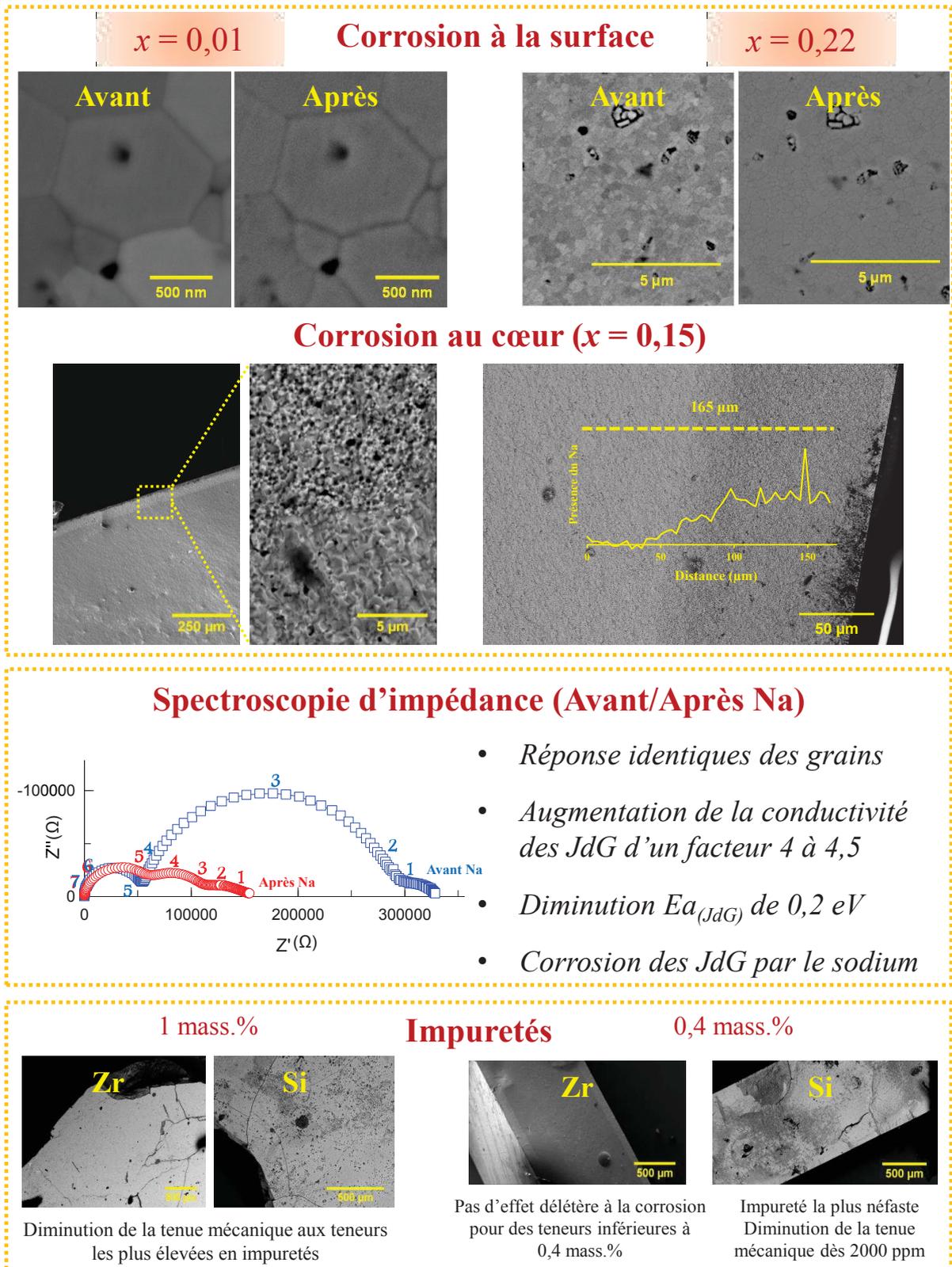
*De plus, des mesures par spectroscopie d'impédance ont été entreprises sur des échantillons préalablement et à l'issue d'une immersion prolongée dans le sodium. Les réponses caractéristiques des grains demeurent sensiblement identiques et indiquent l'absence de corrosion sur les grains constitutifs des matériaux. Cependant, la contribution des phénomènes de blocage initialement mis en évidence pour l'échantillon contenant 1 mol.% d'yttrium, apparaît fortement atténuée à l'issue du passage dans le sodium (facteur 4 à 4,5). Cette observation met ainsi en évidence une interaction des joints de grains avec le sodium liquide. La spectroscopie d'impédance semble donc être une technique complémentaire des observations microscopiques pour étudier les phénomènes de corrosion des céramiques.*

*Enfin, des échantillons contenant des teneurs contrôlées en impuretés (Zr et Si) ont également subi des tests de corrosion dans le sodium liquide. Même s'il apparaît encore difficile d'expliquer les phénomènes mis en jeu après immersion dans le sodium liquide, les pastilles présentant des teneurs en silicium et de fortes teneurs en zirconium semblent être fortement fragilisées. Une étude thermodynamique a également été menée afin d'étudier la stabilité des céramiques dans le sodium liquide. Il apparaît que les composés  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , et  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$  peuvent tous se former à une teneur inférieure à 1 ppm d'oxygène mais en présence de thorium et de silicium, le composé  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  devrait se former préférentiellement.*

## Fiche résumé

### Test en sodium liquide

500°C – 100 à 1000 heures –  $[O]_{Na} = 70-80$  ppm



### Références bibliographiques :

- [1] S. Kano, E. Yoshida, Y. Hirakawa, Y. Tachi, H. Haneda, T. Mitsuhashi, dans : "*Liquid Metal Systems*", Livre, Springer, **1995**, 85–94.
- [2] J.-L. Courouau, M.-C. Steil, J. Fouletier, F. Rouillard, V. Lorentz, P. Bonnaillie, A. Muccioli, J. Unger, S. Tricoit, M. Tabarant, *Oxid. Met.*, **2017**, 87, 789–800.
- [3] R.C. Hugo, R.G. Hoagland, *Acta Mater.*, **2000**, 48, 1949–1957.
- [4] J.-L. Courouau, J. Unger, V. Lorentz, M.-C. Steil, J. Fouletier, dans : "*Mesure de l'oxygène dissous dans le sodium liquide par potentiométrie à courant nul avec une céramique alternative à la thorine : état d'avancement et perspective*", Note technique CEA, NT DPC/SCCME 15-734-A, **2015**.
- [5] W.H. Cook, dans : "*Corrosion Resistance of Various Ceramics and Cermets to Liquid Metals*" Rapport ORNL-2391, Oak Ridge National Lab., **1960**.
- [6] H. Mayer, dans : "*Resistance of Oxide Ceramic Products to Corrosive Liquids*", <http://www.friatec-ceramics.com>, **2010**.
- [7] S. Hémerly, dans : "*Influence du sodium liquide sur le comportement mécanique de l'acier T91*", Thèse de l'Ecole Centrale Paris, **2013**.
- [8] J.K. Fink, J.J. Heiberger, R. Kumar, R.A. Blomquist, *Nucl. Technol.*, **1977**, 35, 656–662.
- [9] J. Fink, J. Heiberger, R. Kumar, R. Blomquist, *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **1976**, 23, 365–365.
- [10] E. Tcharkhtchi-Gillard, dans : "*Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud*", Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2014**.
- [11] S. Ueno, T. Ohji, H.-T. Lin, *Ceram. Int.*, **2007**, 33, 859–862.
- [12] J. Jung, A. Reck, R. Ziegler, *J. Nucl. Mater.*, **1983**; 119, 339–350.
- [13] B.K. Nollet, dans : "*Electrochemical Oxygen Sensor Development for Liquid Sodium*", Thèse de l'Université du Wisconsin-Madison, **2013**.
- [14] B. Joseph, dans : "*Fragilisation du cuivre par le bismuth liquide : étude cinétique et mécanisme*", Thèse de l'Université Paris 11, **1998**.
- [15] L. Claparède, dans : "*Influence de paramètres physico-chimiques et microstructuraux sur la dissolution d'oxydes mixtes  $Th_{1-x}U_xO_2$ ,  $Th_{1-x}Ce_xO_2$  et  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$* ", Thèse de l'Université Montpellier II, **2011**.
- [16] C.C.H. Wheatley, F. Leach, B. Hudson, R. Thompson, K.J. Claxton, R.C. Asher, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **1976**, 30, 556–560.
- [17] D.J. Hayes, *J. Phys.*, **1974**, 7, 69.
- [18] G.D. With, P.J. Vrugt, A.J. Ven, *J. Mater. Sci.*, **1985**, 20, 1215–1221.

- [19] H.U. Borgstedt, dans : "*Materials Issues for Generation IV Systems: Status, Open Questions and Challenges*", Livre, Springer, **2008**, 461.
- [20] R. Ganesan, V. Jayaraman, S.R. Babu, R. Sridharan, T. Gnanasekaran, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2011**, 48, 483–489.
- [21] H. Nafe, *Z. Phys. Chem.-Int. J. Res.*, **1991**, 172, 69–79.
- [22] P. Roy, G.J. Licina, dans : "*Electrochemical oxygen meter*", Brevet US4166019A, **1979**.
- [23] F.J. Salzano, H.S. Isaacs, B. Minushkin, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118, 412–416.
- [24] W.A. Ross, E.T. Weber, *Am Ceram Soc Bull.*, **1971**, 50, 787.
- [25] R.G. Taylor, R. Thompson, *J. Nucl. Mater.*, **1983**, 115, 25–38.
- [26] M.R. Hobdell, C.A. Smith, *J. Nucl. Mater.*, **1982**, 110, 125–139.
- [27] D. Jakeš, J. Král, J. Burda, M. Fresl, *Solid State Ion.*, **1984**, 13, 165–173.
- [28] S. Dash, Z. Singh, S.C. Parida, V. Venugopal, *J. Alloys Compd.*, **2005**, 398, 219–227.
- [29] G. Gulsoy, G.S. Was, S.J. Pawel, J.T. Busby, *J. Nucl. Mater.*, **2013**, 441, 633–643.
- [30] J.R. Weeks, H.S. Isaacs, dans : "*Advances in Corrosion Science and Technology*", Livre, Springer, **1973**, 1–66.
- [31] K. Chandran, R. Nithya, K. Sankaran, A. Gopalan, V. Ganesan, *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, 29, 173–179.
- [32] M. Kleitz, L. Dessemond, M.C. Steil, *Solid State Ion.*, **1995**, 75, 107–115.
- [33] M. Gabard, dans : "*Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide*", Thèse de l'Université de Grenoble, **2013**.
- [34] T.S. Zhang, J. Ma, L.B. Kong, S.H. Chan, P. Hing, J.A. Kilner, *Solid State Ion.*, **2004**, 167, 203–207.



# *Conclusion générale*

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier et de comprendre les effets de différents paramètres (teneur en yttrium, temps et températures de frittage, rôle des impuretés ...) sur la microstructure et sur la tenue au sodium de céramiques à base de solutions solides de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ .

Dans un premier temps, plusieurs échantillons de formule générale  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (avec  $x = 0,01 ; 0,08 ; 0,15$  et  $0,22$ ) ont été préparés par co-précipitation oxalique. La caractérisation des poudres oxalates obtenues (par DRX et MEBE) a permis de confirmer la formation de solutions solides de structure monoclinique (même si pour  $x = 0,22$  l'échantillon présente un caractère biphasique avec apparition d'une seconde phase hexagonale très minoritaire). Par la suite, les différents précurseurs oxalate ont été convertis en oxyde par le biais d'une calcination sous air. En complément des résultats d'ATG et de DRX en température qui ont souligné l'existence de plusieurs étapes de déshydratation puis de décomposition des groupements oxalate, un affinement Rietveld a été réalisé sur l'ensemble des diffractogrammes collectés au-delà de  $600^\circ\text{C}$ . Cela a permis de montrer l'existence de deux phases de structures identiques et de compositions très proches au sein d'un même échantillon. Néanmoins, avec l'augmentation de la température, les paramètres de maille convergent, indiquant ainsi une homogénéisation du système jusqu'à la formation d'un solide homogène à partir de  $1400^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, une calcination à  $600^\circ\text{C}$  durant 4 heures sous air a donc systématiquement été utilisée pour la conversion des précurseurs oxalate.

Dans un second temps, les poudres d'oxydes  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  ont été mises en forme à l'aide d'un pressage uniaxial. A l'issue d'une étude dilatométrique qui a permis d'identifier deux étapes de retrait (correspondant à un frittage intra- puis inter-agglomérats), des analyses densitométriques et granulométriques ont été menées sur des séries d'échantillons frittés à différentes températures et durées de traitement thermique. Même si elles demeurent systématiquement plus faibles pour  $x = 0,01$  par rapport aux autres teneurs, les densités augmentent jusqu'à atteindre 96 – 98% de la densité calculée au-delà d'une durée de 4 heures, à  $1600^\circ\text{C}$ . De plus, la taille moyenne des grains dépend fortement de la composition chimique du matériau. Les échantillons contenant une faible teneur en yttrium présentent ainsi systématiquement une taille de grains supérieure à celle relevée pour les autres compositions étudiées (à titre d'exemple,  $4 \mu\text{m}$  pour  $x = 1 \text{ mol.}\%$  contre  $0,8 \mu\text{m}$  pour  $x \geq 8 \text{ mol.}\%$  à l'issue d'un frittage à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 8h). Pour expliquer une telle différence, l'existence d'un phénomène de freinage par les solutés (*solute drag*) a été proposé. Par ailleurs, des cartes de frittage ont également été établies pour les différentes solutions solides  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  étudiées. De manière générale, les échantillons suivent la même tendance quelle que soit la composition

## Conclusion générale

---

considérée, laquelle peut être décrite comme une densification sans croissance granulaire jusqu'à environ 90% de densité, suivie d'une phase de grossissement des grains associée à une faible densification.. Les cartes de frittage ont permis de sélectionner les conditions optimales pour répondre aux spécifications de la microstructure de la céramique électrolyte (au-delà de 1600°C pendant 4h). Ainsi, le choix de la thorine dopée à 1 mol.% en yttrium devra être proscrit tandis que de plus fortes teneurs en yttrium devront être favorisées.

La caractérisation des échantillons frittés par spectroscopie d'impédance a également révélé le caractère singulier de l'échantillon présentant une teneur d'yttrium de 1 mol.%. En effet, pour cet échantillon, une contribution supplémentaire du signal d'impédance, liée aux phénomènes de blocage a été mise en évidence. D'une manière générale, les résultats obtenus ont confirmé ceux reportés précédemment dans la littérature, notamment à travers l'observation d'un maximum de conductivité pour des teneurs comprises entre 8 et 15 mol.% en yttrium. De plus, les énergies d'activation associées aux phénomènes de conduction sont sensiblement identiques pour l'ensemble des échantillons et paraissent indépendantes des conditions de frittage. Aucun effet de la microstructure sur les conductivités et les énergies d'activation n'a pu être observé. L'énergie d'activation s'établit à environ 1,30 eV pour l'échantillon présentant une teneur en yttrium de 1 mol.%, puis diminue entre 8 et 15 mol.% (1,15 eV) pour augmenter de nouveau et atteindre 1,28 eV dans le cas de l'échantillon contenant 22 mol.% d'yttrium.

Enfin, l'étude de la durabilité des céramiques de thorine yttriée dans le sodium liquide a été menée à 500°C entre 100 et 820 heures avec une teneur en oxygène dissous d'environ 70 à 80 ppm. Ces conditions particulièrement sévères par rapport à celles attendues pour le fonctionnement en conditions réelles au sein du « réacteur » avaient pour but d'exacerber les phénomènes afin de les rendre observables à des échelles de temps compatibles avec la durée de ce travail. Les résultats obtenus montrent que la surface des échantillons ne présente pas de signes de corrosion des grains ou des joints de grains. Néanmoins, des effets beaucoup plus marqués ont été mis en évidence au cœur des pastilles. Le faciès de rupture évolue ainsi d'un caractère intergranulaire en surface à un caractère transgranulaire au cœur des pastilles. Par ailleurs, du sodium a été détecté par analyse EDS à proximité de la surface. Alors qu'une nette démarcation entre les deux types de fracture est visible sur une profondeur d'une centaine de micromètres pour des teneurs en yttrium de 15 et 22 mol.%, les échantillons présentant une teneur de 1 mol.% en yttrium révèlent un faciès majoritairement intergranulaire sur toute l'épaisseur. Les effets liés à la corrosion mis en évidence peuvent être alors expliqués par la pénétration du sodium dans la céramique au niveau des joints de grains. Par ailleurs, une étude par spectroscopie d'impédance préalablement et à l'issue de l'immersion dans le sodium a

permis de confirmer les phénomènes de corrosion aux joints de grains des matériaux, notamment par l'observation d'une diminution de la contribution associée aux phénomènes de blocage. Cette méthode de caractérisation s'avère ainsi être un outil important permettant le suivi de la corrosion des matériaux par le sodium liquide.

Enfin, une étude préliminaire a été réalisée sur des matériaux présentant une teneur de 15 mol.% d'yttrium au sein desquels des impuretés (zirconium, aluminium et silicium à 0,2 ; 0,4 et 1 mass.%) ont été volontairement introduites. Il s'est agi d'étudier leur effet sur les propriétés d'intérêt des matériaux, dont la conductivité électrique et la tenue au sodium liquide. Après calcination à 600°C pendant 4 heures sous air, tous les composés préparés présentent les pics caractéristiques de la structure de type fluorine. L'incorporation d'impuretés semble néanmoins diminuer très légèrement la taille des grains et, dans certains cas, les valeurs de densités relatives des échantillons frittés. En outre, les caractérisations par spectroscopie d'impédance ont mis en évidence une modification considérable de la réponse des grains et des joints de grains. Ceci implique que les impuretés, et en particulier le zirconium et le silicium, sont probablement intégrées dans le réseau cristallin de l'oxyde puis migrent lors du frittage pour se retrouver partiellement aux joints de grains. Enfin, des échantillons contenant des impuretés ont été testés dans le sodium liquide à 500°C. Les pastilles contenant du silicium ou de fortes teneurs en zirconium semblent alors être fortement fragilisées, tandis que de faibles teneurs en zirconium ne semblent pas altérer significativement leur comportement vis-à-vis du sodium. Bien que les études thermodynamiques soulignent l'existence de plusieurs composés d'oxydes ternaires impliquant le thorium et les impuretés dans les conditions expérimentales des essais, il semble que seul celui contenant le silicium se forme avec une vitesse suffisamment rapide.

Ainsi, ce travail a permis de préciser les conditions d'élaboration de céramiques de thoriae yttrée répondant aux spécifications microstructurales visées. Les tests de tenue au sodium ont mis en évidence une pénétration relativement importante du sodium aux joints de grains dans les conditions expérimentales de l'étude. Un mécanisme de réaction entre l'oxyde de sodium et la thoriae yttrée aux joints de grains a ainsi été proposé sur la base des résultats de spectroscopie d'impédance. Toutefois, il est important de préciser que les vitesses de corrosion dans les conditions réelles de fonctionnement devraient être largement plus faibles, environ de deux ordres de grandeur. De plus, les premiers résultats obtenus sur des matériaux contenant des teneurs en impuretés contrôlées (Si, Zr et Al) ont permis d'identifier le rôle néfaste du silicium sur la tenue des pastilles au sodium liquide, tandis que des pollutions

## Conclusion générale

---

limitées avec le zirconium semblent pouvoir être acceptées, malgré sa présence évidente aux joints de grains et sa capacité à former des oxydes ternaires.

A l'issue de ce travail, des études complémentaires restent à entreprendre, en particulier pour évaluer les vitesses de pénétration du sodium aux joints de grains en fonction de la température, de la teneur en oxygène, mais aussi pour préciser le rôle des impuretés, par exemple en travaillant à des teneurs plus faibles. En outre, une caractérisation approfondie, notamment par MET, permettra de déterminer précisément leur localisation (ségrégation, ...) à la fois préalablement puis à l'issue des tests de corrosion par le sodium liquide. Ces différentes expérimentations permettront ainsi de comprendre, avec plus de précision, les effets liés à la corrosion de la thoriae yttrée par le sodium liquide et de déterminer les conditions (teneur en oxygène dans le sodium, température, teneur en impuretés dans la céramique) permettant un fonctionnement sur la durée requise en réacteur.

Enfin, il reste important de transposer les résultats obtenus dans le cas des pastilles à une céramique présentant une forme de doigt de gants, forme finale retenue pour la céramique électrolyte de la sonde à oxygène. Ainsi en associant les résultats obtenus au sein du laboratoire (brasure de partie métallique à la céramique et du système de mesure), la sonde pourra être assemblée et faire l'objet d'une calibration.



# *Annexes*

## **1. Annexe I : Techniques expérimentales**

Les résultats présentés tout au long de ce manuscrit ont été obtenus à l'aide de méthodes de caractérisation et techniques expérimentales variées. Une brève description des appareillages utilisés et des protocoles expérimentaux adoptés sont rassemblés dans cette partie.

### **1.1 ANALYSES DES SURNAGEANTS PAR ICP-AES**

L'ICP-AES (ou Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), de marque AMETEK (modèle ARCOS), a permis de doser des éléments en solution par ionisation des échantillons en les injectant dans un plasma d'argon à une température avoisinant 8000 K. Les solutions étalons ont été préparées à partir des solutions commerciales.

### **1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X**

Les diffractogrammes X sur poudre des échantillons ont été enregistrés grâce à un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayonnement Cu,  $K\alpha_{1,2}$ ,  $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$ ), équipé d'un détecteur linéaire Lynx-eye. Les diffractogrammes ont été habituellement enregistrés en mode  $\theta$ - $2\theta$  respectivement entre 5 et  $100^\circ$  en considérant des pas de  $0,01^\circ$  et des temps d'intégration respectivement de 0,60 et 0,46 seconde par pas.

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par la méthode Rietveld en utilisant la fonction Thomson-Cox-Hastings (fonction pseudo-Voigt convoluée avec la fonction d'asymétrie due à la divergence axiale) et le logiciel Fullprof.

### **1.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE**

Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque FEI et de modèle Quanta 200. Doté d'un mode environnemental (gamme de pression de 10 à 4000 Pa sous différentes atmosphères (eau, gaz inerte, air...)), il a permis la caractérisation de nombreux échantillons sans préparation préalable (métallisation).

### **1.4 MESURES DE LA SURFACE SPECIFIQUE**

Les mesures de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) ont été menées par adsorption/désorption de diazote  $N_2$  à 77K sur un appareillage Micromeritics TRISTAR 3020. Préalablement aux mesures, tous les échantillons ont été dégazés à  $90^\circ\text{C}$  pendant 4 heures dans le but d'assurer l'élimination des molécules d'eau pouvant être adsorbées à la surface des poudres.

### **1.5 MESURES DU POURCENTAGE DE CARBONE RESIDUEL**

La quantité de carbone résiduel dans les échantillons a été évaluée au le moyen d'un analyseur LECO CS230, en effectuant la combustion complète des échantillons avec un excès important de dioxygène (O<sub>2</sub>) suivie d'une mesure par spectrométrie de masse du dioxyde de carbone émis.

### **1.6 ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE**

La conversion thermique a été suivie par ATG-DSC. L'appareil utilisé est un METTLER TOLEDO. Après enregistrement du blanc, les analyses ont été effectuées sous air avec une rampe de montée en température fixée à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1000°C.

### **1.7 ETUDE DILATOMETRIQUE**

Le retrait des échantillons lors de la phase de frittage a été déterminé à l'aide d'un dilatomètre SETSYS EVOLUTION en configuration TMA (analyse thermomécanique). Les traitements thermiques ont été effectués avec une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> en montée jusqu'à 1600°C.

### **1.8 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION**

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) et les analyses EDS ont été réalisées avec un FEI Tecnai G2 fonctionnant à 200 kV avec un canon de type LaB<sub>6</sub>. Implanté à l'Université d'Aix-Marseille, il est dédié à la microscopie conventionnelle (images BF-DF, diffraction...) et à la caractérisation chimique par EDS. L'imagerie acquise a été obtenue sur des lames FIB préalablement préparées par ce même laboratoire.

### **1.9 DETERMINATION DE LA TAILLE DES GRAINS**

La taille moyenne de grains a été déterminée par analyse de micrographies obtenues par MEB grâce au logiciel Fiji. Pour ce faire, les pastilles ont au préalable été polies miroir et attaquées thermiquement afin de révéler les joints de grains à la surface des pastilles. L'attaque thermique a été réalisée dans un four sous air à 1300°C pendant 30 minutes.

La délimitation du contour des grains a été réalisée manuellement à l'aide d'une tablette tactile et grâce au logiciel Gimp. La détermination du périmètre des grains a été obtenue grâce au logiciel Fiji.

### 1.10 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE : METHODE D'AJUSTEMENT

Différentes méthodes d'ajustement peuvent être utilisées afin de simuler et d'extraire les grandeurs caractéristiques des matériaux. Parmi elles, deux ont très régulièrement été utilisées puis comparées. Il s'agit de l'instant fit, permettant de simuler chaque demi-cercle indépendamment et de la méthode de circuit équivalent (appelée CPE) modélisée par un circuit électrique équivalent composé de trois éléments en série permettant de modéliser l'ensemble du diagramme obtenu expérimentalement (3 R//CPE).

Dans la plupart des cas, les deux méthodes donnent des résultats similaires avec des écarts constants (< 7%) mais pouvant aller néanmoins dans certains cas jusqu'à 15% lorsque les demi cercles sont moins bien définis. Cependant, il apparait que la méthode par CPE est la plus utilisée dans la littérature car elle permet de bien séparer, lors d'une même simulation, toutes les contributions caractéristiques de la microstructure de l'échantillon avec une précision supérieure. Elle sera donc systématiquement appliquée lors de cette étude.

## 2. Annexe II : Etude thermodynamique

L'étude de la stabilité des céramiques dans le sodium liquide requiert également une bonne compréhension des équilibres thermodynamiques entre les divers éléments considérés. Il faut alors considérer les réactions des céramiques avec le sodium métallique ou  $\text{Na}_2\text{O}$  pouvant conduire à des oxydes mixtes. Dans ce contexte, seuls les oxydes d'intérêt pour cette étude ont été considérés à savoir la zircone, l'alumine, la silice et la thorine.

Bien que les données sur  $\text{Na}_2\text{ThO}_3$  soient manquantes dans la base de données du logiciel, la valeur a été calculée à partir de l'estimation de l'énergie de formation donnée par Dash *et al.* [28] par :

$$\Delta G_R^\circ = \left( \sum \Delta G_f^\circ \right)_{\text{produits}} - \left( \sum \Delta G_f^\circ \right)_{\text{réactifs}} \quad (28)$$

Les valeurs d'enthalpie libre  $\Delta G_R^\circ$  et  $\Delta G_f^\circ$ , exprimées en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  ont été calculées à  $500^\circ\text{C}$  (température à laquelle ont été réalisés les essais de corrosion dans ce travail). Il apparaît alors qu'à  $500^\circ\text{C}$ , la formation du composé  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  apparaît plus favorable que les autres. De manière générale, lorsque  $\Delta G_R^\circ < 0$ , la réaction est thermodynamiquement possible et plus la valeur est proche de zéro plus le composé est stable dans le sodium liquide.

Il est également intéressant de mettre en évidence à quelle teneur en oxygène dissous dans le sodium liquide ces composés pourront se former. Celle-ci peut être déterminée en calculant l'activité de l'oxygène à l'équilibre avec le composé et en utilisant une relation entre la solubilité de l'oxygène et l'activité.

D'une manière générale, la formation d'un oxyde mixte ternaire peut s'écrire suivant :



Avec M l'élément considéré,  $x$ ,  $y$  et  $z$  des entiers positifs.

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie de Gibbs associée à l'équation est égale à zéro comme suit l'équation :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ - RT \ln a_i = 0 \quad (30)$$

Avec  $a_i$  l'activité du composé  $i$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température exprimée en Kelvin,  $\Delta G_R^\circ$  l'enthalpie libre de réaction du composé.

Pour la formation de l'oxyde mixte de sodium à partir des éléments purs pris dans leur état standard et la formation d'oxydes solides formés purs, il vient alors que  $a_{MO_y} = a_{Na_xMO_{y+z}} = 1$ . De plus, le composé  $Na_2O$  est considéré comme dissous dans le sodium, son activité est alors différente de 1, ce qui donne après simplification :

$$\Delta G_R^\circ - RT \ln a_{Na_2O} = 0 \quad (31)$$

En utilisant la loi de Henry (coefficient d'activité de  $Na_2O$  dans le sodium liquide supposé constant), il vient alors l'équation :

$$a_{Na_2O} = \frac{X_0^{Na}}{X_0^{Na,sat}} \quad (32)$$

Avec  $X_0^{Na}$  la teneur en oxygène dans le sodium liquide, exprimée en  $\mu g$  par  $g$  de sodium et  $X_0^{Na,sat}$  la solubilité de l'oxygène dans le sodium, exprimée en  $\mu g.g^{-1}$ . A la saturation en oxygène dans le sodium, l'activité du  $Na_2O$  devient bien égale à 1.

Plusieurs lois de solubilité de l'oxygène dans le sodium existent mais celle établi par Noden, donnée pour une température comprise entre 130 et 550°C, est la plus utilisée par les auteurs et sera utilisée dans le cadre de ce travail comme suit l'équation [31] :

$$\log X_0^{Na,sat} = 6,2571 - \frac{2444,5}{T} \quad (33)$$

En considérant alors l'équation (31), (32) et (33), il a été possible de déterminer la valeur de la teneur en oxygène au-delà de laquelle les composés sont susceptibles de se former comme suit l'équation :

$$\ln X_0^{Na} = \frac{\Delta G_R^\circ}{RT} + \log X_0^{Na,sat} \quad (34)$$



# Résumé

Dans le cadre du développement du démonstrateur de réacteur de IVème Génération ASTRID (Advanced Sodium Fast Reactor for Industrial Demonstration), une sonde potentiométrique permettant de réaliser une mesure spécifique et précise de l'oxygène dissous dans le sodium, redondante et diversifiée par rapport à l'indicateur de bouchage, est en voie d'élaboration. Celle-ci inclut une céramique électrolyte, la thorie yttrée, qui en constitue un élément essentiel. Ce travail de thèse a donc consisté à évaluer les propriétés d'un tel électrolyte solide, dont sa conduction ionique et sa durabilité en sodium, en fonction de paramètres microstructuraux afin d'en optimiser les conditions d'élaboration.

La première partie de ce travail de thèse a porté sur la préparation d'échantillons frittés d'oxydes mixtes  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,22$ ) de microstructures variées. Après co-précipitation oxalique des cations, les précurseurs ainsi que les oxydes résultant de leur conversion ont fait l'objet de caractérisations structurale, morphologique ou chimique poussées. Par la suite, l'étape de densification conduisant à l'élaboration de cartes de frittage a consisté à maîtriser la microstructure des céramiques et ainsi répondre aux contraintes fixées par l'application visée (densité élevée, faible taille de grains). En outre, les propriétés de conduction des échantillons ont été évaluées par spectroscopie d'impédance. Un maximum de conductivité a été relevé pour des teneurs d'yttrium comprises entre 8 et 15 mol.%.

Les céramiques préparées ont ensuite été testées dans le sodium liquide à 500°C pendant plusieurs centaines d'heures. Dans les conditions expérimentales retenues, alors qu'aucun signe de corrosion n'a été observé à la surface des matériaux, les fractographies ont mis en évidence deux faciès de rupture différents indiquant une pénétration du sodium aux joints de grains. Des mesures par spectroscopie d'impédance après corrosion ont en outre montré une réponse différente du signal électrique, notamment au niveau des phénomènes de blocage. Par ailleurs, l'ajout volontaire d'impuretés a été réalisée au sein de certaines céramiques (Al, Zr et Si jusqu'à 1 mass.%). Alors que de telles impuretés n'entraînent que de légères modifications microstructurales (diminution de la taille de grains), un effet délétère a pu être constaté quant à la tenue au sodium lors de l'incorporation de silicium ou de fortes teneurs de zirconium.

## Abstract

In the field of the development of a fourth generation nuclear reactor demonstrator, ASTRID (Advanced Sodium Fast Reactor for Industrial Demonstration), an electrochemical sensor, allowing accurate and specific measurement of dissolved oxygen in liquid sodium, is currently under development. One critical point of this device is the solid electrolyte, such as yttrium-doped thoria. Several properties of the solid electrolyte such as ionic conductivity and resistance to sodium corrosion were analyzed as a function of microstructure, in order to optimize the conditions of elaboration.

Sintered  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0,01 \leq x \leq 0,22$ ) ceramics showing various microstructures were first prepared. In this aim, the starting oxalate precursors as well as the final oxides obtained after conversion were thoroughly characterized from structural, microstructural and chemical points of view. Furthermore, densification of the oxide samples was investigated to build sintering maps (average grain size vs. relative density). They further led to determine the optimal sintering conditions required to address the specifications of the electrolyte ceramic. In addition, electric properties of the ceramics were characterized by impedance spectroscopy. The results obtained showed the existence of a maximum of conductivity between 8 and 15 mol.% of yttrium incorporation rate.

Thus, the compatibility of the ceramic with liquid sodium was undertaken at 500°C for several hundred hours. For experimental conditions considered, no sign of corrosion was evidenced at the surface of the samples while fracture of the pellets showed two different habits (trans- and intergranular) indicating a penetration of sodium through the grain boundaries. *Post-mortem* electric characterization revealed significant variation of the conductivity, especially concerning grain boundary contributions.

Finally, similar experiments were developed on samples incorporating impurities on purpose (Al, Zr and Si up to 1 mass.%). While the incorporation of such impurities only causes slight microstructural change, a significant deleterious role on the resistance to liquid sodium was noted for silicium and high zirconium contents (1 mass.%).