



**HAL**  
open science

# Élaboration, frittage et caractérisation d'oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ pour la réalisation de sondes électrochimiques pour l'oxygène

M. Gabard, J.-C. Prele, Nicolas Clavier, M.-C. Steil, L. Brissoneau, Nicolas  
Dacheux, J. Fouletier

## ► To cite this version:

M. Gabard, J.-C. Prele, Nicolas Clavier, M.-C. Steil, L. Brissoneau, et al.. Élaboration, frittage et caractérisation d'oxydes mixtes  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  pour la réalisation de sondes électrochimiques pour l'oxygène. Matériaux 2014, Nov 2014, Montpellier, France. cea-02506801

**HAL Id: cea-02506801**

**<https://cea.hal.science/cea-02506801v1>**

Submitted on 12 Mar 2020

**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.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



# Elaboration, frittage et caractérisation d'oxydes mixtes $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ pour la réalisation de sondes électrochimiques pour l'oxygène

M. Gabard <sup>1</sup>, J.C. Prêle <sup>1,2</sup>, N. Clavier <sup>2</sup>,  
M.C. Steil <sup>3</sup>, N. Dacheux <sup>2</sup>, J. Fouletier <sup>3</sup>, L. Brissoneau <sup>1</sup>

1 – CEA/DEN/DTN/STPA/LIPC, Site de Cadarache, 13108 St-Paul lez Durance

2 – ICSM - UMR 5257, Site de Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze cedex

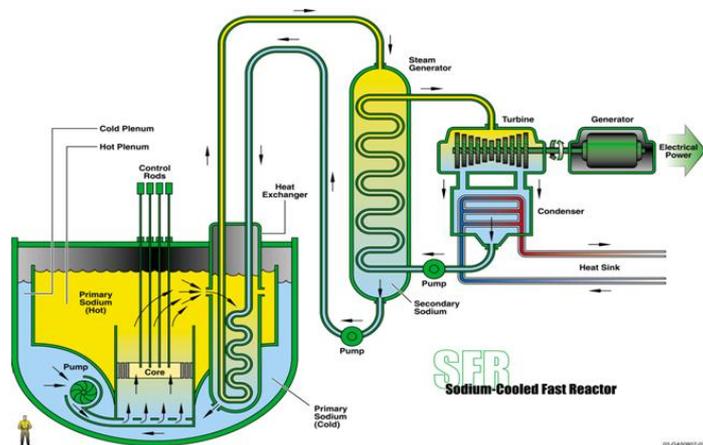
3 – LEPMI - UMR 5279, 1130 Rue de la Piscine, BP75, 38402 Saint Martin  
d'Hères, France



[www.cea.fr](http://www.cea.fr)



# INTRODUCTION (1)



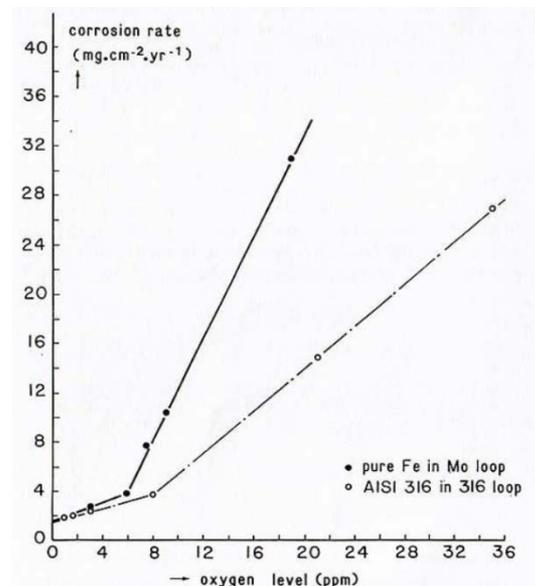
## Réacteurs de génération IV refroidis au sodium (SFR) :

- Utilisation optimale des ressources
- Possibilité de transmuter les AM
- Projet de prototype ASTRID

## Effet des impuretés dans le sodium :

- Pollution majeure : oxygène dissous
- Augmentation de la corrosion des aciers austénitiques
- Nécessité de mesurer en ligne  $a(\text{O}_2)$

➤ Développement de sondes électrochimiques



## Propriétés requises pour l'électrolyte solide :

- Compatibilité chimique avec Na  
Robustesse thermomécanique
- Conductivité purement ionique  
Distribution homogène du dopant
- Microstructure contrôlée :  
grains submicrométriques,  $d = 97\%$

## ➤ Choix de la thorine yttrée $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$

## Objectifs de l'étude :

- Préparation de précurseurs oxaliques de  $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $0 < x < 0,15$ )
- Etude de la conversion thermique
- Optimisation de la densification des matériaux

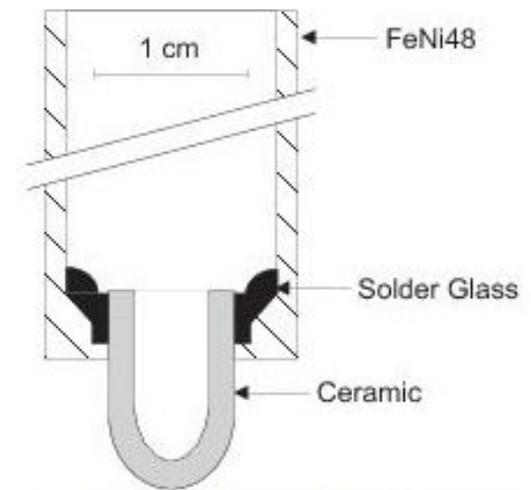
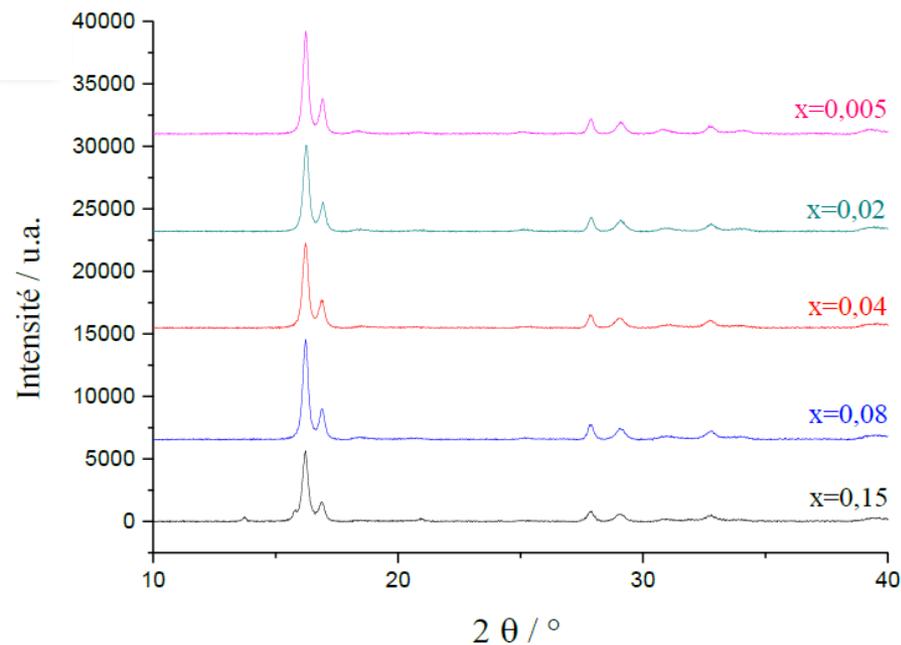
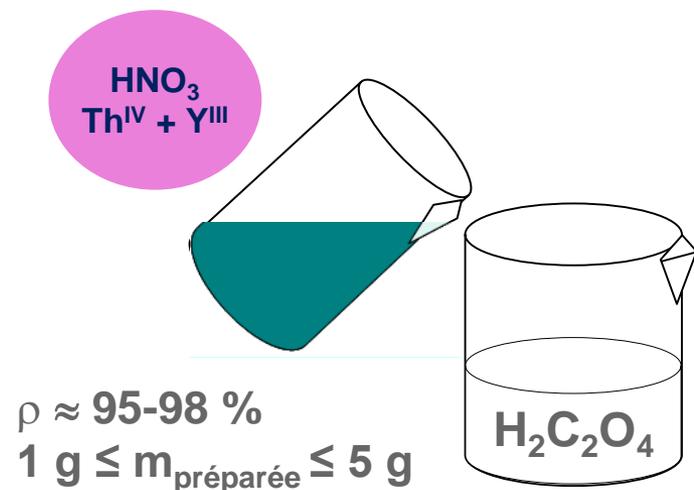
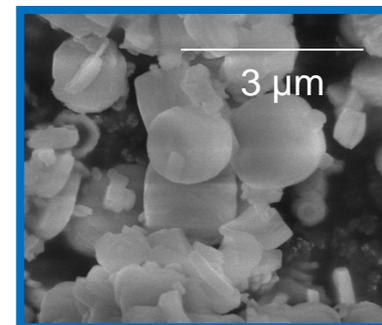


Fig. 3 : Schematics of YOT sealing with FeNi alloy component

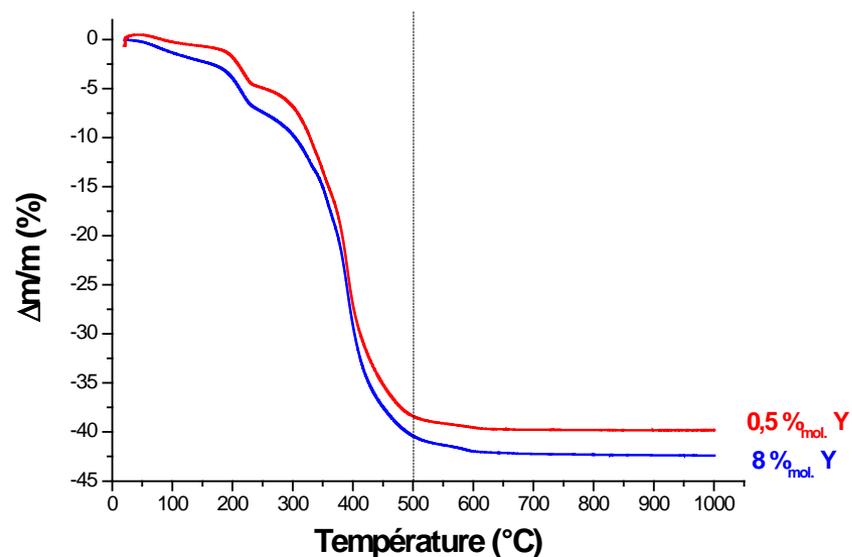
## Co-précipitation oxalique :



- Méthode simple et robuste déjà éprouvée dans l'industrie
- Formation de solutions solides  $(\text{Th}, \text{Y})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Morphologie caractéristique des oxalates de thorium



# CONVERSION THERMIQUE (1)

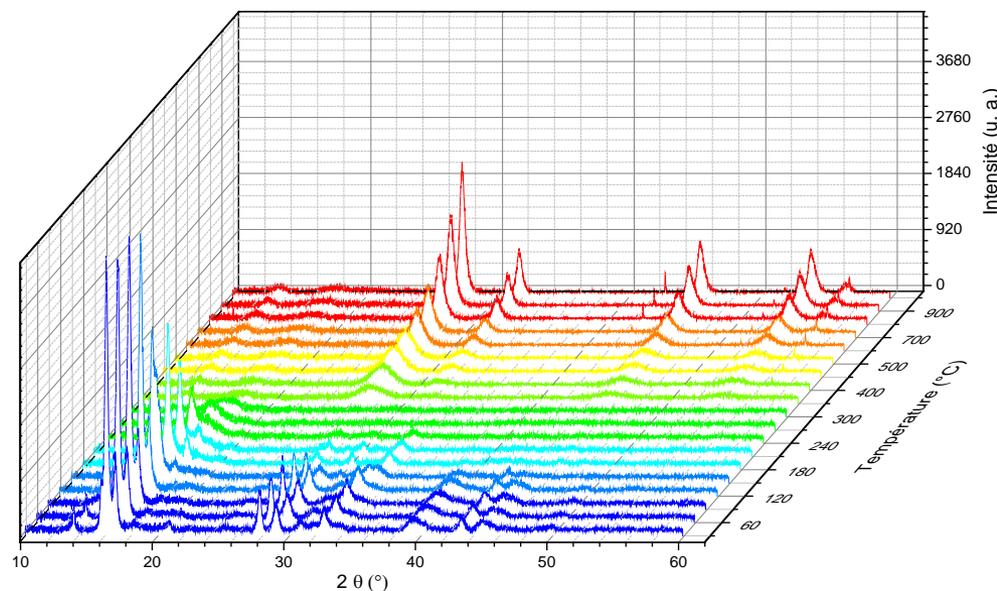


## ATG :

- 3 étapes :
  - Déshydratation (x2)
  - Décomposition oxalate
- Conversion totale : 500-600°C

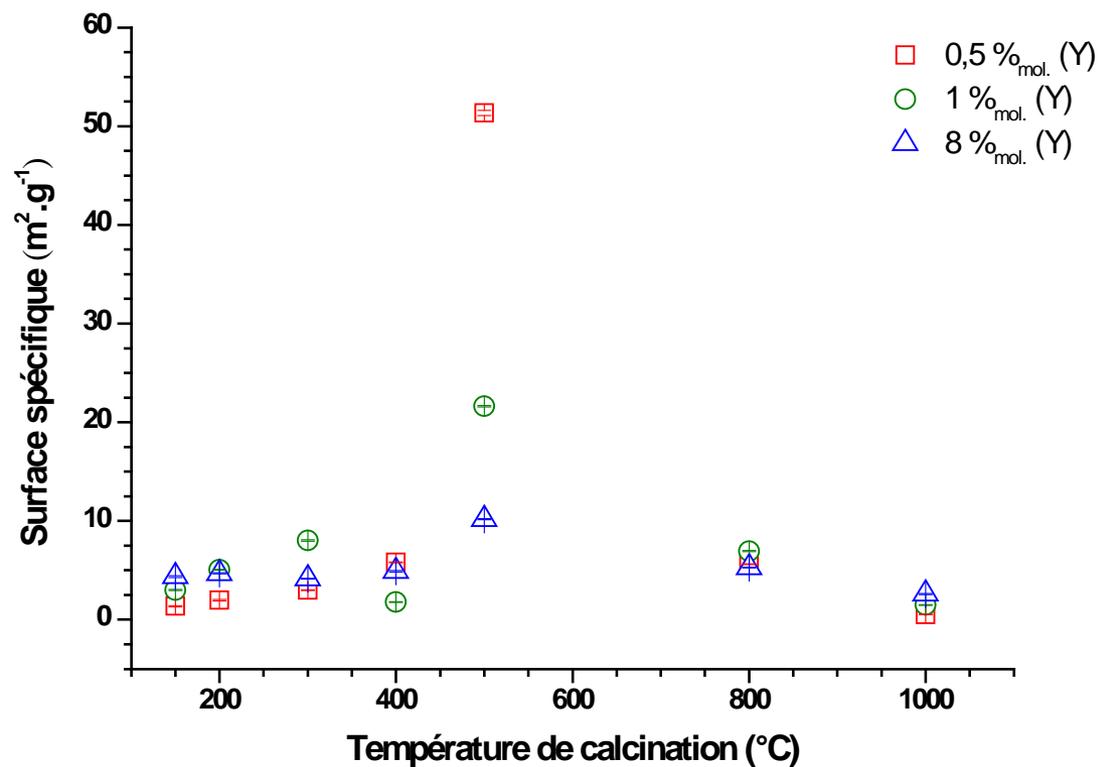
## DRX-HT :

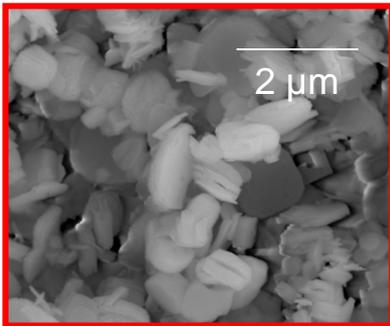
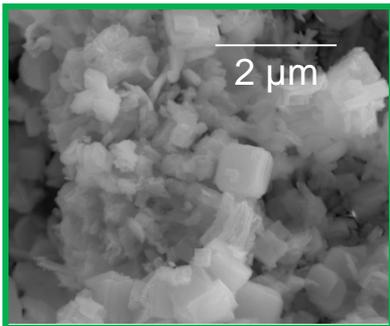
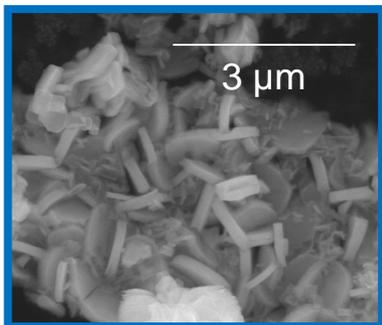
- Forme initiale : Oxalate dihydraté (C2/c)
  - 140°C : mono → ortho
  - 180°C : forme monohydrate
  - 240°C : anhydre (amorphe)
- Formation oxyde : 400-500°C



## Variation de la surface spécifique :

- Décomposition oxalate : augmentation surface spécifique
- Formation de mésoporosité
- Température de conversion retenue : 500°C



0,5 %<sub>mol.</sub> Y1 %<sub>mol.</sub> Y8 %<sub>mol.</sub> Y

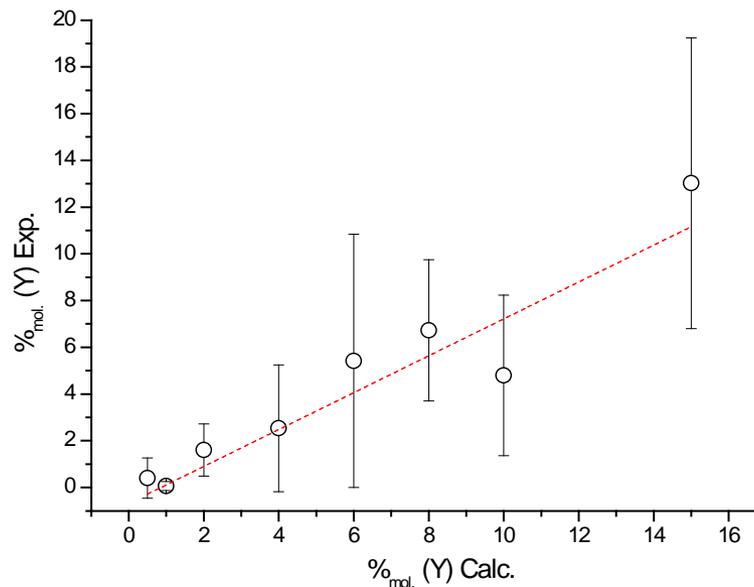
## Analyses MEB / X-EDS :

### ■ Observations MEB :

- Conservation de la morphologie initiale
- Formation d'agglomérats

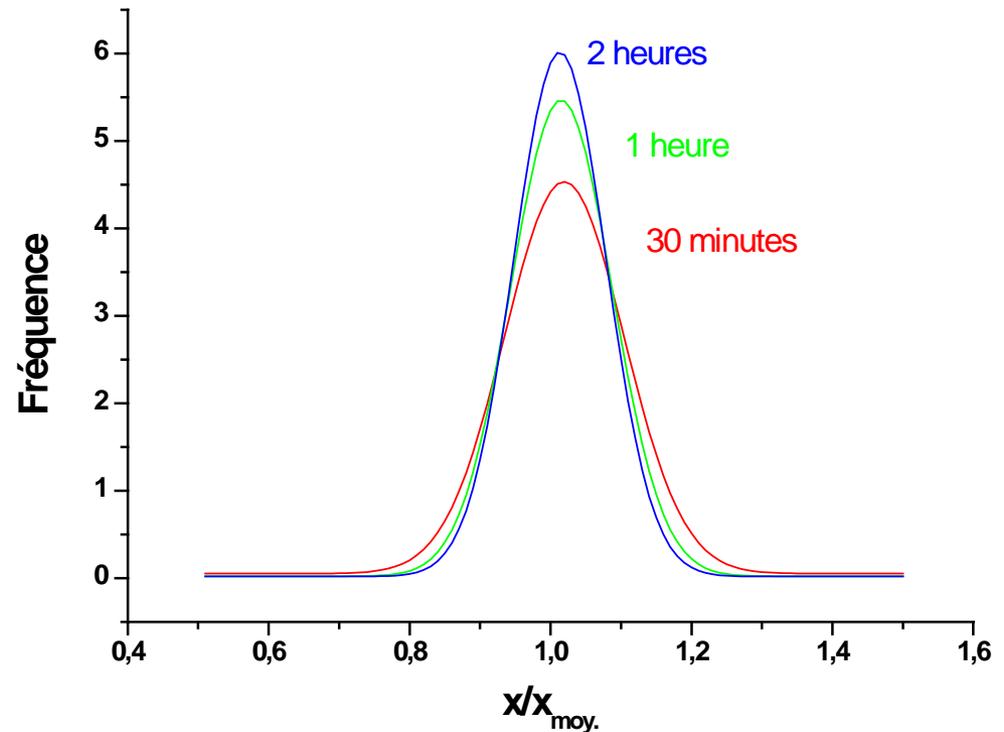
### ■ Analyses EDS :

- Précipitation Y non quantitative
- Hétérogénéité de la distribution cationique

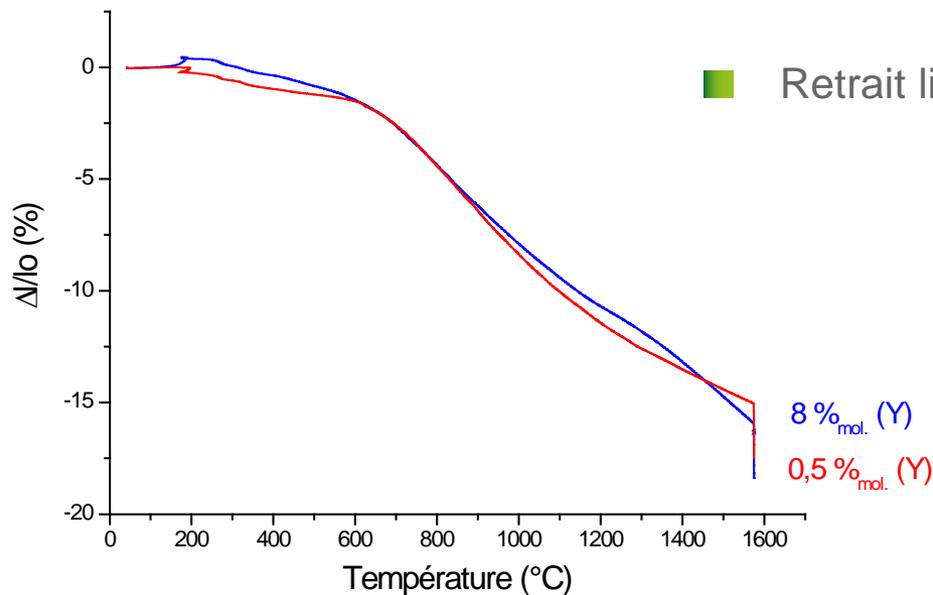


## Analyse statistique X-EDS :

- Etude *in operando* à 1100°C
- Statistique sur environ 750000 analyses
- Homogénéisation rapide Th/Y

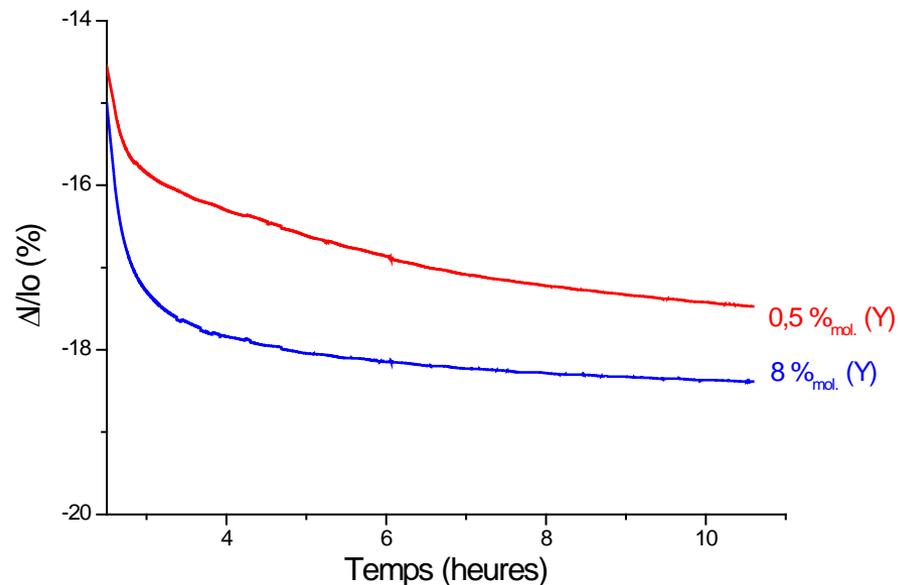


## ETUDE DILATOMETRIQUE

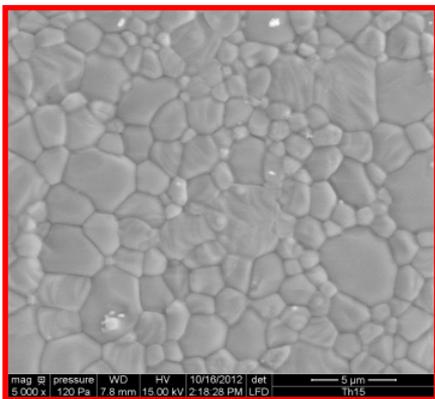
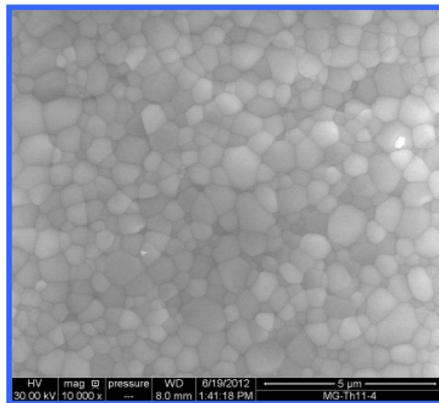


■ Retrait linéaire vs temps ( $1575^{\circ}\text{C}$ ) :

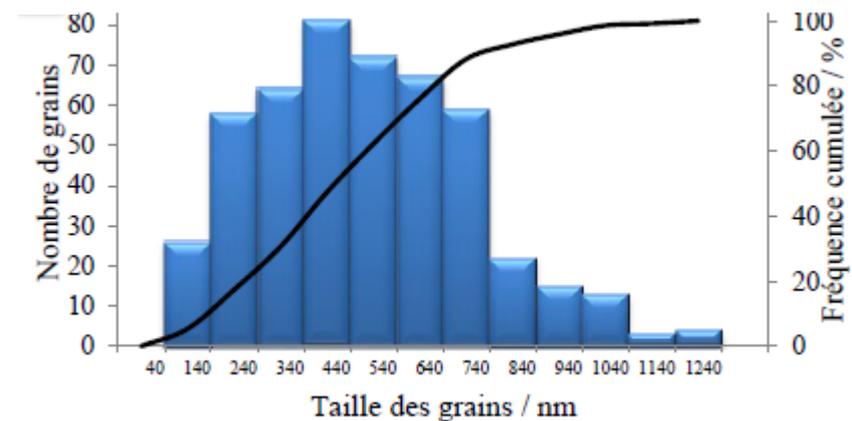
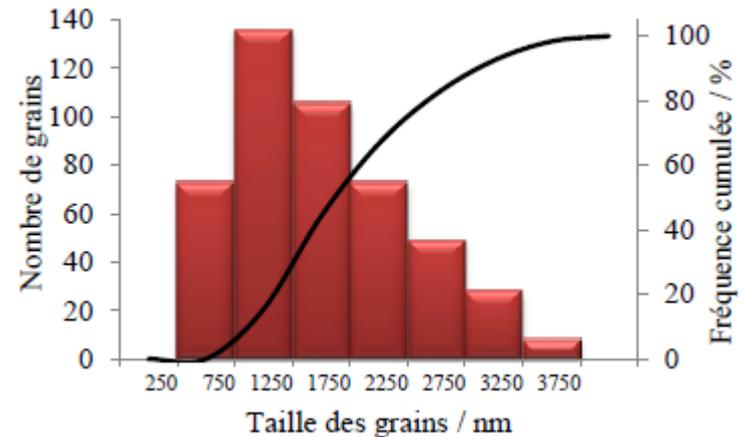
■ Retrait additionnel durant 2h



## Traitement thermique 1575°C – 8h :

0,5 %<sub>mol.</sub> Y8 %<sub>mol.</sub> Y

## Distribution granulométrique

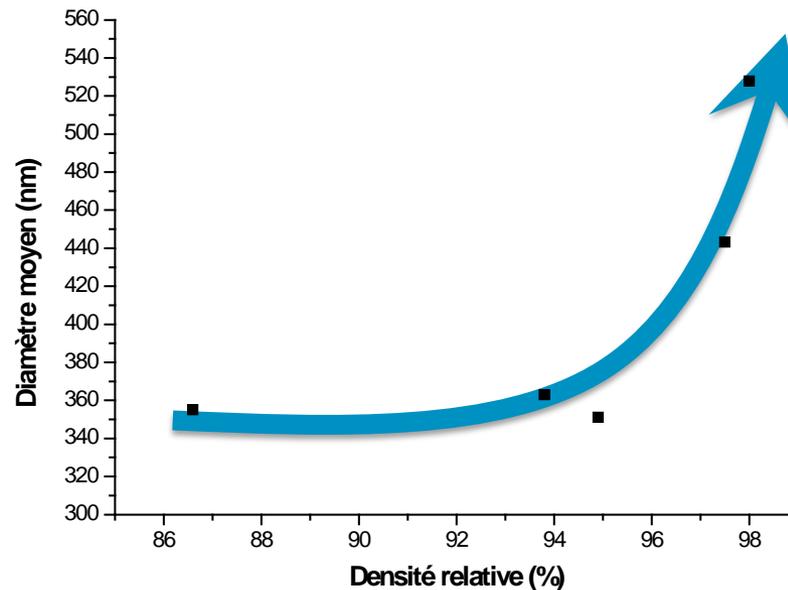
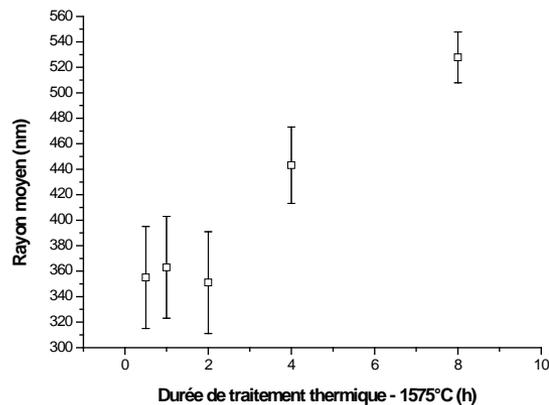
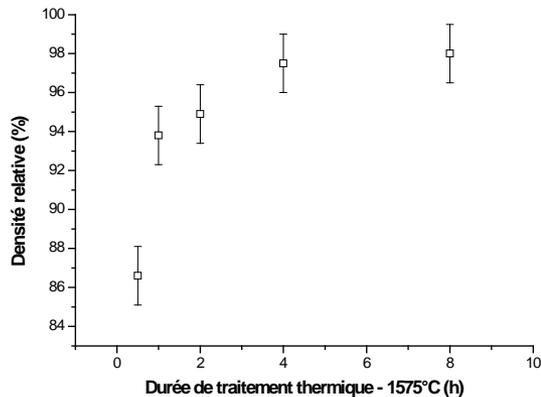


## Mesures densitométriques

x	0,5	1	8
d cru (%)	54	51	55
d geom. (%)	96	94	98
<b>d He (%)</b>	<b>97</b>	<b>97</b>	<b>98</b>

# TRAJECTOIRE DE FRITTAGE

## Evolution de la densité :



- Développement microstructurale en 2 étapes
- Densification sans grossissement
- Grossissement avec faible densification

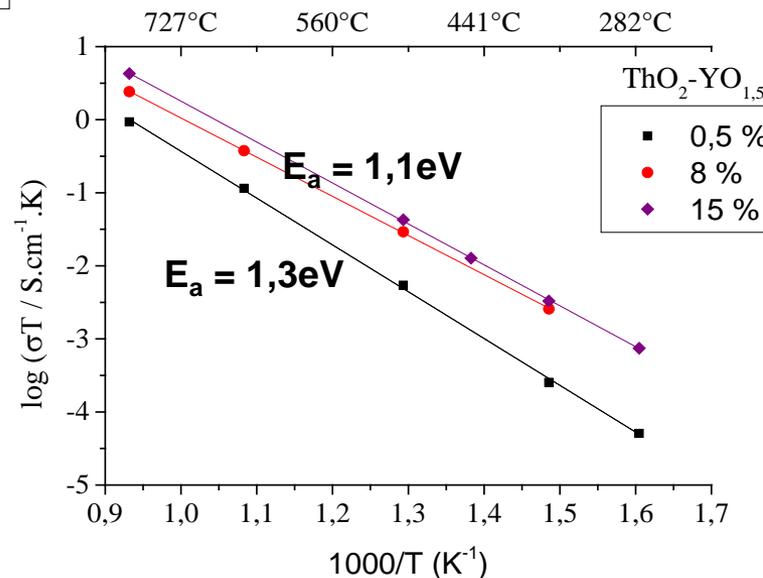
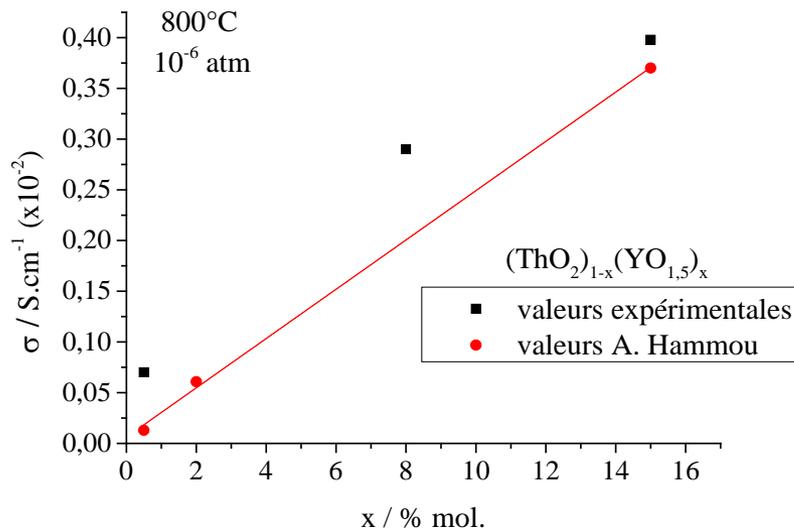
➤ **Zone de transition = conditions optimales : ~ 3h - 1575°C**

## Evolution de la taille moyenne :

# CONDUCTIVITÉ IONIQUE $\text{Th}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$

## Mesures effectuées par Spectroscopie d'Impédance

— Influence du taux de dopage (Conditions ioniques  $10^{-6}$  atm)



## Préparation des oxydes mixtes par voie oxalate

- Fabrication de pastilles frittées répondant aux spécifications
- Distribution cationique finale satisfaisante
- Faible influence du taux de dopage en yttrium sur la microstructure dans le domaine de compositions étudié

## Perspectives

- Utilisation des méthodes *in situ* :
  - Cinétiques de croissance granulaire
  - Carte de frittage complète
- Détermination de propriétés mécaniques (Hv)
- Voies de synthèse permettant une précipitation quantitative de Y

# MERCI DE VOTRE ATTENTION

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Cadarache | DEN/CAD/DTN/STPA /LIPC| Bâtiment 208  
13108 Saint-Paul-Lez-Durance  
T. +33 (0)4 42 25 26 43 | F. +33 (0)4 42 25 72 87

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

Direction de l'Énergie Nucléaire  
Département de Technologies Nucléaires  
Service des Technologies et des Procédés Avancés  
Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur  
les Caloporteurs