Influence des conditions de synthèse sur les microstructures d'oxyde de cérium yttrié obtenu par voie oxalique

L. Brissonneau, A. Mathieu, Brigitte Tormos

▶ **To cite this version:**

L. Brissonneau, A. Mathieu, Brigitte Tormos. Influence des conditions de synthèse sur les microstructures d'oxyde de cérium yttrié obtenu par voie oxalique. Récents Progrès en Génie des Procédés (Cédérom), 2015, 107. cea-02509096

HAL Id: cea-02509096
https://cea.hal.science/cea-02509096

Submitted on 16 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.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 107 - 2015
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-81-7, Ed. SFGP, Paris, France

Influence des conditions de synthèse sur les microstructures d'oxyde de cérium yttrié obtenu par voie oxalique

Brissonneau Laurent[a], Mathieu Aurore[a], Tormos Brigitte[a],
[a]CEA, DEN, Cadarache, DTN/SMTA/LIPC, F-13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

Résumé

La mesure de la teneur en oxygène dissous dans le sodium des réacteurs à neutrons rapides peut être réalisée par des sondes électrochimiques dont l'électrolyte est constitué en thorine yttriée. Dans l'intention de fabriquer de telles sondes pour en équiper le réacteur prototype ASTRID, en amont et parallèlement aux travaux sur la thorine yttriée, le procédé est mis au point sur un simulant, non radioactif : la cérine yttriée. Ce matériau est également un candidat pour les piles à combustible à oxydes solides (SOFC). Un matériau résistant à la corrosion par le sodium liquide et aux chocs thermiques doit présenter une microstructure à grains fins, une forte densité et contenir un très faible niveau d'impuretés. Pour ces raisons, il a été décidé de choisir une voie de synthèse de la poudre par co-précipitation oxalique, sans passer par des étapes de broyage, pour limiter l'incorporation d'impuretés.

Les analyses des produits formés et intermédiaires ont été menées par mesure de surface spécifique BET, pesée hydrostatique, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

Les résultats obtenus montrent que les conditions de synthèse influencent fortement le rendement du procédé, la microstructure de la poudre intermédiaire d'oxalate et, *in fine*, la densité et la microstructure de la céramique obtenue. En particulier, le contrôle du pH et de la vitesse de mise en contact des réactifs se sont avérés être des paramètres déterminants. La présence des impuretés, principalement Si, Al et P, d'origines multiples, n'a pu être limitée que par la maîtrise des conditions de synthèse de la poudre, puis des opérations ultérieures de calcination, mise en forme et frittage.

Ces essais permettent de transposer plus facilement le procédé en thorine yttriée, afin d'obtenir les microstructures souhaitées.

Mots-clés : cérine ; sonde à oxygène ; SFR ; précipitation oxalique

1. Introduction

Dans les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, il est nécessaire de maintenir la teneur en oxygène dissous dans le sodium dans une gamme spécifique de quelques ppm, car la vitesse de corrosion des gaines en acier inoxydable est directement reliée à celle-ci(Brissonneau 2012). Les mesures de teneur en oxygène peuvent contribuer à cette fonction. L'objectif de cette étude est d'obtenir les paramètres de synthèse d'une poudre qui permettra d'obtenir un électrolyte de bonne qualité pour réaliser une sonde potentiométrique pour le sodium, en vue de mesurer la teneur en oxygène dissous.

Le retour d'expérience a montré que le point sensible des sondes potentiométriques utilisées dans le sodium était l'électrolyte, matériau qui isole le milieu de mesure de la référence (soit respectivement le sodium et un mélange entre un métal et son oxyde dont l'activité en oxygène est fixée par l'équilibre). L'électrolyte doit être un matériau conducteur purement ionique, compatible avec le sodium et la référence et présentant de bonnes caractéristiques mécaniques (résistance aux chocs thermiques…). Le matériau qui a été utilisé dans les sondes à oxygène pour le sodium est la thorine dopée à l'yttrium,pour la rendre conductrice (Ganesan et al. 2004). Ce matériau est résistant au sodium aux températures de fonctionnement, si sa pureté est suffisante. La résistance mécanique du matériau est obtenue par une microstructure de céramique dense (> 98% de la densité théorique) à grains fins pour dévier la fissuration (taille < 1 µm) (Ganesan et al. 2004). La forte densité permet également de limiter la pénétration du sodium dans l'électrolyte, et une microstructure à petits grains permet d'avoir un volume de joints de

grains élevé, ce qui permet de diluer plus facilement les impuretés qui s'y concentrent et donc de limiter les attaques intergranulaires.
Actuellement, il n'existe plus de fournisseur de sondes à oxygène pour le sodium, et les seules autres recherches actives sur le sujet se déroulent à l'IGCAR en Inde(Ganesan et al. 2004). Il a été choisi d'élaborer de nouvelles sondes à oxygène à base de thorine au CEA, mais en travaillant d'abord sur un matériau simulant, la cérine yttriée, pour mettre au point les méthodes de synthèse, mise en forme, frittage et caractérisation (Gabard 2013). La méthode de synthèse qui a été retenue est la précipitation oxalique, car elle est simple et peut permettre d'obtenir des microstructures de qualité sans avoir à passer par des étapes de broyage énergétique, qui peuvent générer des pollutions.
L'objet de cette étude est de trouver les paramètres opératoires qui permettront d'obtenir les microstructures souhaitées sur matériau simulant, afin de limiter les essais en matériau radioactif.

2. Partie expérimentale

2.1 Synthèse de la poudre oxyde, mise en forme et frittage

Pour la plupart des essais, un précurseur nitrate de cérium IV a été utilisé, dans l'idée d'avoir des conditions plus proches de celles de la thorine yttriée (Th^{IV} est utilisé). Le nitrate de cérium IV $Ce(NO_3)_4$ se présente sous forme d'une solution 1,5M (Alfa Aesar 13093-17-9, 99,99%). Le nitrate de cérium III $Ce_2(NO_3)_3$ utilisé pour la dernière synthèse (L) se présente sous forme de cristaux (Alfa Aesar 11329, 99,5%), ainsi que le nitrate d'yttrium III $Y_2(NO_3)_3$ (Aldrich 13773-79-8, 99,99%).
Les synthèses présentées ont été réalisées avec des concentrations de nitrates qui permettent d'obtenir la composition d'oxyde suivante : $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$ ($x=n_Y/(n_{Ce}+n_Y)= 15\%$, n nombre de moles, taux de dopage typique utilisé pour la thorine yttriée). Les nitrates sont mélangés et amenés à une concentration de cations 1 M. La solution d'acide oxalique est élaborée en proportions stœchiométriques ou, le plus souvent, légèrement sur-stœchiométriques, par rapport aux nitrates suivant la réaction (1). La concentration de l'acide est généralement plus faible que celle des cations, ainsi que recommandé dans par (Van Herle et al. 1998). Le pH peut être ajusté à une valeur plus élevée en ajoutant de l'ammoniaque, ainsi que recommandé également par (Van Herle et al. 1998).
La solution de nitrates est versée dans la solution acide, soit en goutte à goutte rapide à partir d'une burette, soit directement et rapidement à partir du bécher. Le pH est ajusté autant que possible à la valeur visée à l'aide de papier pH en ajoutant de l'ammoniaque. La réaction de précipitation oxalique qui permet d'obtenir un oxalate mixte est :

$$2(1-x)\ Ce(NO_3)_4 + 2x\ Y(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow Ce_{2-2x}Y_{2x}(C_2O_4)_3 + 6H^+ + (8-2x)NO_3^- \quad (1)$$

Le précipité formé dans la solution est séparé par ultracentrifugation. Le précipité récupéré est rincé à l'eau jusqu'à neutralité du pH, centrifugé de nouveau, rincé à l'éthanol et de nouveau centrifugé. Il est ensuite séché à l'étuve pendant au moins 4 heures à 100°C. Le composé oxalate ainsi obtenu est alors broyé dans un mortier. Différents matériaux de mortier ont été utilisés pour évaluer leur impact sur la pureté finale : en porcelaine, en agate, en zircone et en alumine.
L'oxalate est calciné sous air dans un four à moufle, entre 400°C et 700°C, dans des creusets en alumine ; l'oxyde est ainsi obtenu selon la réaction:

$$Ce_{2-2x}Y_{2x}(C_2O_4)_3 + (2-x/2)O_2 \rightarrow 2Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2} + 6CO_2 \quad (2)$$

A partir de l'essai I, la vaisselle a été nettoyée systématiquement à l'acide nitrique et rincée à l'eau ultrapure. Avant chaque opération, les réactifs et produits obtenus sont soigneusement pesés (précision ±0,1 mg). Des prélèvements sont effectués avant et après la calcination pour analyser les poudres obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Diffraction des Rayons X (DRX). L'oxyde est en ensuite de nouveau broyé doucement en mortier. Les poudres sont mises en forme de pastilles (diamètre entre 8 et 12 mm, hauteur ≈1 mm), avec une presse uniaxiale SPECAC™ (presse hydraulique manuelle 0-15 t), dans des moules tricoquilles en carbure. Le moule est lubrifié avec du stéarate de zinc avant chaque essai, afin d'obtenir un démoulage plus facile. La pression utilisée était de 300 MPa ou 400 MPa à partir de l'essai F.
Après pressage, les dimensions des pastilles sont mesurées par pied à coulisse, puis les pastilles sont placées dans une nacelle en alumine, introduite dans un four tubulaire horizontal haute température

Nabertherm RHTH 120/300/18 (T_{max}=1800°C). Le tube de travail est en alumine C799. L'atmosphère de frittage est de l'air reconstitué (N_2+O_2) envoyé à partir d'une bouteille avec un débit d'environ 10 $\ell.h^{-1}$.
La Table 1 résume les conditions de synthèse, calcination et frittage étudiées.

Table 1 : Conditions de synthèse, calcination et frittage de la cérine yttriée

Référence essai	Concentration en acide	Rapport. stœchiométrique acide/nitrate	pH	Type de versement	Masse d'oxyde (g)	Température/durée calcination	
A	0,15 M	R=1	6	goutte à goutte	2 *3	400°C / 4h 700°C / 4h	1480°C, 4 h
C	0,24 M	R=3	6	goutte à goutte	2 *3	400°C / 4h 700°C / 4h	1500°C, 4 h
D	1 M	R=3	6	goutte à goutte	2 *3	500°C / 4h 700°C / 4h	1500°C, 4 h
E_1	0,3 M	R=1,5	6	1 heure	1		
E_2	0,3 M	R=1,5	6	goutte à goutte	1		
E_3	0,3 M	R=1,5	3	goutte à goutte	1	500°C / 4h	1500°C, 4 h
E_4	0,3 M	R=1,5	1	goutte à goutte	1		
E_5	0,3 M	R=1,5	6	Direct	1		
E_6	0,6 M	R=3	6	goutte à goutte.	1		
F1	0,2 M	R=1,5	3	direct	3	500°C / 4h	1500°C, 4 h
F2			1		3		
G	0,2 M	R=1,0	6	direct	3*15	500°C / 4h	1500°C, 2 h
H	1 M	R=1,0	6	direct	3*15	500°C / 4h 700°C / 4h	1500°C, 2 h
I	0,5 M	R=1,0	6	direct	2*15	500°C / 4h	1500°C 2 h, 4h
J	0,25 M	R=1,0	6	direct	3*15	500°C / 4h	1500°C, 4 h
K	0,2 M	R=1,0	5 à 6	direct	26*6	500°C / 4h	1500°C, 4 h
L	0,2 M	R=1,0	5 à 6	direct	30*12	500°C / 4h	1500°C 1h, 2h, 4h, 8h

2.2 Caractérisations

Les échantillons peuvent être observés soit directement pour observer leur surface, soit une préparation en coupe polie est réalisée pour observer l'intérieur du matériau. Certaines pastilles de cérine ont été polies manuellement sur polisseuse, pour observer leur microstructure interne. Une révélation thermique à 1200°C durant 2 heures de la pastille peut être nécessaire pour observer la microstructure polie. Dans ce cas, la pastille doit être sortie de l'enrobage après polissage et enfournée pour le traitement thermique.
Les observations métallographiques ont été réalisées sur un MEB ZEISS à filament LaB_6 de type EVO°HD15MA utilisé en électrons rétrodiffusées (BSD). Il est équipé d'un spectromètre d'analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) Oxford de type SDD SX50. Des mesures directes sur les images ont été réalisées à l'aide du logiciel AnalySIS.
Les observations par DRX ont été réalisées en configuration θ–θ sur un diffractomètre BRUKER D5000.
Les mesures BET ont été réalisées sur un appareil Quantachrome Autosorb-1, avec de l'azote.
Les mesures de densité ont été réalisées sur une balance Mettler-Toledo MS14S, précise à ±0,05 mg équipée d'un kit de détermination des masses volumiques MS DNY-43. La précision obtenue (à partir de la dispersion des mesures) pour la densité est d'environ ±0,04 $g.cm^{-3}$.La pesée dans l'air à sec (pastille étuvée à 100°C) est suivie par une pesée dans l'éthanol pur (100%). L'expérience a montré que l'éthanol pouvait pénétrer de façon satisfaisante dans les porosités de la cérine yttriée. Une mauvaise pénétration conduirait à une sous-estimation de la densité (puisqu'une partie de la porosité ouverte serait comptabilisée comme porosité fermée). En revanche, la porosité ouverte n'étant pas prise en compte dans ce type de mesure, sa présence éventuelle conduit à une surestimation de la densité réelle de la pastille : l'observation par microscopie de la surface doit donc confirmer les valeurs obtenues.

3. Résultats

3.1 Rendement de la synthèse

Le rendement de la réaction est donné par le rapport de la quantité de cations sous forme d'oxyde à l'obtention de la poudre et sous forme nitrate en solution. Les valeurs calculées sont données Table 2. La

précipitation de l'oxalate (réaction 2) est observée immédiatement après ajout des nitrates dans l'acide. Le temps de mûrissement utilisé est court, quelques minutes avant centrifugation. Cependant, pour les essais pour lesquels le rendement n'est pas total, la précipitation de l'oxalate pouvait continuer plusieurs heures après l'essai, dans les effluents de lavage après centrifugation (caractérisée par l'apparition d'une couleur jaune). Des rendements de 100% n'ont été obtenus que lorsque le versement des réactifs était direct. Cependant, il ne s'agit pas une condition suffisante. En effet, il faut également que la solution d'acide soit suffisamment diluée pour éviter une surchauffe importante due à l'exothermicité de la réaction (essais H, I et J). Il faut noter que ces rendements de 100 % sont obtenus même si la quantité d'acide oxalique est juste suffisante pour atteindre la stœchiométrie.
Les rendements supérieurs à 100 % ont été obtenus pour des lots avec de grandes quantités de poudres (synthèse K, 150 g), pour lesquels le suivi précis n'était alors pas requis. Lorsque les masses sont suivies attentivement, le rendement est proche de 100 % (plutôt 102 %). L'obtention de rendement supérieur à 100% ne s'explique pas par la présence des impuretés Si ou Al, car les pastilles élaborées en contiennent peu (voir Table 2). L'adsorption d'eau, de CO_2 ou du carbone résiduel sont des hypothèses à étudier.
La synthèse réalisée avec du nitrate de cérium III est beaucoup plus facile à réaliser, le pH se trouve plus facile à ajuster, la précipitation est immédiate et l'oxalate a une couleur blanche. Cet oxalate de couleur blanche se retrouve aussi pour les synthèses à pH = 1. La couleur jaune de l'oxalate obtenu avec du Ce^{IV} à pH = 6 pourrait provenir de la co-précipitation d'impuretés.

3.2 Morphologie des poudres

L'analyse par DRX a été réalisée sur certaines poudres d'oxalates ainsi que sur les poudres d'oxydes de cérium. Sur les poudres oxalates étudiées sont observés, soit un oxalate de cérium de degré d'hydratation n=10 (toujours à pH = 1), soit des composés non répertoriés dans la base de référence JCPDS-ICDD (particulièrement à pH = 3, mais aussi à pH = 6).
Sur les poudres d'oxydes une phase unique est mise en évidence, composée d'oxyde de cérium yttriée de structure cubique faces centrées Fm3m. Plus la température de calcination est élevée, plus la largeur des pics est faible, ce qui traduit un accroissement de la taille des cristallites. Les tailles de cristallites calculées par la formule de Debye-Scherrer varient de ≈10 nm (6-11 nm) pour une température de calcination de 400°C ou 500°C et de ≈30 nm (26-32 nm) pour une température de 700°C.
Des micrographies des poudres obtenues sont données sur la Figure 1. Les grains de plus petites tailles, ne formant pas d'agglomérats entre eux, sont obtenus pour les synthèses à pH=6 (ou pH=3) lorsque le versement des cations dans l'acide est direct (essais E5, F1,…). Toutefois, il est nécessaire que les conditions soient bien maîtrisées pour obtenir une telle microstructure de poudre : une concentration trop importante en acide, ne permettant pas une bonne maîtrise du mélange ou de la température, conduit à des grains de tailles plus importantes et à la formation d'agglomérats (essais H et I).

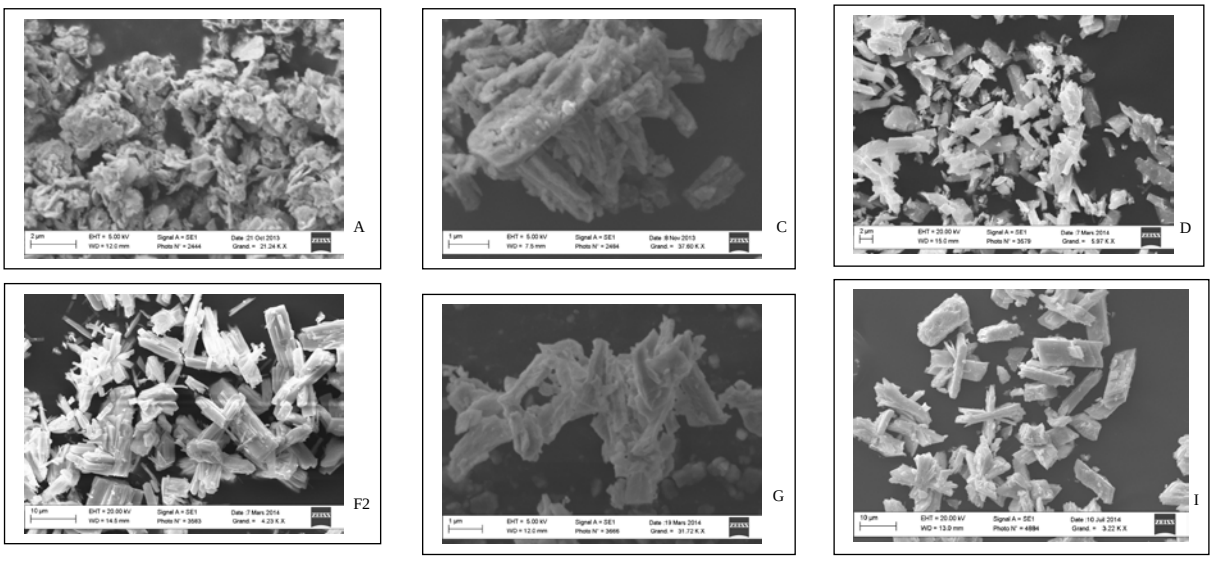

Figure 1 : Micrographies MEB des poudres d'oxydes obtenues dans les différentes synthèses

La comparaison de ces microstructures avec les densités obtenues, dans la Table 2, montre que les densités les plus élevées n'ont pu être obtenues que pour les poudres constituées de grains de taille inférieure à environ 2 µm.

Les poudres oxalates et oxydes sont isomorphes : la calcination n'induit pas de transformation morphologique de la poudre. Seules les poudres d'oxydes sont donc présentées. Les poudres sont constituées de grains parallélépipédiques non rectangles, dont la longueur maximale peut varier de moins de 1 µm à plus de 10 µm selon les synthèses. Ces grains semblent constitués parfois d'entités plus petites (sans que l'on puisse dire par l'observation MEB s'il s'agit de cristallites). Ces grains sont agrégés dans certains cas entre eux, formant des pétales autour d'une zone commune centrale. Ils peuvent également former de gros agglomérats.

La surface spécifique mesurée par BET est inférieure à 10 $g.m^{-2}$ pour les oxalates, tandis qu'elle est supérieure à 20 $g.m^{-2}$ pour les oxydes et peut monter jusqu'à 85 $g.m^{-2}$. Or si on considère que le rapport des masses spécifiques de poudres de formes inchangées varie comme $(\rho_Y{}^{2/3}.M_Y{}^{1/3})/(\rho_A{}^{2/3}.M_A{}^{1/3})$, où M représente la masse molaire et ρ la densité respectivement de l'oxalate A et l'oxyde Y, alors le rapport de la surface spécifique de l'oxalate sur celle de l'oxyde devrait valoir 1,66. La calcination conduit à la formation d'une porosité importante des grains de la poudre, sans changer leur morphologie. Cette augmentation de la porosité est interprétée comme la création d'une mésoporosité liée au départ des molécules de gaz (CO_2, CO) lors de la calcination (Hingant et al. 2009).

Une poudre oxyde provenant d'une synthèse à pH=1 a une surface spécifique (57 $m^2.g^{-1}$) inférieure à une poudre calcinée et élaborée dans les mêmes conditions mais à pH=3 (77 $m^2.g^{-1}$), ce qui s'explique bien par la taille de grains observée au microscope, plus élevée pour la poudre élaborée à faible pH (synthèses F). Une calcination à 700°C conduit à une surface spécifique beaucoup plus faible qu'à 400°C (respectivement 22 et 85 $m^2.g^{-1}$ pour l'essai C). Ceci peut être interprété par une mésoporosité qui se crée fortement lors du dégagement rapide des gaz entre 400°C et 500°C et qui se referme à des températures supérieures par l'accroissement de la taille des cristallites (début de frittage intragranulaire).

Table 2 : résultats des essais : taux de dopage x, rendement de la réaction, densité de l'oxyde, taille de grains des céramiques frittées et présence de pollution

Référence essai	x final (%)	Rende-ment (%)	Densité ($g.cm^{-3}$)	% densité théorique	Taille de grains (µm)	Impuretés dans les pastilles
A	14,0	70	<5,9			Si>Ca>>Al bâtonnets
C	14,8	69	6,2-6,5	90-95	1,7 ± 0,7	P
D	14,9	76%	6,1-6,4	89-93	0,8-1,8	non
E_1	15,0	76,4	6,4	93		
E_2	15,0	80,3	5,7			E_2 : Si>Ca>>Al
E_3	15,0	74,1	6,7 ?	97,5		Bâtonnets + Al_2O_3 grains
E_4	15,0	88,2	6,7 (ouv.)	?		
E_5	15,0	100,2	6,6	96	E_5 : 2 ± 1	E_5 : Al_2O_3 grains
E_6	14,9	56,6	5,9	86		
F	14,9	98,5 93,1	6,8 (ouv.) 6,3 (ouv.++)	? < 92		Non
G	15,1	96,1	6,77±0,02	98,6	coeur 1±0,4 surface 1,4±0,4	Interne Si>Ca>>Al Bâtonnets + grains dans & autour porosité
H	15,1	100 66 70	6,77±0,02 6,5 (ouv.++)	98,6	1,3 ± 0,4	P plaques
I	15,0	72-100	6,6	96		P, Si, Ca Dendrites autour porosité
J	15,0	82-101	6,3-6,6 (ouv.++)	92-96		Plaques P oui
K	14,7-15,3	98-106	6,7	97,5	1,8 ± 0,7	P ; Al_2O_3 grains
L	15,0	97-110	6,76 ± 0,02 6,75 ± 0,02 6,75 ± 0,01 6,76 ± 0,02	98,4 -99,2	0,6-0,75±0,25 0,9-1,0 ± 0,4 1 -1,3 ± 0,4 1,5 - 1,65 ± 0,4	Si, Ca, Al en cœur autour porosité

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 107 - 2015
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-81-7, Ed. SFGP, Paris, France

3.3 Pollutions

Les principales impuretés observées sur les pastilles après frittage sont notées dans la Table 2.
Sur la Figure 2, des micrographies illustrant les diverses pollutions les plus importantes rencontrées lors des essais.

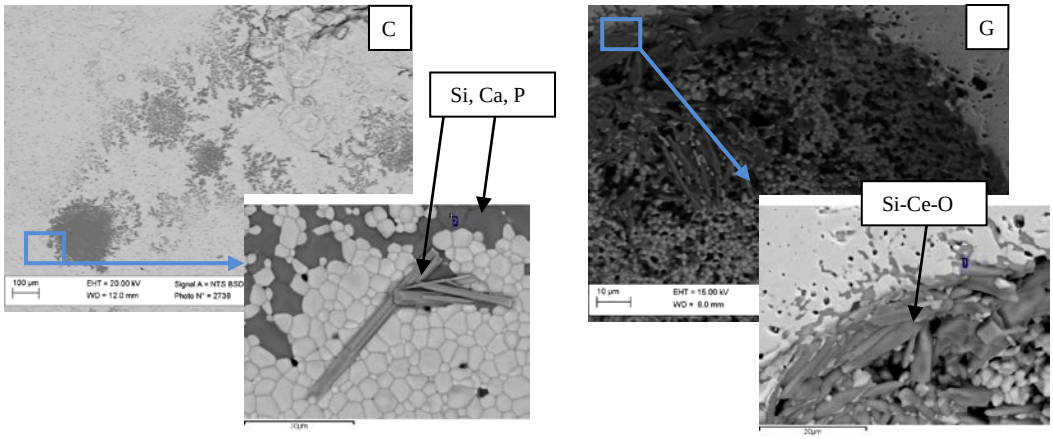

Figure 2 : Impuretés typiques observées sur les pastilles frittées, essais C et G.

Les premières pollutions ont été observées en surface sous forme de bâtonnets, parfois longs de plus de 50 µm et d'une largeur de 2 µm, ou de dendrites formées de grains, oxyde contenant de fortes quantités de silicium et calcium, mélangés à de l'yttrium, de l'aluminium et du cérium. Dans certains cas, la présence de phosphore, seul ou contenus dans ces objets (bâtonnets, dendrites) pouvait être observée. Il peut être présent en grandes quantités, généralement très localisées, ou complètement absent.
A partir de l'essai F, l'aluminium qui était peu observé jusqu'à présent devient une des impuretés principales, Si et Ca sont encore observés mais moins souvent ou en moins grandes quantités. Le mortier en porcelaine avait été remplacé par un mortier en agate puis en zircone ou en alumine pur. Le mortier pourrait donc être à l'origine des pollutions observées dans les premières synthèses (hors présence de P).
Aucune impureté n'a pu être détectée en MEB/EDS dans les poudres, mais l'observation de grains de petites tailles ne permet pas facilement l'identification des impuretés.
Pour l'essai G, la coupe polie a mis en évidence une porosité en cœur constituée de pores sphériques ou ellipsoïdes de tailles entre 10 et 100 µm, où des impuretés sont présentes sur les fonds et bords de ces porosités et quelques micromètres autour de façon dispersée (figure 2). Des grains riches soit en aluminium (et yttrium), soit en silicium (avec du cérium et un peu calcium) ont été observés. Dans une porosité, du SiO_2 est même observé au cœur de la porosité. La silice a réagi pendant le frittage avec la cérine sur les bords de la porosité pour former un composé oxyde mixte Ce/Si. Ce composé est également visible autour de la porosité.
Dans cette synthèse, les poudres ont été broyées dans un mortier en agate (SiO_2). Toutefois des présences de Si et Ca sont parfois encore visibles dans les synthèses suivantes, ainsi que P et Al, malgré : l'utilisation de mortier en zircone, un lavage systématique de la vaisselle (bécher, creusets de calcination, nacelle de frittage) à l'acide nitrique entre chaque essai, l'utilisation d'eau ultrapure et une chauffe du tube du four de frittage à vide à 1700°C (pour volatiliser d'éventuelles impuretés).
Cependant, pour la synthèse L, les seules impuretés observées (SiO_2, P) en surface ont pu être attribuées, par leur taille ou leur répartition, aux impuretés résiduelles situées sur les têtes de pressage (laissées après polissage pour améliorer leur état de surface). En revanche, quelques impuretés sont observées en coupe polie, toujours à proximité des porosités de forme sphérique/ellipsoïdales. Ces impuretés ont cristallisé soit sous forme de bâtonnets, soit de grains, contenant Si, Ca et Al (bâtonnets avec Y, grains avec Ce). La croissance des cristaux semble orientée et l'apparition d'une porosité particulière semble liée à ces pollutions.
Les premiers essais réalisés pour la synthèse L (qui comprend 30 essais) l'ont été avec un nitrate de cérium III ultrapur. Dans ce cas, l'oxalate obtenu est plus facile à broyer au mortier et de couleur blanche, ainsi que les pastilles d'oxyde après frittage. La deuxième partie de la synthèse a été réalisé avec du nitrate de cérium III de qualité inférieure. L'oxalate est toujours blanc, mais les pastilles après frittage sont de couleur orangée.

ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-81-7, Ed. SFGP, Paris, France

Il est donc probable que l'origine des impuretés soit multiple. Le lavage systématique de la vaisselle à l'acide, l'utilisation d'eau ultrapure et de mortiers résistants à l'abrasion de la poudre semblent nécessaires. Toutefois, il est le plus probable que l'origine des impuretés (au moins Si et Ca) soit la synthèse en phase liquide, lorsqu'elle est réalisée à pH=6, surtout lorsque du nitrate de cérium IV est utilisé. Dans ces conditions de synthèses, il est possible que, des impuretés provenant, soit des produits utilisés, soit de la vaisselle, co-précipitent avec l'oxyde mixte de cérium yttrium (ou soient entraînées par la précipitation). L'origine du phosphore pourrait être le nitrate d'yttrium, car l'yttrium est extrait de composés à base de phosphore (monazite).

3.3 Interprétations

Les résultats montrent que la maîtrise de la synthèse en voie liquide est d'une importance de premier ordre pour obtenir la microstructure souhaitée. L'obtention d'une poudre constituée d'agrégats de taille de l'ordre du micromètre est nécessaire pour obtenir une forte densité finale de la céramique. La fabrication de grandes quantités de poudre de cette qualité est limitée par la maîtrise des conditions de synthèse, température et ajustement du pH (exemple essais H, 3 essais, 3 rendements différents).

Pour obtenir des agrégats de petites tailles, leur germination doit être favorisée aux dépens de leur croissance, ce qui nécessite une mise en contact rapide des réactifs, mais également la maîtrise du pH. Le versement direct de la solution cationique favorise la sursaturation en cations dans l'acide et donc diminue la taille du germe critique nécessaire : la germination est plus rapide. En effet, dans la théorie classique de la germination, la taille du germe critique qui détermine la vitesse de germination est proportionnelle à $\sigma/k.T.\ln S$, où σ est la tension de surface, k la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et S la sursaturation définie comme la concentration en espèce dans la solution sur la concentration en espèce en solution à l'équilibre.

L'obtention d'une forte sursaturation n'est pas obtenue par l'augmentation de la quantité d'acide (écart R à la stœchiométrie) ou de sa concentration. En effet, la germination est généralement favorisée à basse température. Or, les quantités de réactifs à ajouter doivent être limitées et l'acide oxalique doit être suffisamment dilué (environ 0,2 M) pour éviter une élévation de température due à l'exothermicité de la réaction. En revanche, un pH élevé permet de déplacer la réaction de dissociation de $H_2C_2O_4$ (pK_{A1}=1,2, pK_{A2}=4,3) sans être limité par la formation d'un acide fort au fur et à mesure de la réaction (H^+NO3^-, déplacement vers la droite de la réaction 2). Typiquement à partir des pK_A de l'acide on calcule que si le pH vaut 1, le rapport $[C_2O_4^{2-}]/[H_2C_2O_4]$ est égal à $10^{-3,5}$, tandis qu'il vaut $10^{6,5}$ à pH=6.

La précipitation est beaucoup plus facile à partir d'un nitrate de cérium III pour former un oxalate de cérium III. On peut espérer que l'obtention en quantités importantes d'un oxalate de thorium IV à partir de nitrate de thorium IV sera également plus facile, en suivant les grandes lignes des conclusions dressées ici (mise en contact rapide des réactifs, maîtrise des conditions de réaction…). Cependant, la co-précipitation d'un oxalate mélange d'un composé IV (TH) et III (Y) demande un mécanisme de compensation de charges qui peut compliquer la réaction (présence de H_3O^+). Une synthèse à pH élevé pourrait être moins favorable pour la thorine que pour la cérine yttriée, car le déplacement de l'équilibre vers la dissociation de l'acide oxalique induit par l'augmentation du pH pourrait être contrebalancé par la nécessité d'avoir en solution une quantité suffisante d'ions H_3O^+ pour compenser les charges de l'oxalate. La valeur du pH choisi pour les essais, pH=6, a permis d'obtenir les rendements et densités souhaités, mais à cette valeur, la co-précipitation d'impuretés est probablement également induite.

La formation de phase liquide au moment du frittage, par ces impuretés entre elles (par exemple SiO_2-CaO) ou avec Y (Al,Si) ou Ce (Si), pourrait conduire à leur diffusion du cœur de la céramique vers les surfaces par capillarité (surfaces qui pourraient être aussi des bords de grandes porosités) et une cristallisation sous forme de dendrites, bâtonnets… L'orientation de la croissance des impuretés autour des grands pores, la présence d'une porosité particulière autour de ces objets montrent cependant que ces pollutions ont une réactivité particulière lors du frittage, qui n'est pas encore bien comprise.

4. Conclusion

Les essais conduits ont permis de déterminer les paramètres importants pour obtenir de la cérine yttriée avec une microstructure désirée : dense avec des grains fins. Les paramètres principaux à maîtriser sont la vitesse de mise en contact des réactifs, le pH et la température d'essai.

Ces considérations ont également une importance sur le volume des effluents qu'il faudra gérer par essai (importance pour un produit radioactif comme le thorium), qui dépendent du rendement de la réaction et de la concentration des réactifs. La concentration en acide ne peut être trop élevée pour éviter l'augmentation de température.
Les paramètres de calcination, pressage et frittage sont apparus comme moins importants. Une calcination réalisée à 500°C permet d'obtenir des cristallites nanométriques (≈ 10 nm) et une forte surface spécifique. La quantité de carbone résiduelle en fonction de la température de calcination n'est pas tranchée, mais pourrait avoir une importance sur le frittage ou la tenue au sodium (pour la thorine). La présence d'impuretés aux joints de grains est essentielle car elles peuvent constituer des points de fragilité importants vis-à-vis de la résistance au sodium. A ce titre, le choix qui a été fait d'un procédé, la co-précipitation oxalique, qui évite une opération de broyage énergétique, semble particulièrement pertinent, bien qu'il n'ait pas encore été possible de s'affranchir complètement de la présence d'impuretés.

5. Références

Brissonneau, L. (2012). "New considerations on the kinetics of mass transfer in sodium fast reactors: An attempt to consider irradiation effects and low temperature corrosion." Journal of Nuclear Materials **423**(1-3): 67-78.

Gabard, M. (2013). Elaboration et caractérisation d'électrolytes solides pour sondes électrochimiques à oxygène dans le sodium liquide Université de Grenoble.

Ganesan, R., S. Vivekanandhan, T. Gnanasekaran, G. Periaswami and R. S. Srinivasa (2004). "Novel approach for the bulk synthesis of nanocrystalline yttria doped thoria powders via polymeric precursor routes." Journal of Nuclear Materials **325**(2-3): 134-140.

Hingant, N., N. Clavier, N. Dacheux, N. Barre, S. Hubert, S. Obbade, F. Taborda and F. Abraham (2009). "Preparation, sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides." Journal of Nuclear Materials **385**(2): 400-406.

Van Herle, J., T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya (1998). "Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting." Ceramics International **24**(3): 229-241.

Microstructure of yttria doped Ceria as a function of oxalate co-precipitation synthesis conditions

Brissonneau Laurent[a], Mathieu Aurore[a], Tormos Brigitte[a],

[a]CEA, DEN, DTN/SMTA/LIPC Cadarache F-13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

Abstract

The monitoring of dissolved oxygen in sodium of sodium fast reactors (SFR) can be performed via potentiometric sensors whith yttria doped thoria electrolyte. With the aim to install such sensors in the ASTRID SFR prototype, studies on yttria doped ceria were first conducted in order to check the feasibility of the process with a non-radioactive simulant material. This material is also studied for the solid oxide fuel cells. The material must exhibit high density and a fine grain microstructure to be resistant to the corrosion by liquid sodium and to the thermal shocks. Thus, the oxalic coprecipitation route was chosen to avoid milling steps that could bring impurity incorporation.
Powder and sintered pellets were analyzed by BET, XRD and SEM. The results show that synthesis conditions are of first importance on the process yield, oxalate powder microstructure and eventually on the ceramic density and microstructure. In particular, pH and rate of product mixing are key parameters. The impurity content was limited by controlling the synthesis, calcination and sintering steps.
These results will help in defining more precisely the process to elaborate yttria doped thoria in order to obtain the desired microstructures.

Keywords : oxalic precipitation ; oxygen sensors ; SFR ; yttria doped ceria