

50376
1995
101

Jan 20103771 50376
1995
101

N° d'ordre : 1519

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Pierre BLOUET

(Ingénieur E.N.S.C.L.)

CERAMIQUES TRITIGENES DERIVEES DE ZIRCONATES DE LITHIUM : STABILITE - PROPRIETES - APTITUDE AU RELACHEMENT DES ESPECES TRITIEES

soutenue le 15 Mai 1995 devant la commission d'examen :

P. HAGENMULLER	Président
J.P. BOILOT	Rapporteur
B. FRIT	Rapporteur
M. BONCOEUR	Examineur
N. ROUX	Examineur
M. LECOMTE	Examineur
F. ABRAHAM	Examineur
J.C. BOIVIN	Examineur

*A Emilie, mon épouse
Raphaël, mon fils*

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le Professeur P. Hagenmuller de l'honneur qu'il me fait en ayant accepté de juger ce travail et de présider mon jury de thèse.

Les Professeurs J.P. Boilot de l'Ecole Polytechnique et B. Frit de l'Université de Limoges trouveront ici l'expression de ma plus sincère gratitude pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Une grande partie de mon travail expérimental s'est déroulée dans le Laboratoire de Cristallogénie et Physico-chimie du Solide de Lille sous la direction attentive des Professeurs F. Abraham et J.C. Boivin. Je souhaite leur manifester mes plus vifs remerciements pour m'avoir accueilli et soutenu pendant ces trois années de collaboration.

De nombreuses expériences ont également été réalisées au C.E de Saclay. Je remercie M Boncoeur de m'y avoir accueilli et de l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail. N. Roux et B Rasneur m'ont encadré efficacement et je les en remercie.

L'ensemble de ce travail n'aurait pu être effectué sans le patronage de Framatome et plus précisément de M Lecomte. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Je voudrais également remercier J Mouglin et C Michaud qui ont réalisé les expériences de relâchement du tritium dans les laboratoires de Saclay. Sans leur travail efficace cette thèse ne serait pas celle qu'elle est aujourd'hui.

Je remercie l'ensemble du personnel du CE2M de Saclay qui m'a apporté une aide technique et morale non négligeable. Je pense notamment à H Lathus, F Lefevre, C Robert et N Le Bars dont les conseils et les encouragements ont été précieux.

Tous les membres permanents du L.C.P.S. trouveront ici l'expression de ma plus grande sympathie. Merci à l'irremplaçable R.N. Vannier pour sa gentillesse et son extraordinaire sens pédagogique qui s'accompagne d'une patience admirable.

Je souhaite adresser mes remerciements à tous les étudiants du laboratoire de Lille. Je pense particulièrement à Murielle, Ariane, Nathalie, Olivier, Sophie, Françoise, Isabelle, Mohamed, Mostafa, Catherine Sylvie et à tous les D.E.A.

Enfin ce travail doit énormément à trois personnes ; je tiens à leur adresser mes remerciements les plus sincères. Mon épouse Emilie dont le soutien a été sans faille pendant ces trois années. Elle sait combien je lui suis reconnaissant. Christine Vernochet, dont l'aide efficace et la gentillesse extraordinaire m'ont accompagné pendant les derniers mois de cette thèse. Et enfin Nicolas Clerc dont la constance et la disponibilité ne sont pas étrangères à l'aboutissement de ce travail.

INTRODUCTION	1
LA FUSION NUCLEAIRE - INTRODUCTION	4
CHAPITRE I : SUBSTITUTIONS CATIONIQUES DANS Li_2ZrO_3.	12
I INTRODUCTION	12
II DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE Li_2ZrO_3	15
III CHOIX DES CATIONS	17
IV SYNTHÈSE DE BARREAUX CERAMIQUES DE ZIRCONATE DE LITHIUM	18
1)-Le diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$	18
2)-Synthèse	21
V SYNTHÈSE D'UNE CERAMIQUE SUBSTITUEE	23
1)-Synthèse par voie solide	23
<i>a)-Synthèse sous forme de poudre</i>	23
<i>b)-Synthèse de barreaux céramiques</i>	23
2)-Synthèse par imprégnation	24
VI SUBSTITUTIONS CATIONIQUES PAR Cu^{2+}	27
1)-Produits de départ - Caractérisation	27
2)-Etude du pseudo-binaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{CuO}$:	
$\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$	27
<i>a)- Délimitation du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3</i>	27
<i>b)- Phases présentes au-delà de la limite de solution solide de</i> <i>type Li_2ZrO_3</i>	33
3)-Etude de la ligne $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Cu}_x\text{ZrO}_3$	36
4)-Etude de la ligne $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$	40
5)-Etude des lignes $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ et $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{(1+x)}\text{Cu}_x\text{O}_{3+2x}$	42

6)- <u>Conclusion sur les substitutions par le cuivre</u>	42
VII <u>SUBSTITUTIONS PAR LE NICKEL</u>	44
1)- <u>Produit de départ- Caractérisation</u>	44
2)- <u>Etude du pseudo binaire Li_2ZrO_3 - NiO :</u>	
<u>$\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$</u>	45
a)- <i>Délimitation du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3</i>	45
b)- <i>Conclusion</i>	50
3)- <u>Etude de la ligne $\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrNi}_x\text{O}_3$</u>	50
4)- <u>Ligne $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$</u>	53
5)- <u>Ligne $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$</u>	54
6)- <u>Ligne $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{(1+x)}\text{Ni}_x\text{O}_{3+2x}$</u>	54
7)- <u>Conclusion sur l'obtention d'un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 par substitution par le nickel</u>	55
VIII <u>SUBSTITUTIONS PAR LE MAGNESIUM</u>	56
1)- <u>Produits de départ - Caractérisation</u>	56
2)- <u>Etude du pseudo binaire Li_2ZrO_3 - MgO</u>	56
3)- <u>Etude des autres lignes du ternaire $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-MgO}$</u>	58
4)- <u>Conclusion sur les substitutions par le magnésium</u>	58
IX <u>SUBSTITUTIONS PAR UN CATION TETRAVALENT : L'ETAIN</u>	59
1)- <u>Synthèses</u>	59
2)- <u>Ligne : $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$</u>	59
3)- <u>Autres lignes du ternaire</u>	62
4)- <u>Conclusion</u>	62
X <u>CONCLUSION SUR L'OBTENTION DE DOMAINES DE SOLUTIONS SOLIDES</u>	62
<u>CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DE $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$</u>	66
I <u>INTRODUCTION</u>	66

II GENERALITES SUR LES STRUCTURES DES COMPOSES DE TYPE	
<u>Li₂MXO₄</u>	66
III OBTENTION D'UNE NOUVELLE VARIETE POLYMORPHIQUE DE	
<u>Li₂CuZrO₄</u>	71
1)- Conditions d'obtention :	71
2)- Etude de la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$	73
3)- Conclusion	79
IV ANALYSE STRUCTURALE DES DEUX VARIETES	79
1)- Synthèse de monocristaux	79
<i>a)- Différentes techniques utilisées</i>	79
<i>b)- Obtention des monocristaux</i>	80
2)- Etude structurale de <u>Li₂CuZrO₄ β</u>	80
<i>a)- Détermination de la maille</i>	80
<i>b)- Résolution structurale</i>	81
<i>c)- Description de la structure</i>	83
3)- Etude structurale de <u>Li₂CuZrO₄ γ par la méthode de Rietveld</u>	87
<i>a)- Analyse comparée des spectres des deux phases :</i>	87
<i>b)- Hypothèse structurale</i>	87
<i>c)- Choix du groupe d'espace.</i>	89
<i>d)- Introduction à la méthode de Rietveld</i>	89
<i>e)- Principe de l'affinement du profil</i>	89
<i>f)- Affinement de la structure de <u>Li₂CuZrO₄ γ</u></i>	91
1)- Enregistrement du spectre :	91
2)- Affinement du profil :	92
3)- Test du modèle structural.....	92
V CONCLUSION	96

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS	99
I INTRODUCTION	99
II INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA FRITTABILITE DES ECHANTILLONS	102
a)- Cas des substitutions par le cuivre	104
b)- Cas des substitutions par le magnésium	110
c)- Cas des substitutions par le nickel	112
d)- Cas des substitutions par Sn⁴⁺	113
e)- Conclusion	114
III) MODULE D'YOUNG - CELERITE DES ULTRASONS	117
1)- Rappels théoriques	117
2)- Résultats expérimentaux	121
a)- <i>Principes de la mesure</i>	121
b)- <i>Relation entre la porosité des céramiques et la célérité du son</i>	121
- Comportement général	121
- Comportement en fonction du cation substituant	123
c)- <i>Détermination du module d'Young</i>	126
IV) MESURES DE RESISTANCES MECANIQUES	129
1)- Méthode de mesure	129
2)- Choix du mode d'usinage des éprouvettes	130
3)- Principe de la mesure	134
4)- Résultats concernant le zirconate de lithium	134
5)- Substitutions par Ni²⁺	135
a)- <i>Ligne 1 : $Li_{2(1-1/3x)}Zr_{(1-1/3x)}Ni_xO_3$</i>	135
b) <i>ligne 2 : $Li_{2(1-x)}ZrM_xO_3$</i>	136
6)- Résultats concernant le zirconate dopé au magnésium	137
7)- Substitutions par Cu²⁺	138

a)-Ligne 1 : $Li_{2(1-1/3x)}Zr_{(1-1/3x)}Cu_xO_3$	138
b) Ligne $Li_{2(1-x)}ZrCu_xO_3$	140
8)- Substitutions par Sn^{4+} : $Li_2Zr_{(1-x)}Sn_xO_3$	140
9)- Conclusion	141
V) COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE	141
1)- Principe de la mesure	142
2)- Courbe de première montée en température	142
3)- Résultats et conclusion	145
VI) CONDUCTIVITE IONIQUE	145
1)- Introduction	145
2)- Mesure de la conductivité des échantillons	146
a)-Principe de la mesure	146
b)-Préparation des échantillons pour la mesure	149
c)-Mesures	149
3)- Résultats	150
a)-Exploitation des résultats	150
b)-Conductivité du zirconate de lithium substitué par Ni^{2+}	152
c)-Conductivité des composés substitués par Sn^{4+}	153
d)-Conductivité des échantillons substitués par Cu^{2+}	153
4)- Discussion des résultats	154
VII) CONCLUSION	155

<u>CHAPITRE IV : ETUDE DU RELACHEMENT DU TRITIUM PAR DES CERAMIQUES A BASE DE ZIRCONATE DE LITHIUM</u>	157
I INTRODUCTION	157
II DESCRIPTION DU PHENOMENE D'EXTRACTION	158

III EXPERIENCE HORS-PILE DE RELACHEMENT DU TRITIUM	159
1)- Choix des matériaux	159
2)- Préparation des échantillons pour irradiation	162
3)- Appareillage et déroulement d'une expérience de relâchement.	164
<i>a)-appareillage</i>	164
<i>b)-Les rampes en température</i>	165
<i>C)-Les extractions isothermes</i>	169
IV RESULTATS	160
1)- Influence du gaz vecteur	170
2)- Influence de la microstructure de l'échantillon	173
3)- Influence des substitutions par le nickel	176
4)- Influence des substitutions par le cuivre	176
<i>a)-Echantillon Cu5P</i>	176
<i>b)-Echantillon Cu10P</i>	178
<i>c)-Interprétation</i>	179
V CONCLUSION	183

INTRODUCTION

L'augmentation constante des besoins en énergie électrique des sociétés industrialisées, la diminution progressive des réserves mondiales en combustibles fossiles ainsi que les incertitudes politiques pesant périodiquement sur la pérennité des approvisionnements ont conduit de nombreux pays, au cours des dernières décennies, à revoir fondamentalement leur stratégie en matière de production d'électricité.

Jusqu'au début des années 70, l'essentiel de cette production était, en France, assurée au moyen de centrales thermiques à combustible fossile. La crise pétrolière de 1974 a entraîné une accélération très importante du programme de construction des centrales nucléaires de type PWR basées sur la fission de l'uranium 235. Si ce développement a permis d'accéder à une indépendance énergétique dans ce domaine, il reste que les réserves en uranium 235 ne sont pas inépuisables. En outre, les réacteurs de fission génèrent des quantités importantes de déchets radioactifs liquides ou solides qu'il faut traiter, concentrer puis stocker. Compte tenu de la présence d'éléments de très longue période tels que Pu²⁴¹, Np²³⁷, I¹²⁹, (la période de ce dernier atteint 15 700 000 ans!) et des quantités considérables générées dans le monde annuellement, des problèmes cruciaux se posent à moyen, long et très long terme. Il est en effet indispensable de disposer de sites de stockage offrant toutes garanties, notamment des structures géologiques de très grande stabilité et ce problème est loin d'être entièrement résolu.

La fusion thermonucléaire présente par contre de gros avantages. Les réserves en combustible sont immenses et la production énergétique de la réaction de fusion est considérable. En outre, elle ne génère pratiquement aucun déchets. Malheureusement, la maîtrise des réactions de fusion est extrêmement complexe. Elle nécessite, en premier lieu, de vaincre la répulsion très importante des noyaux. Ceci ne peut se faire qu'en générant un plasma de très forte densité à une température d'environ 200 millions de degrés. Compte tenu de l'importance des enjeux et de l'ampleur des difficultés, les travaux relevant du domaine de la fusion thermonucléaire sont réalisés dans le cadre de grands programmes internationaux. Les

différents partenaires s'accordent sur le fait que la réaction la plus facile à réaliser est la fusion de deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium et le tritium. Ce dernier sera généré in situ dans le réacteur par action des neutrons issus de la réaction de fusion sur du lithium appartenant au matériau de couverture du réacteur. De par cette fonction, la couverture est qualifiée de couverture tritigène.

Le choix du type de matériau de couverture revêt une importance considérable. Parmi les différentes solutions envisageables, une attention particulière est portée aux matériaux céramiques lithiés (oxyde, aluminates, silicates, zirconates de lithium...).

Parmi les exigences requises pour le matériau tritigène, deux points sont essentiels à considérer : l'aptitude au relâchement du tritium généré au sein de la céramique, et le devenir structural du matériau dont la concentration en lithium sera amenée à décroître progressivement, au fur et à mesure que ce dernier sera transformé en tritium et extrait.

Parmi les différents matériaux pressentis, le zirconate de lithium Li_2ZrO_3 possède des atouts incontestables, notamment sur le plan de la capacité de relâchement du tritium. Cependant Li_2ZrO_3 est un composé défini. Dans ces conditions, la consommation de lithium lors de l'irradiation par les neutrons entraîne nécessairement des modifications structurales importantes susceptibles de fragiliser la céramique constituant la couverture. Le matériau devient en effet inhomogène.

Le but de ce travail a été d'étudier la possibilité, grâce à des substitutions cationiques sélectionnées sur la base de considérations d'ordre cristallographique, de stabiliser des domaines de solutions solides dérivées des zirconates dans lesquels la consommation de lithium pourrait se faire, au moins dans certaines limites, sans remise en cause de la structure cristalline initiale.

Pour cela, plusieurs diagrammes ternaires $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{M}_x\text{O}_y$ avec $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Sn}$, ont été étudiés et la description des résultats obtenus fait l'objet du premier chapitre.

Outre la stabilité structurale, les propriétés thermomécaniques intrinsèques se devaient d'être préservées. Le contrôle de leur évolution avec les substituants les plus prometteurs fait l'objet du troisième chapitre. Cette étude est complétée par la mesure des propriétés électriques dont l'incidence sur le relâchement peut être significative, soit directement par un accroissement de la mobilité intrinsèque des espèces ioniques, soit indirectement, par une amélioration de l'efficacité des sites de désorption de surface comme cela se manifeste avec de nombreux catalyseurs conducteurs ioniques. Ces caractérisations sont associées pour la phase $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ à une étude de la structure des formes haute et basse température par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre. (chapitre II)

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux expériences d'irradiation et de relâchement du tritium ainsi qu'à la discussion des raisons de l'évolution favorable constatée, particulièrement pour les phases substituées par l'oxyde CuO .

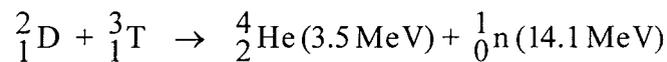
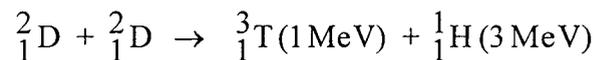
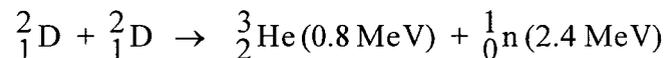
LA FUSION NUCLEAIRE-INTRODUCTION

1)-INTERET DE LA FUSION

La fusion nucléaire est le processus générateur d'énergie s'opérant en permanence dans les étoiles. Au coeur du soleil, à la température de 10 à 15 millions de degrés, les noyaux d'hydrogène fusionnent pour donner de l'hélium et de l'énergie dont nous profitons sur terre.

On envisage actuellement de remplacer les réacteurs de fission, générateurs de déchets radioactifs de longue durée de vie et dangereux dans certaines conditions d'utilisation, par des réacteurs de fusion qui reproduiraient les mécanismes de production d'énergie des étoiles.

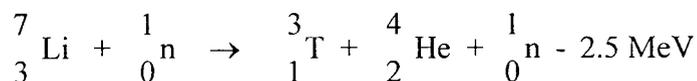
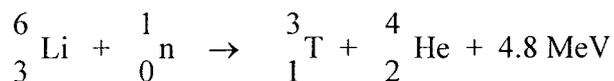
Plusieurs réactions ont été envisagées :



La plus accessible et la plus rentable énergiquement est celle qui réunit le deutérium et le tritium.

La maîtrise d'une telle réaction permettrait d'accéder à une source d'énergie quasiment inépuisable.

Le deutérium abonde en effet à l'état naturel et les techniques utilisées pour l'extraire de l'eau sont aujourd'hui parfaitement connues. Quant au tritium, on envisage de le produire in situ dans le réacteur par bombardement de lithium par les neutrons issus de la réaction de fusion :



Le lithium qui est le plus léger des métaux, se trouve en quantité importante dans la croûte terrestre. Il a ainsi été calculé que ses ressources permettent la production de l'énergie mondiale pendant au moins mille ans.

De plus, l'énergie de fusion est parfaitement sûre. Tout dysfonctionnement du réacteur arrêterait rapidement (1 à 2 s) le processus, au contraire de ce qui se passe pour la fission où les réactions en chaîne font planer un doute permanent d'emballlement.

Pour mémoire, notons en outre que les rendements énergétiques des réactions de fusion, sont si élevés que 10 grammes de deutérium, extraits de 500 litres d'eau, et 15 grammes de tritium, générés à partir de 30 grammes de lithium, permettraient de satisfaire le besoin énergétique moyen d'un citoyen d'un pays industrialisé pendant toute son existence.

Cependant, la mise en oeuvre des réactions de fusion est techniquement très délicate et les recherches qui ont débuté après guerre, ne devraient aboutir à la construction d'un véritable réacteur électrogène que dans les années 2020.

2- Confinement et réalisation d'un plasma

Pour qu'il y ait réaction de fusion, les noyaux mis en jeu doivent posséder suffisamment d'énergie pour vaincre les forces de répulsion coulombienne qui à l'état gazeux les éloignent les uns des autres. La probabilité de fusion des noyaux de tritium et de deutérium devient élevée lorsqu'ils possèdent des énergies cinétiques supérieures à 5 keV. Pour cela, il est nécessaire de porter le gaz D-T à des températures qui avoisinent les 100 millions de degrés (à de telles températures, les atomes se trouvent à l'état de plasma ; le noyau et leurs électrons sont indépendants).

La réaction de fusion étant génératrice d'énergie, il est possible, dans certaines conditions, qu'elle devienne auto entretenue (on dit alors qu'il y a ignition). Pour cela la puissance fournie au plasma doit être supérieure à la perte d'énergie par refroidissement. Le facteur τ exprime le temps que met le plasma à refroidir après découplage de la source de chauffage. On montre alors que l'ignition est possible quand le produit $n \tau T$, où n est la

densité en particule, T la température et τ le temps de confinement, est supérieur à $6.10^{28} \text{ }^\circ \text{ s m}^{-3}$. Ce produit est appelé critère de Lawson. Afin de réaliser l'ensemble de ces conditions, le plasma doit être isolé de la surface de tout matériau afin d'éviter qu'il ne se refroidisse ou n'arrache des atomes de matière qui le refroidiraient encore d'avantage. Pour cela, l'une des techniques envisagées consiste à le confiner dans un champ magnétique. Ce système, appelé tokamak est représenté sur la figure (1).

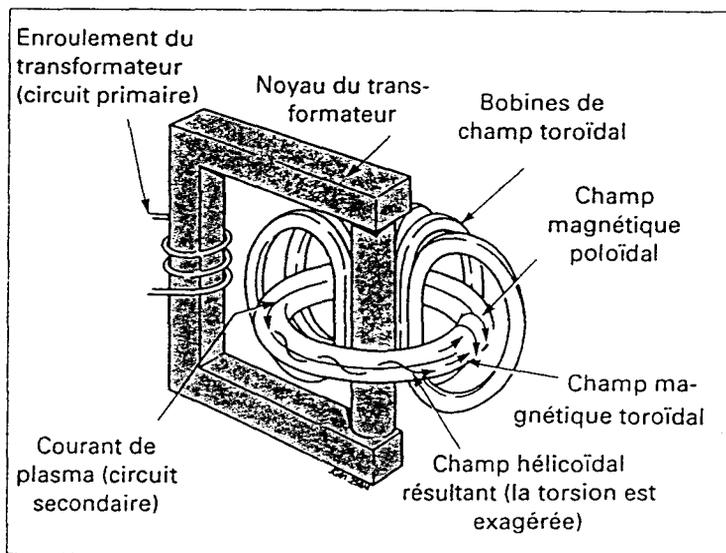


figure 1 : description d'un tokamak

Les composantes essentielles du champ magnétique de cette configuration sont :

- le champ toroïdal produit par des bobines qui entourent l'enceinte à vide
- le champ poloïdal, créé par un courant, induit par un transformateur, qui circule dans le plasma.

Le courant qui circule dans le plasma permet, par effet joule, d'atteindre des températures de l'ordre de 50 millions de degrés. A cette température, sa résistance devient si faible que des méthodes auxiliaires de chauffage sont nécessaires pour atteindre les températures voulues :

- chauffage par injection de faisceau d'atomes possédant une grande énergie cinétique.

Les ions abandonnent leur énergie cinétique au plasma par collision.

- chauffage par ondes radiofréquences.

3- Partie fertile du réacteur

Les neutrons produits par la réaction de fusion possèdent une énergie cinétique assez importante pour s'échapper du plasma. Ils sont alors récupérés dans la "couverture" qui entoure la chambre à vide. Ils y cèdent une partie de leur énergie sous forme de chaleur, sont multipliés et réagissent avec le lithium contenu dans la partie fertile de cette couverture. Le tritium ainsi formé est alors récupéré puis retraité, avant d'être injecté dans le coeur du réacteur pour alimenter la réaction de fusion (figure 2).

La fonction tritigène est assurée par un matériau contenant du lithium qui doit avoir :

- une teneur en lithium suffisante
- une bonne compatibilité avec les matériaux de structure
- permettre le relâchement aisé du tritium
- ne pas former de produits d'activation à période longue
- être thermomécaniquement stable aux températures de fonctionnement
- posséder une bonne conductivité thermique pour évacuer l'énergie thermique produite.

Réacteur de fusion schématisé

PLASMA

Dans le plasma, 80 % de l'énergie résultant des réactions D-T consistent en NEUTRONS de haute énergie qui s'échappent à travers le champ magnétique et sont ensuite captés par la couverture fertile contenant du LITHIUM qui entoure la chambre à vide.

Le plasma contenu dans le coeur du réacteur est auto-chauffé par les particules α , qui représentent les 20 % restants de l'énergie produite.

COUVERTURE FERTILE

Dans ce "manteau", les NEUTRONS

- réagissent avec le LITHIUM pour former du TRITIUM et de l'HELIUM et
- convertissent leur énergie cinétique en chaleur sous l'effet du ralentissement.

Structure blindée

ECHANGEUR DE CHALEUR

La chaleur est extraite pour produire de la vapeur destinée à alimenter des turbines électrogènes classiques.

Aimants supraconducteurs

Combustible deutérium

Le TRITIUM est injecté dans la chambre à vide pour alimenter le plasma

Le TRITIUM et l'HELIUM produits dans la couverture sont séparés par cryodistillation.

L'HELIUM est évacué en tant que résidu

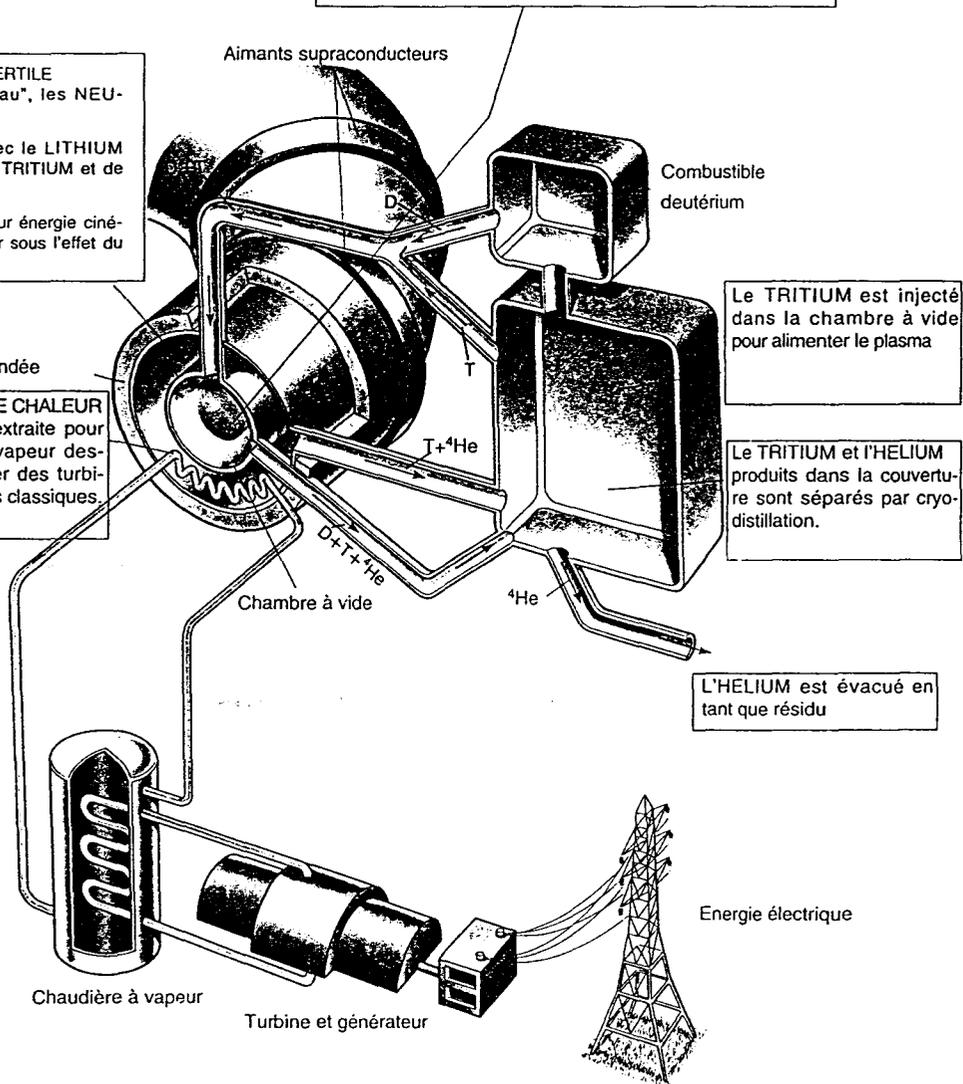


Figure 2 schéma d'un réacteur de fusion

Différents matériaux sont donc envisagés :

- le lithium liquide et l'alliage lithium-plomb $\text{Li}_{17}\text{-Pb}_{83}$
- les céramiques lithiées.

Les deux premiers, qui sont liquides aux températures de fonctionnement, sont très réactifs et posent des problèmes majeurs de sécurité.

Parmi les céramiques lithiées, cinq sont particulièrement étudiées :

- l'oxyde de lithium Li_2O . Sa densité en lithium en fait l'un des meilleurs candidats (beaucoup étudié au Japon notamment). Néanmoins, il est très sensible à l'humidité. En présence d'eau, il forme l'hydroxyde de lithium qui est très corrosif et altère fortement ses caractéristiques de résistance mécanique.

- l'aluminate de lithium LiAlO_2 , qui possède de bonnes propriétés mais dont le relâchement du tritium à lieu à une température plus élevée que les autres candidats.

- l'orthosilicate de lithium Li_4SiO_4 . Il possède de bonnes propriétés, notamment un densité en lithium élevée et un bon relâchement du tritium. De la même façon que pour l'oxyde de lithium, il est très sensible à l'humidité.

- le zirconate de lithium Li_2ZrO_3 . C'est l'un des meilleurs candidats. Sa capacité au relâchement est bonne et ses caractéristiques mécaniques avant extraction acceptables.

- le titanate de lithium Li_2TiO_3 . Ses bonnes capacités au relâchement du tritium ont été mises en évidence récemment. Il présente cependant des caractéristiques de stabilité thermomécanique très moyenne

4- Réalisations passées et futures

Les recherches sur la fusion nécessitent des moyens humains et financiers très importants. Aussi des groupements internationaux se sont formés afin de mener à bien la réalisation d'un réacteur de fusion électrogène dans le meilleur délai.

a) Le JET : Join European Torus

C'est la première collaboration internationale sur un projet de construction d'un Tokamak. Il a pris jour en Europe en 1978 et est aujourd'hui le plus gros réacteur de fusion jamais construit. Cette énorme entreprise a été financièrement prise en charge par les membres de la Communauté européenne : 80 % Euratom - 20 % UKAEA (équivalent britannique de CEA).

Son objectif était d'étudier la physique des plasmas au fur et à mesure que les conditions se rapprochent de la fusion, de déterminer les interactions paroi-plasma, d'obtenir la température de plasma la plus importante.

En 1992, avec des plasmas de deutérium, JET a atteint des conditions équivalentes au bilan énergétique nul. Le critère de Lawson obtenu dans ces conditions n'est que de six fois inférieur à celui nécessaire à l'ignition d'un plasma D.T. La taille du réacteur ne permet pas d'envisager des performances supérieures.

b) ITER

A l'origine, l'Europe sur la lancée de JET avait conçu un projet de plus grande envergure : NET (Next European Torus) qui devait tester l'ensemble de la technologie de fusion en condition réelle de fusion et d'ignition. Pour des raisons financières, ce projet est devenu international. Les pays qui y participent sont : l'Europe, le Japon, la Russie, les Etats-Unis. Le projet initial est ainsi devenu : ITER. (International Thermonuclear Experimental

Reactor) La décision définitive de construction sera prise en 1998. Le réacteur devrait être opérationnel en 2005.

Prévu au départ sans couverture tritigène, on s'oriente actuellement vers le choix d'une couverture "alimentaire" en tritium. Le refroidissement du réacteur sera assuré à l'eau et la température de fonctionnement du matériau tritigène sera de l'ordre de 300°C. Il est donc nécessaire de décider dans un proche avenir, lequel des matériaux envisagé sera réellement utilisé. Compte tenu de la température relativement basse à laquelle sera maintenue la couverture, le choix d'un matériau présentant de bonnes caractéristiques de relâchement est indispensable. Ceci explique l'intérêt marqué pour le zirconate de lithium.

De 2005 à 2011, ITER étudiera dans l'ordre la fusion HD, DD et TD. Ce n'est qu'en 2011 que commenceront les tests des différents concepts de couverture tritigène devant être utilisée dans le réacteur DEMO.

4- DEMO

Ce réacteur est l'étape qui précède le réacteur électrogène commercial. Actuellement deux principales configurations de couverture solide sont à l'étude en Europe :

- BIT (Breeder Inside Tube) dans lequel le refroidissement du matériau tritigène sera assuré par un fluide caloporteur circulant à l'extérieur des gaines contenant le matériau céramique

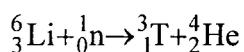
- BOT (Breeder Outside Tube). A l'inverse du précédent, le fluide caloporteur circulera dans des tubes situés à l'intérieur du matériau tritigène.

Les températures de fonctionnement, induites par un refroidissement à l'hélium seront respectivement de 300-900°C et 420-600°C pour le concept BOT et BIT. En conséquence dans ce type de réacteur la température de la couverture tritigène est assez élevée pour pouvoir envisager n'importe laquelle des céramiques candidates en ce qui concerne le relâchement du tritium.

CHAPITRE I : SUBSTITUTIONS CATIONIQUES DANS Li_2ZrO_3 .

I INTRODUCTION

Comme nous l'avons présenté dans la description du principe de fonctionnement d'un réacteur de fusion, l'irradiation de la couverture céramique tritigène par les neutrons, conduit à produire du tritium selon la réaction nucléaire :



Au cours du fonctionnement, il y a consommation de lithium (appelé dans la terminologie anglo-saxonne "burn-up"), et le matériau de couverture s'appauvrit de façon continue. Au-delà d'un certain taux de transformation du lithium, la structure du matériau subit des modifications irréversibles importantes entraînant une forte détérioration de ses caractéristiques, notamment mécaniques. Un point important des études de faisabilité consiste donc à évaluer la durée de vie des céramiques tritigènes en conditions réelles. Celles-ci sont difficiles et coûteuses à réaliser car elles impliquent de disposer d'une source de neutrons rapides. Pour contourner cette difficulté, B. Rasneur¹ développe, au centre d'études nucléaires de Saclay, une voie consistant à effectuer une extraction du lithium par pompage thermoactivé à l'aide d'une poudre finement divisée d'alumine, de zircon ou de silice. Des études par extraction électrochimiques sont également en cours. Toutes impliquent l'existence d'une certaine mobilité ionique dans les matériaux, et notamment dans le zirconate de lithium qui constitue l'un des meilleurs candidats pour l'application finale.

¹B. Rasneur
CE2M LECMA
Note technique
NT 94/014 BR/FL

Cependant, si Li_2ZrO_3 présente des qualités intrinsèques, il manifeste également plusieurs limitations. La première résulte du fait que Li_2ZrO_3 est un composé défini au sein du système binaire $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$. Il n'a donc aucune facilité à accommoder les variations locales de stoechiométrie en lithium. De plus, Li_2ZrO_3 qui possède une structure dérivée du type NaCl se caractérise par une occupation totale des sites octaédriques de la structure. Ce point est un facteur a priori défavorable pour la mobilité du lithium, paramètre qui, s'il ne régit pas à lui seul les facultés d'extraction, ne peut être tenu pour négligeable.

Il nous est alors apparu souhaitable d'étudier de nouveaux matériaux proches en composition et en structure de Li_2ZrO_3 pour garder le bénéfice des propriétés de cette phase, mais susceptibles d'exister dans un large domaine de composition afin de permettre la variation du taux de lithium sans affecter la stabilité structurale. De tels domaines de solution solide laissent espérer en outre l'existence d'une mobilité ionique accrue.

Pour cela, nous avons sélectionné différents "oxydes dopants" et étudié au voisinage de Li_2ZrO_3 , les diagrammes ternaires $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-MO}_x$ correspondants. ($x = 1$ ou 2)

Les oxydes métalliques ont généralement une structure constituée d'un empilement compact de couches d'anions O^{2-} au sein desquelles viennent s'insérer, dans les lacunes octaédriques ou tétraédriques, les cations.

Sur cette base et comme l'explique la figure (1), différentes lignes particulières ont été étudiées. Elles correspondent chacune à un mécanisme probable de substitution.

- oxydes de type MO

- Ligne 1 (nombre de cations constant): $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{M}_x\text{O}_3$

Cette substitution correspond au mécanisme : $\frac{2}{3}x\text{Li}^+ + \frac{1}{3}x\text{Zr}^{4+} \rightarrow x\text{M}^{2+}$

- Ligne 2 (lacunes dans le réseau cationique): $[\text{Li}_{2(1-x)}\text{M}_x\text{□}_x]\text{ZrO}_3$

Cette substitution correspond au mécanisme : $2x\text{Li}^+ \rightarrow x\text{M}^{2+} + x\text{□}$ et semble a priori la plus favorable à l'augmentation de la mobilité cationique

- Ligne 3 (cations interstitiels) : $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$

Cette substitution correspond au mécanisme : $x\text{Zr}^{4+} \rightarrow x\text{M}^{2+} + 2x\text{Li}^+$

- oxydes de type MO_2 :

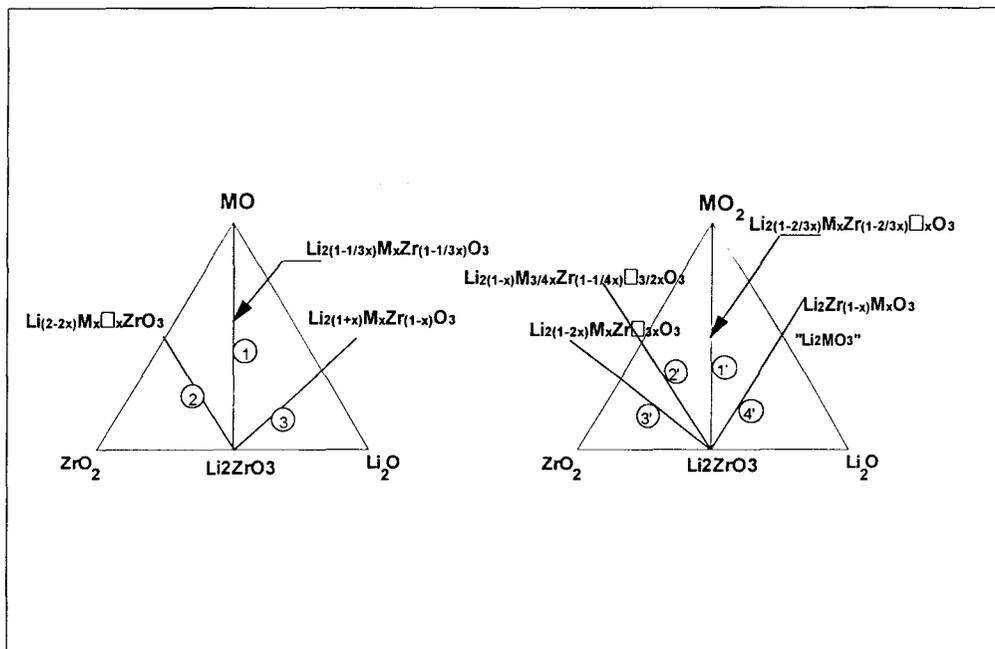
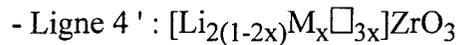
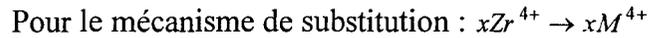
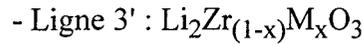
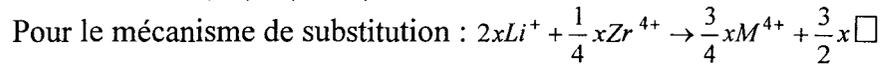
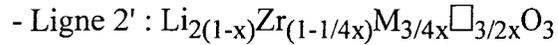
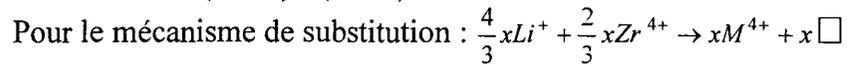
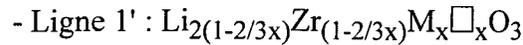


Figure 1 : Représentation comparée des diagrammes ternaires étudiés suivant la valence du cation employé.

II DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE Li_2ZrO_3

La résolution structurale de Li_2ZrO_3 monoclinique a été effectuée initialement par Dittricht, G. et Hoppe, R.² par diffraction des rayons X sur monocristal et plus récemment par Hodeau, J.L. et Coll.³ par diffraction neutronique sur poudre et affinement de la structure par la méthode de Rietveld.⁴ Cette seconde étude a permis de localiser avec précision les atomes de lithium dans le réseau cristallin et de prouver le caractère centrosymétrique de la structure.

Le zirconate de lithium cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Les principales données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau (1) :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	référence	
5.4266 (5)	9.0310 (8)	5.4227 (7)	112.720 (8)	Fiche JCPDS 330843	
5.427	9.025	5.427	112.75	(2)	
5.4218(2)	9.0216 (4)	5.4187 (2)	112.709 (2)	(3)	

Atome	Position	x	y	z	B (Å ²)
Zr	4e	0	0.0916(5)	1/4	0.16(5)
O(1)	4d	1/4	1/4	1/2	0.40(5)
O(2)	8f	0.2721(4)	0.5754(3)	0.4863(4)	0.31(4)
Li(1)	4e	0	0.423(2)	1/4	1.4(3)
Li(2)	4e	0	0.742(2)	1/4	1.1(3)

Tableau 1 : Paramètres de maille et positions atomiques dans Li_2ZrO_3

L'arrangement des atomes d'oxygène est de type compact ABC déformé, dans lequel tous les sites octaédriques sont occupés de manière ordonnée par les cations Li^+ et Zr^{4+} .

²Dittricht, G. et Hoppe, R
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 371 306/371 (1969)

³Hodeau, J.L. Marezio, M. Santoro, A. et Roth, R.S.
J. Solid State Chem. 45, 170/9 (1982)

⁴Rietveld H.M.
J. Appl. Crystallogr. 2, 65 (1969)

L'arrangement des atomes d'oxygène est de type compact ABC déformé, dans lequel tous les sites octaédriques sont occupés de manière ordonnée par les cations Li^+ et Zr^{4+} .

Toutes les couches parallèles aux plans (0 0 1) ont la même distribution. Elles sont composées d'ions Li^+ et Zr^{4+} en environnement octaédrique dans le rapport 2:1. La représentation de cette structure est donnée sur la figure (2). Les distances moyennes Zr-O et Li-O sont de 2.096 et 2.212 Å respectivement.

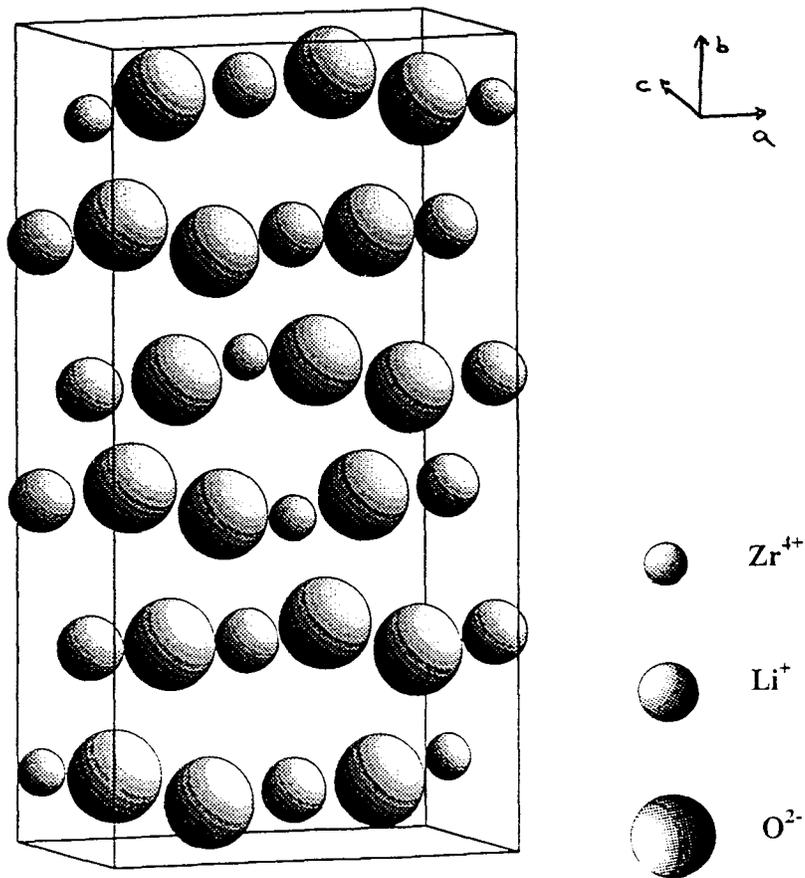


Figure 2 : Structure de Li_7ZrO_3 . (3)

III CHOIX DES CATIONS

Deux critères ont été retenus pour sélectionner les oxydes étudiés : une valeur de rayon ionique en coordination VI proche des valeurs du lithium et du zirconium et un faible degré d'activation sous irradiation. La figure (3) présente les rayons ioniques des cations présélectionnés.

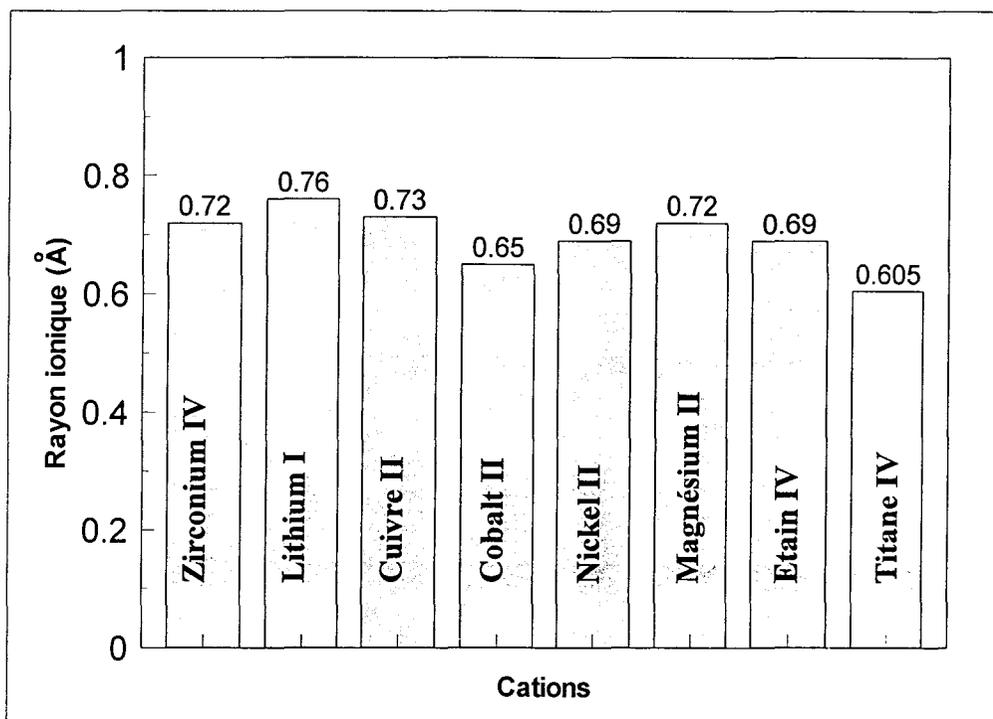


Figure 3 : Diagramme comparatif des rayons ioniques des cations choisis en coordination 6⁵

Le deuxième critère de choix a porté sur la capacité d'activation des ions introduits dans le zirconate de lithium. Afin de limiter les déchets radioactifs, celle-ci doit être la plus faible possible. Des calculs ont été effectués au C.E.N. de Saclay afin de déterminer, après une irradiation de trois heures et un refroidissement de trois semaines, l'activité totale d'un échantillon

⁵Shannon, D.
Acta Crystallogr. A32 (1976) 751

de 50 mg contenant 10% en masse de dopant. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau (2)

CATION	DEBIT DE DOSE A 10 Cm (mrad/heure)
Ni	0.0125
Co	13
Mg	$2.95 \cdot 10^{-11}$
Cu	$7 \cdot 10^{-6}$

Tableau 2 : Activité après irradiation des échantillons de zirconate substitués

En conclusion, seul le cobalt pose problème puisque sa présence entraînerait un doublement du débit de radiation et nécessiterait donc de prendre des mesures de protection draconiennes lors de la manipulation des matériaux irradiés. Les autres cations, ainsi que le titane et l'étain, qui ne posent pas de difficulté, peuvent être utilisés jusqu'à 10 % massique sans précaution particulière.

IV SYNTHÈSE DE BARREAUX CERAMIQUES DE ZIRCONATE DE LITHIUM

1)- Le diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$

Avant d'effectuer les mélanges réactionnels conduisant à la synthèse de zirconate de lithium, il est nécessaire de connaître avec précision ses conditions de formation. Différents auteurs^(6;7) ont étudié le diagramme binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ en fonction des produits de départ et de la température. Il semble encore subsister un doute sur le nombre de composés définis existants dans ce binaire. En effet, si tous les auteurs s'accordent sur la présence de Li_2ZrO_3 , de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ et de Li_8ZrO_6 , les conclusions sont contradictoires quant à l'existence de Li_4ZrO_4 ^(8;9). Les résultats les plus récents concluent, que cette phase n'existe pas dans le cas d'une synthèse par

⁶Enriquez, L.J., Quintana, P., et West, A.R.
Trans. Br. Ceram. Soc. 81 (1982), 17-20

⁷Wyers, G.P., et Cordfunke, E.H.P.
J. Nuclear Materials 168 (1989) 24-30

⁸Martel, L.C. et Roth, R.S.
Am. Ceram. Soc. Bull., 60 (1981) 376-9

⁹Kwast, H., Conrad, R., Debarberis, L., Kennedy, P., Flipot A.J., et Elen J.D.
Fusion Technology (1988) 1019-24

réaction solide-solide. La figure (4) présente le diagramme binaire en fonction de la température tel qu'il est admis actuellement¹⁰.

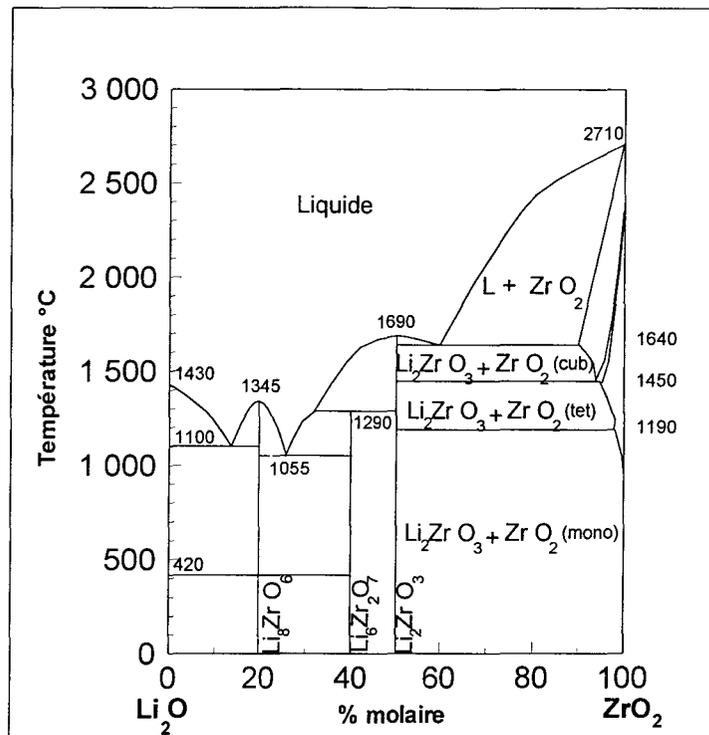


Figure 4 : Diagramme de phases du système $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$

Le métazirconate de lithium, Li_2ZrO_3 , formé à partir d'un mélange de carbonate de lithium et de zircone à 600°C , cristallise à cette température avec une maille quadratique de paramètres $a = 8.98(1)$, $c = 3.42(1)$ Å. A 900°C il se transforme de manière irréversible en une variété monoclinique de paramètres de maille $a = 5.4218(2)$, $b = 9.0216(4)$, $c = 5.4187(2)$ Å et $\beta = 112.709(2)^\circ$, stable jusqu'à la température de fusion de $1695 \pm 15^\circ\text{C}$.

Des études préliminaires à ce travail, effectuées dans le cadre du D.E.A. de S.Guilmar¹¹, ont montré grâce, à la diffraction des rayons X sur film en fonction de la température, que les

¹⁰Skokan, A.
Fusion technology (1990) 772-6

¹¹S. Guilmar
D.E.A. de Spectrochimie
L.C.P.S. - 1990

transformations cristallographiques du métazirconate sont vraisemblablement plus complexes. En effet, sur les spectres obtenus à partir d'un mélange de zircon et de carbonate de lithium porté à 600°C pendant une semaine, on constate que la forme obtenue est la variété quadratique. Cependant, le spectre présente en plus des raies caractéristiques de la variété quadratique, deux raies larges à $2\theta = 17.4$ et $2\theta = 23.4^\circ$. Dès 800°C la transformation de la maille quadratique en maille monoclinique se produit mais ces raies supplémentaires persistent au travers de la transition (figure 5). Ce n'est qu'autour de 900°C que le spectre de la forme monoclinique du zirconate parfaitement cristallisé est obtenu. Aucune interprétation satisfaisante sur la présence de ces raies n'a pu être proposée jusqu'alors.

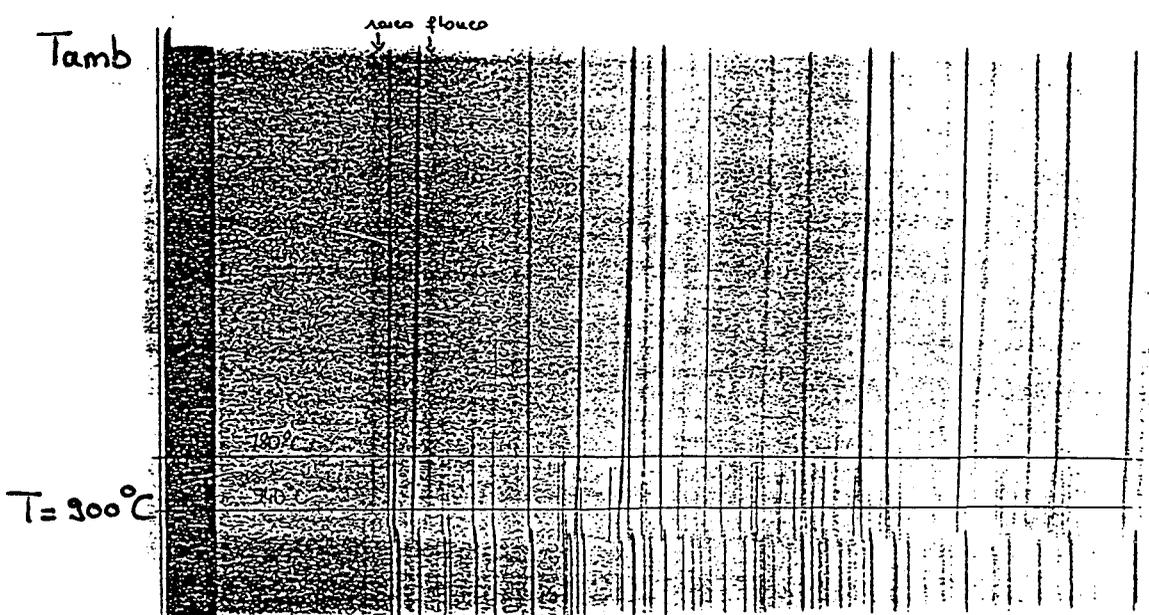


Figure 5 : Diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température d'un mélange de carbonate de lithium et de zircon porté à 600°C pendant une semaine

Une autre forme cristallographique du métazirconate a également été mise en évidence par Quintana et Coll.¹². A partir d'une composition correspondant à la stoechiométrie de Li_4ZrO_4 et

¹²Quintana, P; Leal, J., Howie, R.A. et West, A.R.
Mater Res. Bull. 24 (1989) 1385/9

fusion du mélange à 1400°C, les auteurs ont obtenu des monocristaux de métazirconate dont la structure est isotype de α -LiFeO₂. Cette variété cristallise avec une maille quadratique de paramètres $a = 4.265$ et $c = 2.015$ Å, dans le groupe d'espace $I4_1/amd$. Cette phase est, selon ces auteurs, une forme intermédiaire entre la forme monoclinique et une forme cubique qui devrait exister au-delà de 1450°C.

Deux autres composés sont présents dans le diagramme :

- Li₆Zr₂O₇, de symétrie triclinique se forme à 600°C. Il se transforme à 700°C pour donner une variété monoclinique de paramètres¹³ $a = 10.440$ (4), $b = 5.991$ (1) $c = 10.204$ (2), stable jusqu'à sa température de fusion située à 1200°C

- Li₈ZrO₆ cristallise dans une maille hexagonale de paramètres $a = 5.483$ et $c = 15.45$ Å, stable sur tout son domaine d'existence.¹⁴

2)- Synthèse.

La zirconite utilisée tout au long de ce travail a été fournie par CRICERAM (groupe Uranium-Pechiney). C'est une zirconite de haute pureté qui ne présente que de faibles traces d'hafnium, élément capteur de neutrons qui doit être totalement éliminé en vue des applications dans le domaine de la fusion nucléaire. Sa surface spécifique est de l'ordre de 15 m²/g.

Le carbonate de lithium a été utilisé comme produit de départ lithié. Un carbonate de lithium de surface spécifique 1.5 m²/g fourni par OSI sous la référence "LABOSI O2" a été employé. Son taux en isotope 6 mesuré par le C.E.A. est de l'ordre de 7.45% (proportion naturelle).

Le protocole expérimental suivi pour la synthèse des barreaux de zirconate est celui développé par B. Rasneur du C.E.N. Saclay. Les poudres de départ sont, dans un premier temps, tamisées à 200 µm et 400 µm respectivement pour le carbonate et la zirconite. Ce premier tamisage permet d'aérer et de fluidifier les poudres afin de faciliter leur mélange intime. Celui-ci s'effectue simplement par brassage mécanique pendant trente minutes environ. La poudre obtenue est alors

¹³Zocchi, M., Natali Sora, I. et Depero, L.E.
J. Solid State Chem. 104, (1993) 391-6

¹⁴Hauk, J.Z.
Naturforsch 24B (1969) 1067/8

portée en trois heures à 700°C, maintenue à cette température pendant trois heures puis abandonnée, dans le four, en refroidissement lent jusqu'à 100°C. Après tamisage à 400 µm et un nouveau brassage, le même cycle thermique est répété. Ces deux premiers traitements thermiques permettent la décarbonatation complète du carbonate de lithium. Le mélange subit alors un nouveau cycle thermique mais cette fois à 800°C ce qui assure la synthèse partielle du zirconate de lithium. Les clichés de diffraction des rayons X mettent alors en évidence du zirconate monoclinique mal cristallisé. (Subsistance de raies floues n'appartenant pas au spectre référencé dans le fichier JCPDS sous le numéro 33-0843)

Le produit obtenu est ensuite mis sous forme cylindrique dans des gaines de latex de diamètres variables et comprimé à 300 MPa dans une presse isostatique. Après retrait de la gaine, les barreaux obtenus sont portés au four pour être frittés (montée et palier de trois heures à 1000°C).

Cette méthode de synthèse conduit à des céramiques d'excellente qualité dont les caractéristiques principales sont rassemblées dans le tableau (2).

T° de frittage	1000°C
Compression	3 kbar
Taille de grains	1µm
Porosité	20-25 %
Surface spécifique	5 m ² /g
Système	monoclinique

Tableau 2 : Caractéristiques des barreaux céramiques obtenus après frittage à 1000°C.

V SYNTHÈSE D'UNE CERAMIQUE SUBSTITUEE

1)-Synthèse par voie solide

Dans un premier temps les dopages cationiques ont été réalisés en utilisant directement les oxydes.

a)-Synthèse sous forme de poudre

Les premiers essais de dopages ont été effectués sur poudre en très petites quantités. Ils ont permis une première délimitation des domaines de solution solide. Le carbonate de lithium, la zirconite et l'oxyde sont pesés dans les proportions désirées puis broyés intimement dans un mortier d'agate. Le mélange est alors porté en trois heures à 1000°C, température à laquelle il est maintenu trois heures avant d'être refroidi lentement jusqu'à température ambiante.

Le protocole ainsi décrit permet d'obtenir des phases pures, mises en évidence par diffraction des rayons X.

b)-Synthèse de barreaux céramiques

Les premières synthèses en quantités importantes (quelques centaines de grammes), ont été réalisées suivant le mode opératoire décrit pour le zirconate de lithium ; le mélange des trois poudres de départ est effectué dans les proportions requises par simple brassage mécanique.

Du fait de la disproportion massique des produits, le mélange ne peut être parfaitement homogène et les céramiques qui résultent de telles synthèses sont quasiment systématiquement biphasées. Il est alors impossible de retrouver les résultats obtenus précédemment.

Pour certains dopants colorés, comme le nickel, l'échec de cette méthode était immédiatement visible après la synthèse. Les céramiques obtenues, de couleur jaunâtre, présentaient dans la masse des zones noires caractéristiques de la présence d'oxyde de nickel n'ayant pas réagi. Pour une composition identique, les essais de laboratoire avaient conduit à une poudre jaune homogène sans aucune trace d'oxyde. Evidemment, quel que soit l'aspect visuel de la céramique obtenue, sa composition a été systématiquement vérifiée par diffraction des rayons X.

Ces problèmes de correspondance entre les résultats de laboratoire et ceux obtenus lors des synthèses de barreaux céramiques ont amené une révision complète du protocole de fabrication.

2)-Synthèse par imprégnation

Toute la difficulté dans la préparation des céramiques substituées provient du fait que l'homogénéisation des produits de départ est très délicate à obtenir. L'objet principal de ce travail n'était pas la mise au point d'une synthèse complexe par voie sol-gel, très performante quant à l'obtention de solides homogènes, comme a pu le montrer O.Renoult¹⁵ dans son travail de thèse sur une autre céramique tritigène, l'aluminate de lithium. La synthèse par voie solide a donc été conservée tout en apportant une modification au protocole opératoire afin d'obtenir l'homogénéité requise. Pour cela, la méthode mise au point par B. Rasneur¹⁶ a été reprise et améliorée. La principale différence consiste à utiliser des sels de cations solubles dans l'éthanol et non plus dans l'eau. Ceci permet, pour le séchage, d'utiliser des conditions plus douces, évitant notamment les pertes par projection.

Le protocole expérimental, retenu pour les compositions situées sur la ligne médiane des diagrammes, est représenté sur la figure 6 .

L'imprégnation s'effectue sur de la poudre de zirconate obtenue après le traitement à 800°C du mélange de carbonate de lithium et de zircone. Elle est alors mélangée à une solution de sels de cation (généralement un nitrate) dissous dans l'éthanol, de concentration et de volume adéquats pour former une pâte.

Une fois homogénéisé, le mélange ainsi obtenu est séché pendant une nuit à 120°C dans une étuve. La poudre résultant de cette opération est ensuite tamisée pour assurer son aération puis mise en forme avant frittage.

¹⁵Renoult O., Thèse de doctorat
Ecole polytechnique, 1994

¹⁶Rasneur, B., Boncoeur, M., Lejus, A.M., Collongues, R.
Fusion Technology, 1990. p 929

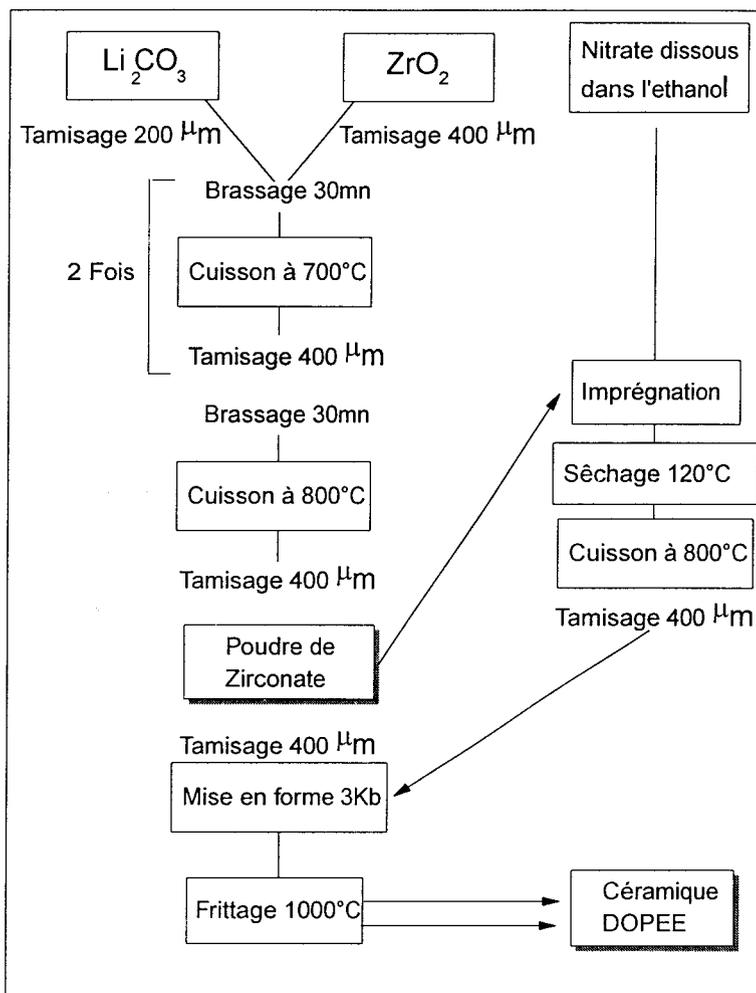


Figure 6 : Protocole expérimental de synthèse par imprégnation de barreaux céramiques dopés pour des compositions se situant sur les lignes centrales des ternaires étudiés

Pour les compositions n'appartenant pas à la ligne pseudo-binaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-MO}_x$ l'imprégnation par la solution alcoolique a été effectuée au préalable sur la zircone et la synthèse poursuivie tel qu'il est montré sur le schéma de la figure 7.

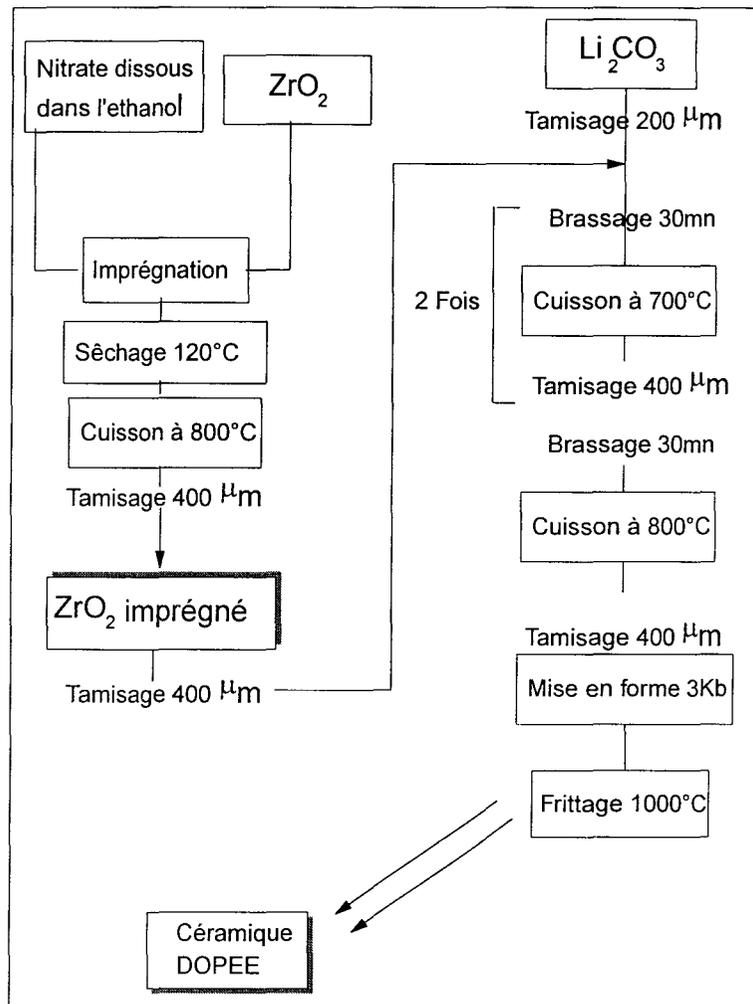


Figure 7 : Protocole expérimental de synthèse par imprégnation de barreaux céramiques dopés pour des compositions ne se situant pas sur les lignes centrales des ternaires étudiés

VI SUBSTITUTIONS CATIONIQUES PAR Cu^{2+}

1)-Produits de départ - Caractérisation

Le nitrate de cuivre (Prolabo) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été utilisé tout au long de cette étude. C'est un composé soluble dans l'éthanol qui permet d'effectuer les synthèses selon le protocole décrit précédemment. Son degré d'hydratation ainsi que sa masse molaire ont été vérifiés par analyse thermiques.

2)-Etude du pseudo-binaire Li_2ZrO_3 - CuO : $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$

a)- *Délimitation du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3*

Le tableau 3 rassemble les différentes compositions qui ont été réalisées sur cette ligne en vue de déterminer les limites d'un éventuel domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 . Le pourcentage molaire de substitution P est défini comme la proportion atomique de cuivre dans le pseudo binaire Li_2ZrO_3 - CuO : $P = \frac{x}{1 + 2/3x}$.

x*100	Composition	% P (/CuO+Li ₂ ZrO ₃)
0	Li ₂ ZrO ₃	0
1.006	Li _{1.993} Zr _{0.997} Cu _{0.01} O ₃	1
2.542	Li _{1.983} Zr _{0.9915} Cu _{0.0254} O ₃	2.5
5.1724	Li _{1.9655} Zr _{0.9828} Cu _{0.0517} O ₃	5
6.25	Li _{1.9583} Zr _{0.9792} Cu _{0.0625} O ₃	6
7.3426	Li _{1.9510} Zr _{0.9755} Cu _{0.0734} O ₃	7
8.451	Li _{1.9436} Zr _{0.9718} Cu _{0.0845} O ₃	8
9.574	Li _{1.9362} Zr _{0.9681} Cu _{0.0957} O ₃	9
10.7142	Li _{1.9285} Zr _{0.9642} Cu _{0.1071} O ₃	10
16.667	Li _{1.888} Zr _{0.9444} Cu _{0.1667} O ₃	15
30	Li _{1.800} Zr _{0.9000} Cu _{0.3000} O ₃	25

Tableau 3 : Compositions étudiées sur la ligne centrale du ternaire Li_2O - ZrO_2 - CuO

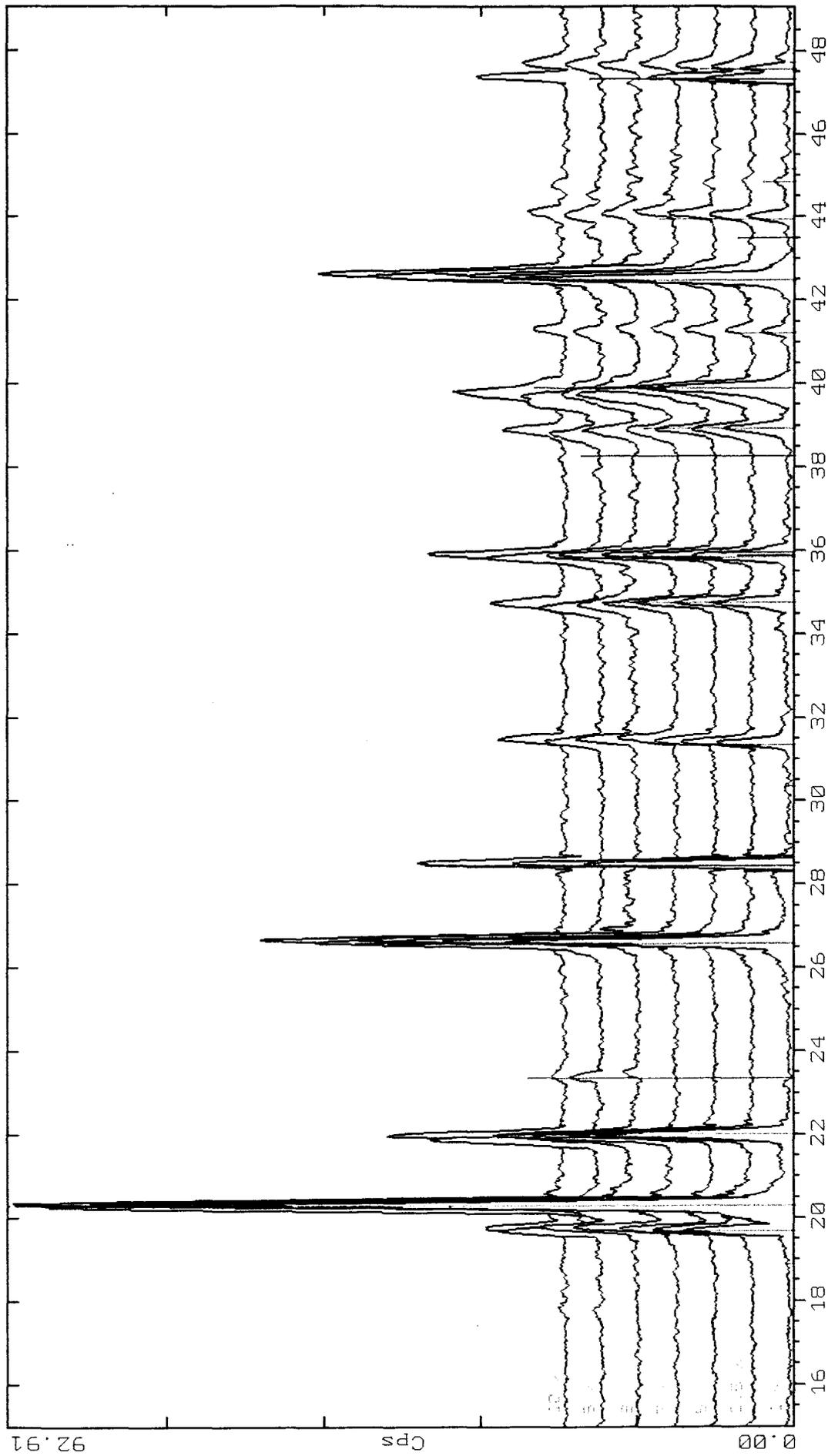
Les spectres de diffraction des rayons X des phases ainsi synthétisées ont été effectués sur le diffractomètre Siemens D-5000. La figure (8) présente les résultats obtenus pour des échantillons tels que $1 \leq P \leq 10 \%$.

Pour un pourcentage de substitution variant de 0 à 7 % en cuivre, seules les raies du zirconate de lithium sont visibles. A partir de 8 %, elles s'accompagnent de raies qui traduisent la présence d'une phase plus riche en cuivre de formule $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ (n° 41-0059).

En particulier, la raie 1 0 1 de son spectre, située à $2\theta \approx 23^\circ$, est nettement visible. Son intensité croît de façon continue en fonction du taux de substitution.

L'analyse de ces spectres de poudre montre donc que la substitution par le cuivre sur la ligne centrale du ternaire engendre une solution solide de type Li_2ZrO_3 dont la limite supérieure se situe au voisinage de la fraction molaire 0.08.

Afin de préciser cette valeur limite, l'étude des variations des paramètres de maille a été réalisée.



C:\USERDATA\NCU\RAW\AFCU1ND (WL: 1.5406Ao)
 27-140Z * Si Silicon, syn (WL: 1.5406Ao)
 31-0055 1 Lithium Copper Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
 31-0056 1 Zirconium Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)

Figure 8 : Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur Siemens D5000 des différentes phases obtenues par substitutions par Cu^{2+} sur la ligne centrale du ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{CuO}$.

Après soustraction de la contribution de la radiation $K\alpha_2$ aux réflexions et lissage du spectre, les raies caractéristiques du zirconate ont été pointées en mode automatique par le programme Diffract-At de la Socabim. L'affinement des paramètres et du décalage d'origine a été réalisé par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme AFMPOU4 (G., Nowogrocki.). L'évolution des paramètres a, b, c et β de la solution solide de type Li_2ZrO_3 est représentée sur les figures 9 et 10.

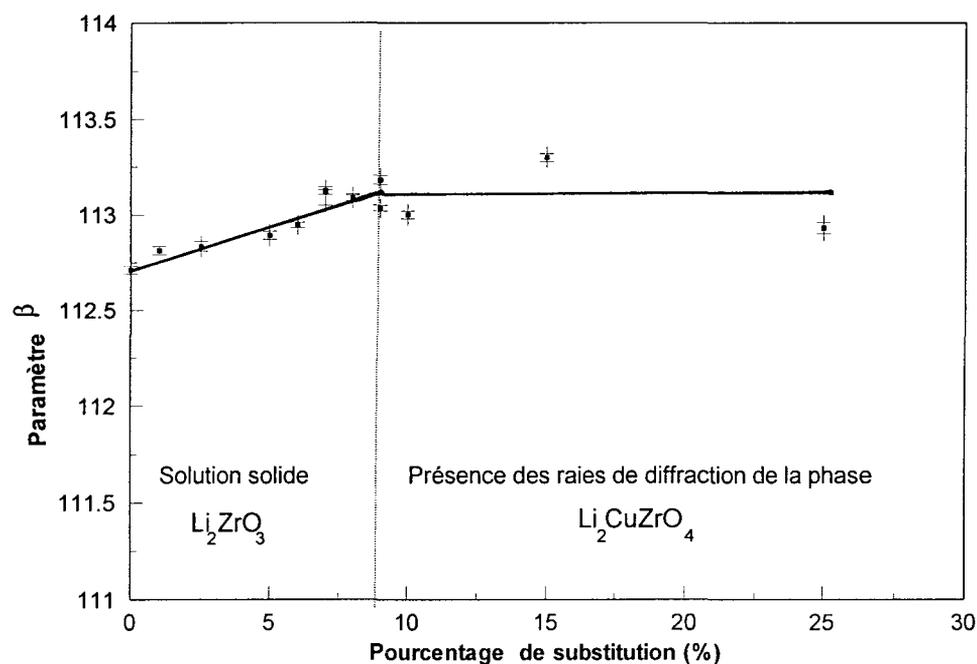


Figure 9 : Variation de l'angle β de la maille monoclinique au cours de la substitution par le cuivre sur la ligne centrale du ternaire

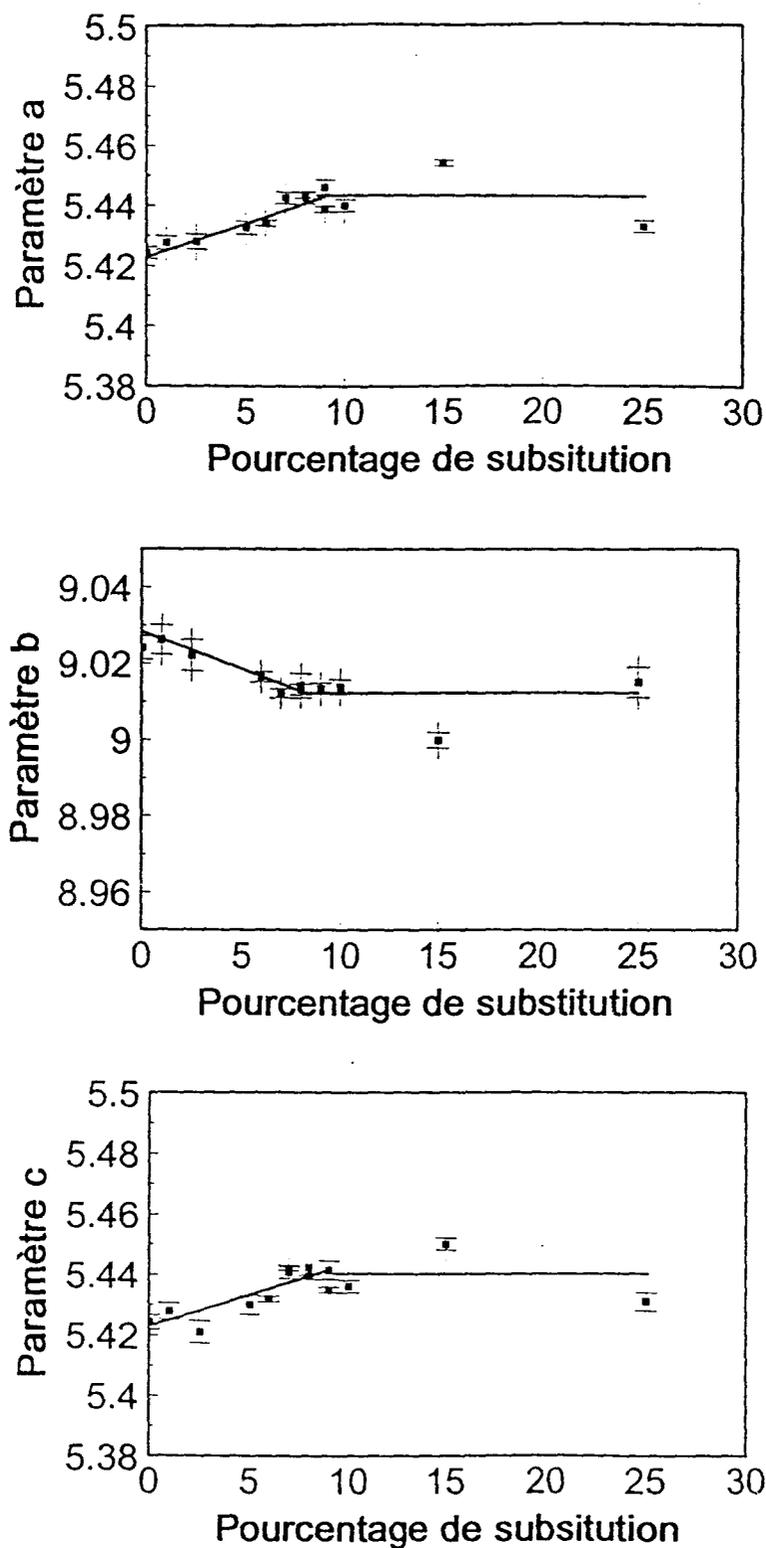


Figure 10 : Variation en Å des paramètres a,b et c de la maille monoclinique au cours de la substitution par le cuivre sur la ligne centrale du ternaire

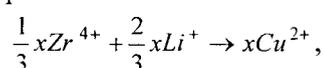
Les trois paramètres a , c et β augmentent tandis que b diminue au cours de la substitution. Dans tous les cas, les paramètres se stabilisent pour un pourcentage de substitution voisin de 7. Cette valeur représente donc la limite de substitution par le cuivre dans la maille du zirconate. Le volume de maille reste, quant à lui, quasiment constant sur tout le domaine considéré.

Le tableau (4) résume les valeurs des paramètres affinés ainsi que le volume de la maille pour des pourcentages de substitution inférieur à 10%.

Formule	P	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
Li ₂ ZrO ₃ (Fiche 33-0843)	0	5.4266(5)	9.0310(8)	5.4227(7)	112.720(8)
Li ₂ ZrO ₃	0	5.4243(7)	9.0241(9)	5.4242(7)	112.69(1)
Li _{1.993} Zr _{0.997} Cu _{0.01} O ₃	1	5.4276(7)	9.0262(10)	5.4278(7)	112.79(1)
Li _{1.983} Zr _{0.9915} Cu _{0.0254} O ₃	2.5	5.428(1)	9.0222(14)	5.4211(10)	112.81(2)
Li _{1.9655} Zr _{0.9828} Cu _{0.0517} O ₃	5	5.4327(8)	9.0072(12)	5.4300(8)	112.87(1)
Li _{1.9583} Zr _{0.9792} Cu _{0.0625} O ₃	6	5.4342(9)	9.0166(15)	5.4318(8)	112.93(1)
Li _{1.9510} Zr _{0.9755} Cu _{0.0734} O ₃	7	5.4466(12)	9.0123(15)	5.4419(12)	113.05(2)
Li _{1.9436} Zr _{0.9718} Cu _{0.0845} O ₃	8	5.4436(11)	9.0133(12)	5.4393(10)	113.07(1)
Li _{1.9436} Zr _{0.9718} Cu _{0.0845} O ₃	8	5.4426(8)	9.0143(14)	5.4422(8)	113.07(1)
Li _{1.9362} Zr _{0.9681} Cu _{0.0957} O ₃	9	5.4460(10)	9.0074(13)	5.4414(10)	113.15(2)
Li _{1.9285} Zr _{0.9642} Cu _{0.1071} O ₃	10	5.4400(11)	9.014(14)	5.4360(11)	112.98(1)

Tableau 4 : Variation des paramètres de la maille monoclinique au sein de la solution solide de type Li₂ZrO₃

Il faut noter que, comme on pouvait s'y attendre, les paramètres de maille varient peu en fonction du taux de substitution. Ceci s'explique par la proximité des valeurs des rayons ioniques des ions Cu²⁺, Li⁺ et Zr⁴⁺ et par le mécanisme de substitution :



qui implique la conservation du même nombre de cations et d'anions par maille.

Cependant, bien que le volume demeure quasiment constant, les paramètres a et c augmentent tandis que b diminue. Cette anisotropie d'évolution pourrait résulter d'un effet Jahn Teller affectant l'environnement des ions Cu^{2+} .

b)-Phases présentes au-delà de la limite de solution solide de type Li_2ZrO_3

A partir d'un pourcentage de substitution de 8 %, il apparaît sur les spectres des raies supplémentaires non indexables dans la maille de Li_2ZrO_3 . Ces raies appartiennent pour la plupart, à une phase de formule $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ mise en évidence par Castellanos et al.¹⁷ (fiche J.C.P.D.S 41-0359).

La figure (12) montre l'évolution générale des spectres de diffraction pour des échantillons de pourcentage molaire variant de 10 à 50 %. L'intensité des raies du spectre du zirconate de lithium diminue de manière régulière jusqu'à disparition complète pour exactement 50%. Parallèlement, l'intensité des raies caractéristiques de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ augmente. On constate que ces raies sont systématiquement accompagnées d'un groupe de réflexions non répertoriées mais dont l'intensité évolue de manière identique à celles de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Pour le pourcentage de 50%, qui devrait correspondre à la phase pure, ce groupe de raies subsiste. Leur comportement reste identique pour des compositions correspondant à un pourcentage de substitution supérieur : leur intensité diminue parallèlement à celle des raies de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, tandis que les raies de la forme monoclinique de l'oxyde de cuivre apparaissent puis deviennent prépondérantes.

L'étude de l'origine des réflexions supplémentaires, qui semblent en fait appartenir à $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ fera l'objet de l'analyse structurale décrite au chapitre III.

Il faut remarquer que $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ ne présente pas de domaine d'existence en composition puisque, pour un pourcentage de substitution égal à 49 %, il est encore possible de distinguer sur

¹⁷M Castellanos, Chavez Martinez M. et West A.R..
Zeitschrift für Kristallographie 190, 161-169 (1990)

les spectres la présence du zirconate de lithium substitué et que, dès 52%, apparaissent nettement les raies de CuO (film de diffraction obtenu sur chambre Guinier de Wolf, non présentés ici).

En conclusion, la ligne du pseudo-binaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-CuO}$ présente un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 , et un composé défini ($\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$).

Les domaines d'existence des différentes phases rencontrées sur cette ligne sont, schématiquement représentés sur la figure (11).

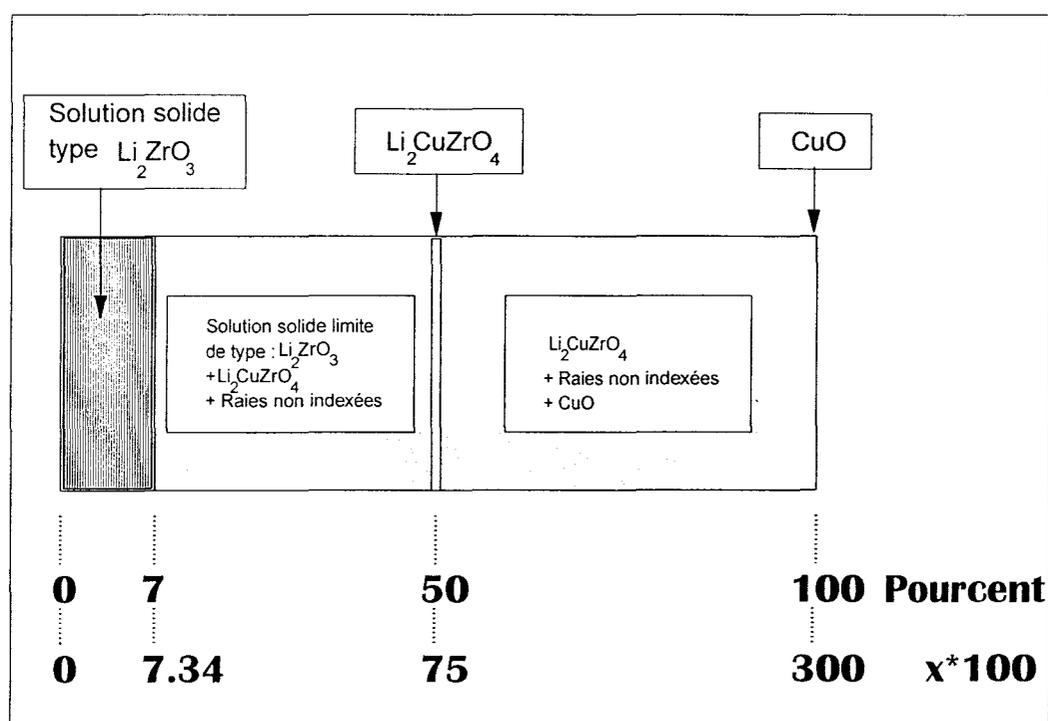
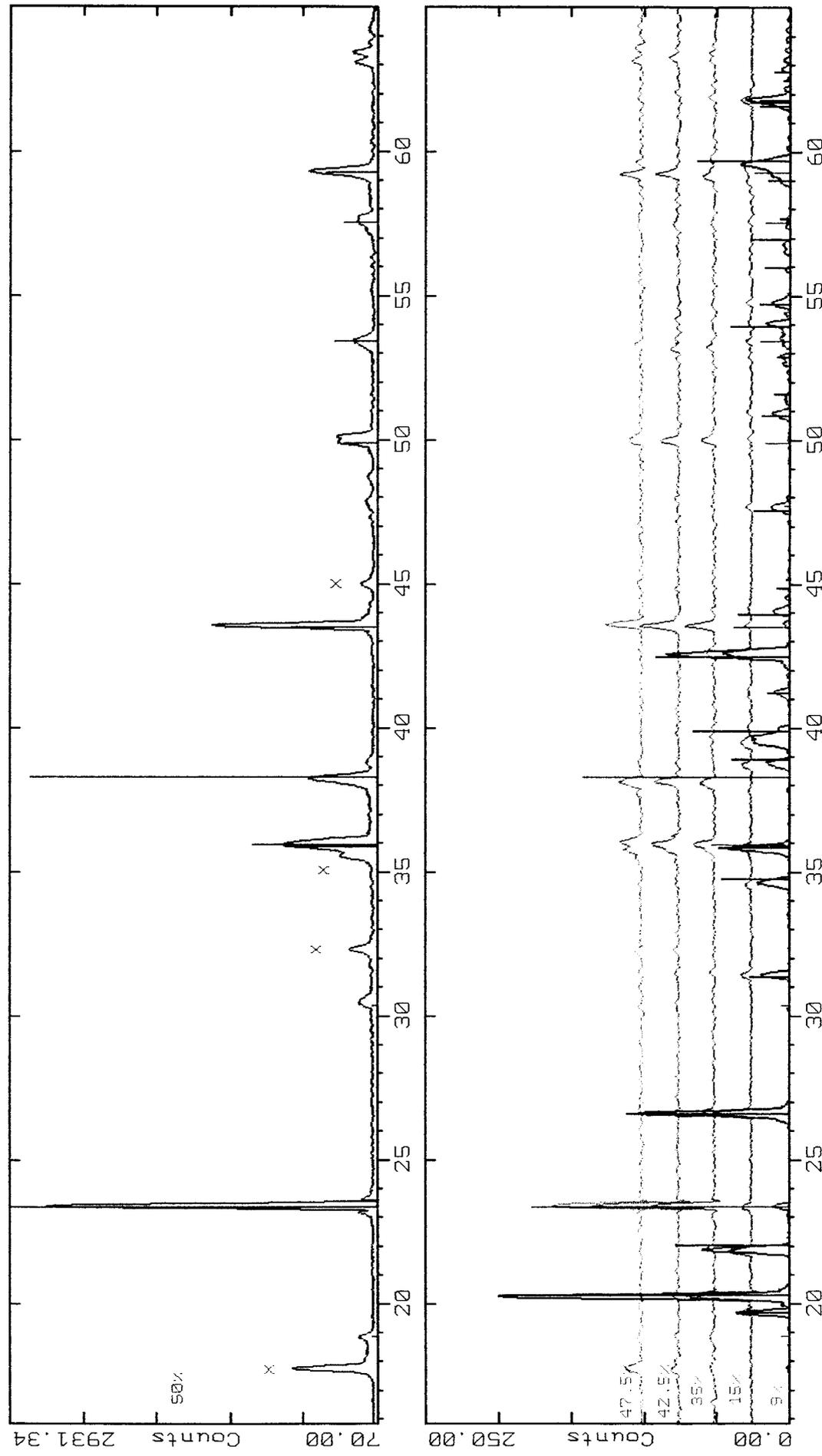


Figure 11 : Représentation schématique des domaines d'existence sur la ligne centrale du ternaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{CuO}$



A:\N5CU9.RAW N5CU9 (CT: 1.5s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 A:\N17CU.RAW N17CU (CT: 0.3s, SS:0.040dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 A:\N18CU.RAW N18CU (CT: 0.3s, SS:0.040dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 A:\N15CU.RAW N15CU (CT: 0.3s, SS:0.040dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 A:\N15CU.RAW N15CU (CT: 0.3s, SS:0.040dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 A:\N11LONG.RAW N11LONG (CT: 15.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
 33-0843 * Li2ZrO3 Lithium Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
 41-0059 I Li2CuZrO4 Lithium Copper Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
 41-0059 I Li2CuZrO4 Lithium Copper Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)

Figure 12 : Spectres de diffraction de quelques compositions significatives de la ligne $Li_{2(1-1/3x)}Zr_{(1-1/3x)}Cu_xO_3$ pour un pourcentage variant de 9 à 50%.

3)-Etude de la ligne $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Cu}_x\text{ZrO}_3$

Le maintien d'un empilement à nombre d'anions constant, implique la présence de lacunes cationiques pouvant influencer favorablement les phénomènes de conductivité ionique.

Le tableau 5 présente les différentes compositions qui ont été étudiées sur cette ligne par réaction solide-solide à la température de 1000°C.

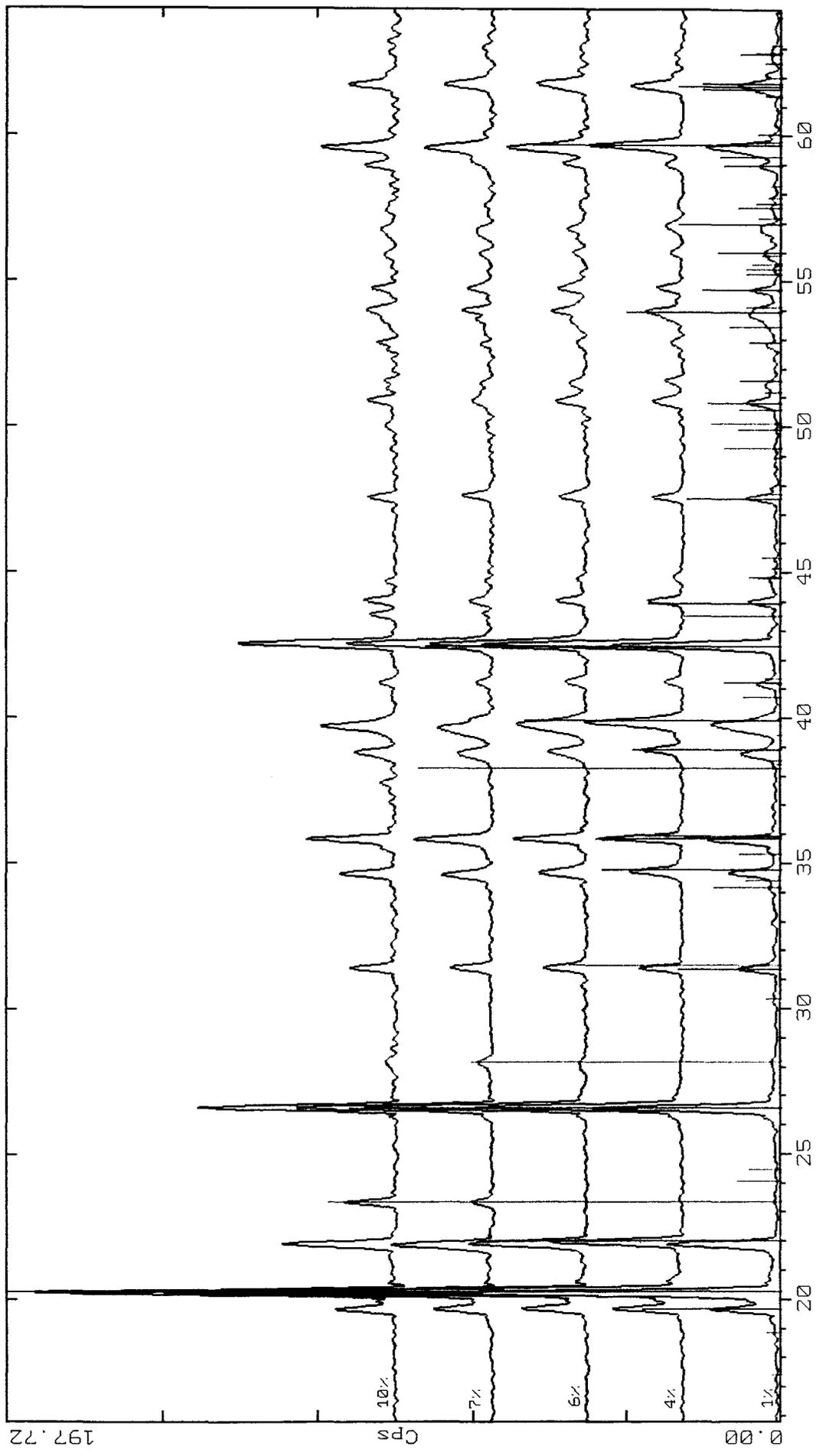
Les spectres de diffraction des rayons X ont été réalisés pour chaque composition. Les spectres des échantillons tels que $0.01 < x < 0.1$ obtenus sur diffractomètre Siemens D-5000, sont regroupés sur la figure 13.

Dès que le taux de substitution atteint 7 %, les raies caractéristiques de la zirconite monoclinique se superposent au spectre de Li_2ZrO_3 . En particulier, la raie $\bar{1}11$ est nettement visible pour une valeur de 2θ égales à 28.2° . A partir de $x = 0.07$, commencent également à apparaître les raies de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, toujours accompagnées des réflexions non indexées signalées précédemment.

x*100	Formule de composition
0	Li_2ZrO_3
1	$\text{Li}_{1.98}\text{ZrCu}_{0.01}\text{O}_3$
2	$\text{Li}_{1.96}\text{ZrCu}_{0.02}\text{O}_3$
3	$\text{Li}_{1.94}\text{ZrCu}_{0.03}\text{O}_3$
4	$\text{Li}_{1.92}\text{ZrCu}_{0.04}\text{O}_3$
6	$\text{Li}_{1.88}\text{ZrCu}_{0.06}\text{O}_3$
7	$\text{Li}_{1.86}\text{ZrCu}_{0.07}\text{O}_3$
8	$\text{Li}_{1.84}\text{ZrCu}_{0.08}\text{O}_3$
10	$\text{Li}_{1.8}\text{ZrCu}_{0.1}\text{O}_3$
50	$\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{CuO}_6$

Tableau 5 : Compositions étudiées sur la ligne 2 du ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{CuO}$

Afin de déterminer avec une meilleure précision la limite de solution solide de type Li_2ZrO_3 sur cette ligne, l'analyse des paramètres de la maille monoclinique a été effectuée. Les raies ont été mesurées, dans la grande majorité des cas, directement sur les films de diffraction obtenus sur chambre Guinier De Wolf. Le Silicium a été utilisé comme étalon interne. Les résultats obtenus, après affinement par la méthode des moindres carrés, sont regroupés dans le tableau 6.



C:\USERDATA\LZCUU\RAW LACCU001 (WL: 1.5406Ao)
33-0843 * Li2ZrO3 Lithium Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
41-0859 i Li2CuZrO4 Lithium Copper Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
37-0464 x ZrO2 Baddeleyite, syn (WL: 1.5406Ao)

Figure 13 : Spectres de diffraction de quelques compositions représentatives de la ligne $Li_{2-x}ZrCu_xO_3$ pour un taux de substitution variant de 1 à 10%.

Formule de composition	x	a	b	c	β
Li_2ZrO_3	0	5.4243(7)	9.0241(9)	5.4242(7)	112.69(1)
$\text{Li}_{1.98}\text{ZrCu}_{0.01}\text{O}_3$	0.01	5.4310(13)	9.0224(15)	5.4277(7)	112.797(12)
$\text{Li}_{1.96}\text{ZrCu}_{0.02}\text{O}_3$	0.02	5.4402(15)	9.0236(20)	5.4340(11)	112.919(16)
$\text{Li}_{1.94}\text{ZrCu}_{0.03}\text{O}_3$	0.03	5.4452(15)	9.0173(18)	5.4358(10)	112.997(15)
$\text{Li}_{1.92}\text{ZrCu}_{0.04}\text{O}_3$	0.04	5.4485(14)	9.0124(18)	5.4410(10)	113.097(16)
$\text{Li}_{1.88}\text{ZrCu}_{0.06}\text{O}_3$	0.06	5.4500(16)	9.0078(20)	5.4436(12)	113.194(18)
$\text{Li}_{1.86}\text{ZrCu}_{0.07}\text{O}_3$	0.07	5.4538(14)	9.0084(18)	5.4440(10)	113.203(16)
$\text{Li}_{1.84}\text{ZrCu}_{0.08}\text{O}_3$	0.08	5.4535(14)	9.0087(18)	5.4439(12)	113.198(20)
$\text{Li}_{1.8}\text{ZrCu}_{0.1}\text{O}_3$	0.1	5.4550(20)	9.0088(18)	5.4442(14)	113.233(22)

Tableau 6 : Paramètres affinés en fonction du taux de substitution de la maille monoclinique de Li_2ZrO_3

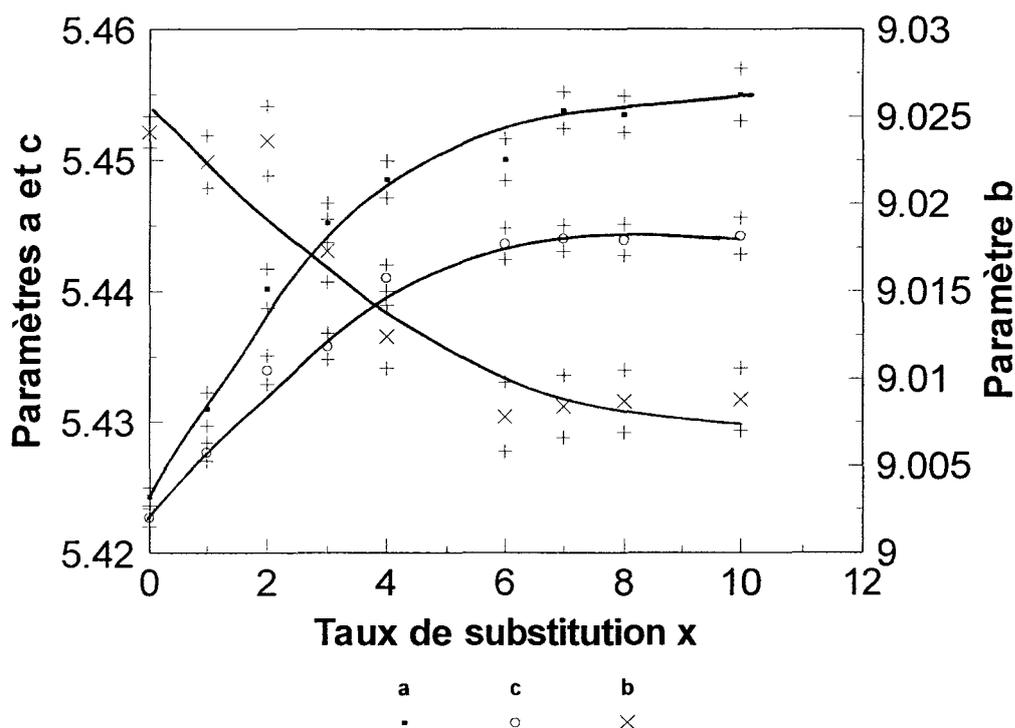


Figure 14 : Variation (en Å) des paramètres a, c, et b de la maille monoclinique de la solution solide de type $\text{Li}_{2-2x}\text{ZrCu}_x\text{O}_3$

Comme dans le cas de la substitution sur la ligne centrale du ternaire, la création de lacunes cationiques par adjonction d'ions Cu^{2+} dans la structure du zirconate, engendre un domaine de

solution solide de type Li_2ZrO_3 dont les paramètres a , c et β augmentent en fonction du taux de substitution tandis que le paramètre b diminue. Comparativement, l'amplitude de ces variations est tout à fait similaire sur ces deux lignes. L'évolution de ces paramètres est représentée sur les figures (14) et (15).

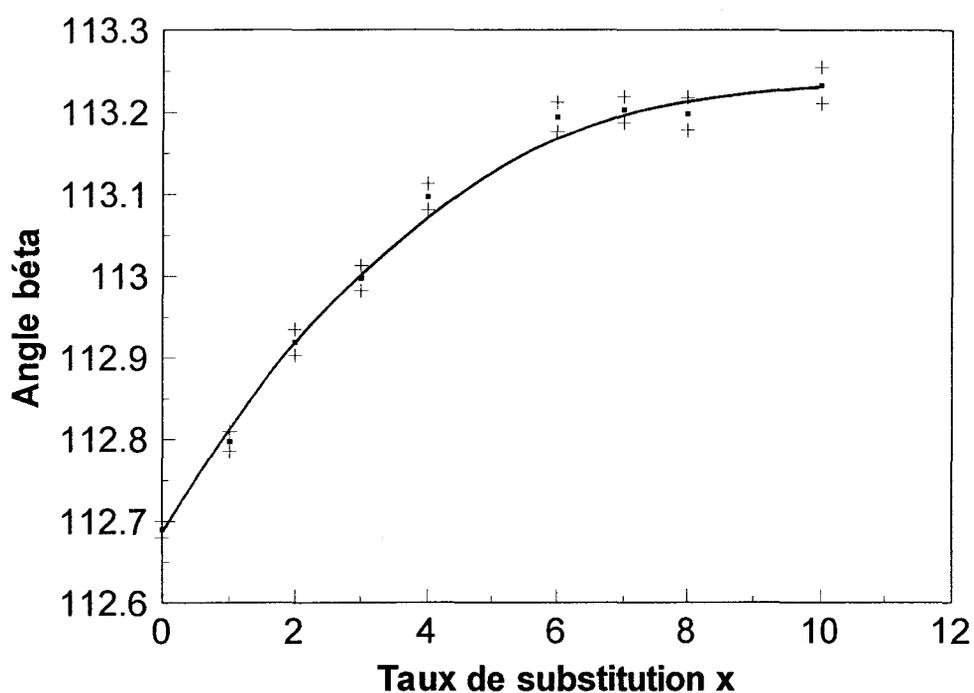


Figure 15 : Variation du paramètre β de la maille monoclinique de la solution solide de type Li_2ZrO_3 obtenue sur la ligne $\text{Li}_{2-2x}\text{ZrCu}_x\text{O}_3$

La variation des paramètres de la maille se stabilise pour un taux de substitution égal à 6%, taux qui sera donc retenu comme valeur limite de solution solide sur cette ligne.

Le mécanisme de substitution mis en jeu sur cette ligne du ternaire est le suivant : $2x\text{Li}^+ \rightarrow x\text{Cu}^{2+} + x\Box$. Dans ce cas, la substitution ne porte que sur $2x$ ions Li^+ de la structure du zirconate de lithium, qui sont remplacés quantitativement par x ions Cu^{2+} et x lacunes cationiques. A priori, sur cette ligne la place et le nombre d'ions zirconium ne sont pas modifiés.

En conclusion, la substitution par le cuivre génère, sur cette ligne, la création d'un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 lacunaire qui s'étend jusqu'à $x = 6\%$. Au-delà, la répartition des différentes phases, Li_2ZrO_3 , $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, ZrO_2 , CuO se fait de la façon suivante.

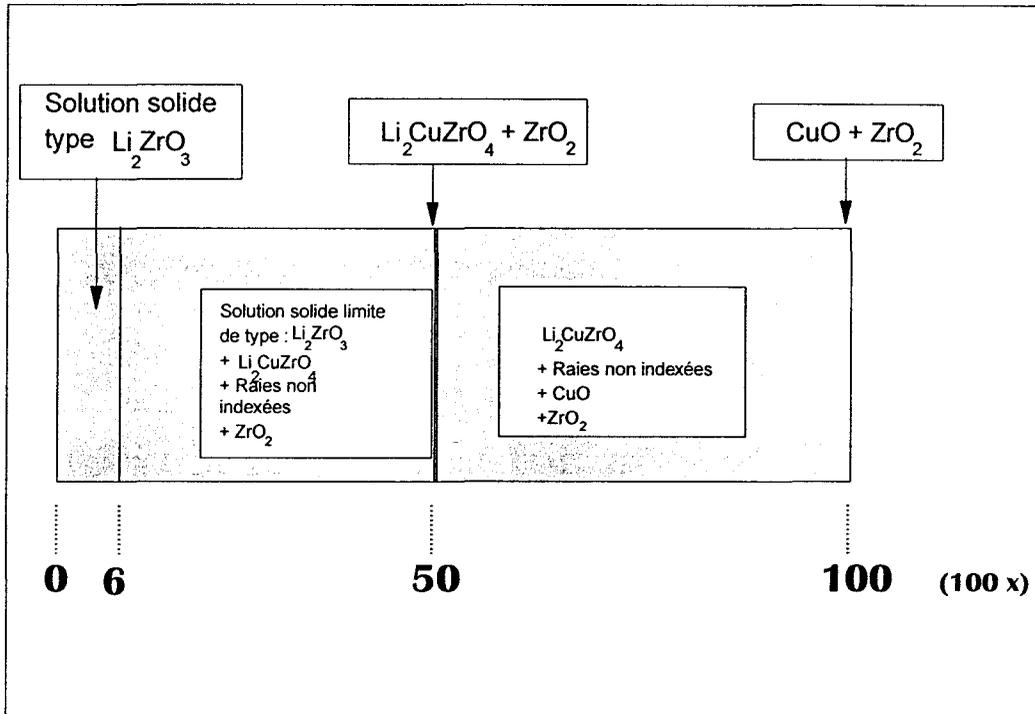
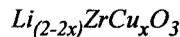


Figure 16 : Représentation schématique de la répartition des différentes phases présentes sur la ligne



4)-Etude de la ligne $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Les spectres de diffraction des rayons X montrent qu'il existe un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 sur cette ligne. Ce domaine, de taille réduite, s'étend jusqu'à une valeur de x égale à 3%. Au-delà de cette valeur, des raies supplémentaires se superposent à celles du zirconate de lithium. La figure (17) présente les spectres réalisés sur diffractomètre Siemens D-5000. Les réflexions excédentaires apparaissent pour $2\theta \approx 18.4$, $2\theta \approx 19.4$, $2\theta \approx 41.5$ et $2\theta \approx 42.0^\circ$. Il semble probable que ces réflexions appartiennent à la phase de type $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ mise en évidence par Enriquez¹⁸ et référencée, dans le fichier J.C.P.D.S sous le numéro 36-0122.

¹⁸Enriquez, L. Quintana et West, A.R.
Trans. Br. Ceram. Soc. 81 (17) 1982

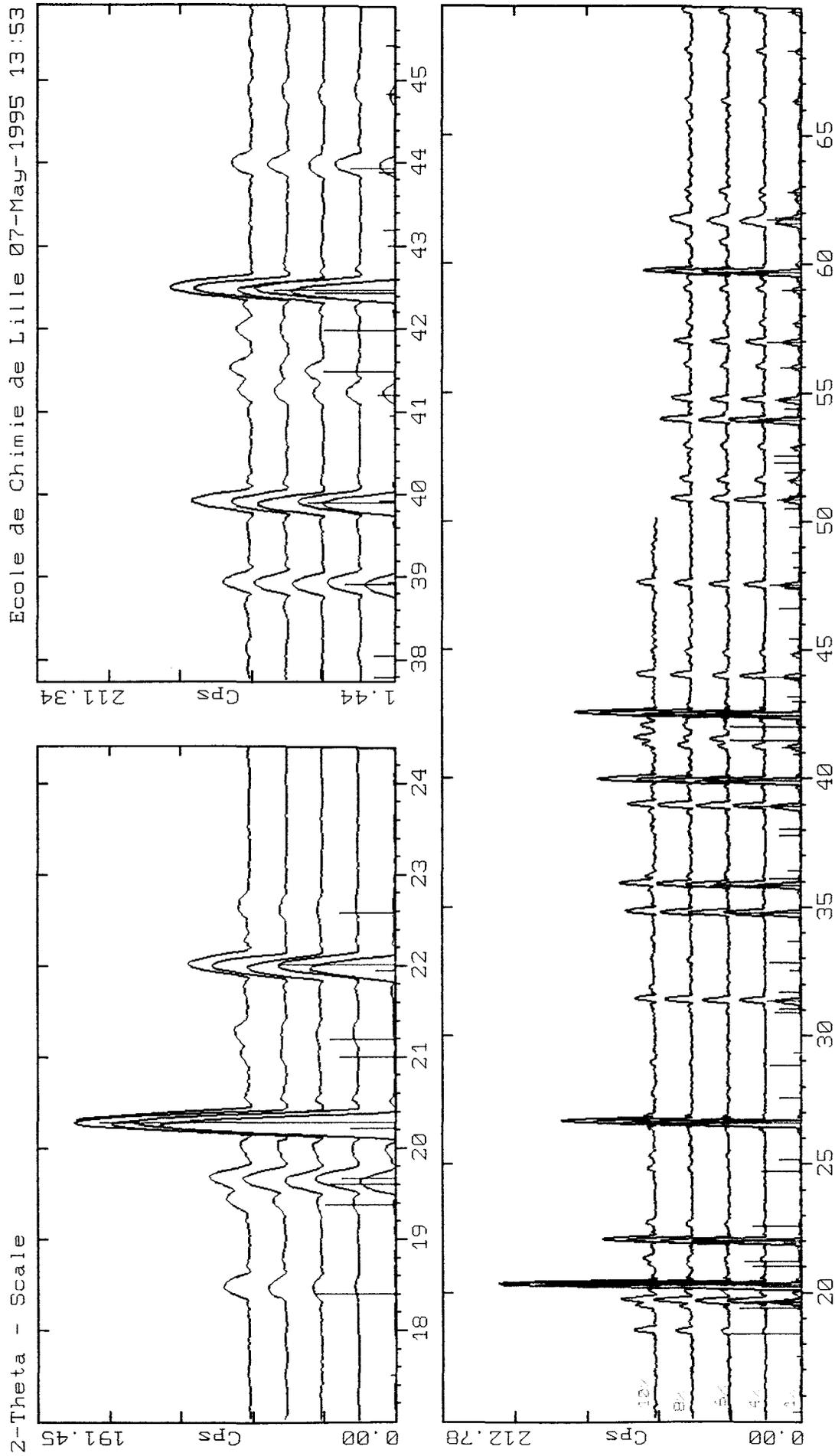


Figure 17 : Spectres de diffraction des rayons X de compositions représentatives de la ligne $Li_{2(1-x)}Zr_xCu_xO_3$.

Pour $x = 10 \%$ il est possible de distinguer en plus les raies caractéristiques de l'oxyde de cuivre de forme monoclinique (n° JCPDS : 41-0254)

5)-Etude des lignes $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$ et $\text{Li}_2(1-x)\text{Zr}_{(1+x)}\text{Cu}_x\text{O}_{3+2x}$

Ces deux lignes ont été étudiées afin de délimiter avec une meilleure précision le domaine d'existence de Li_2ZrO_3 dans le ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{CuO}$.

- Ligne 5: $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_{3-x}$

Les synthèses effectuées suivant cette formule de composition montrent que le domaine d'existence de Li_2ZrO_3 s'étend jusqu'à une valeur de x comprise entre 0.06 et 0.08.

Les spectres de diffraction réalisés sur spectromètre Siemens D-5000 sont regroupés sur la figure 18. Pour $x = 8 \%$, on distingue nettement l'apparition des raies de la phase Li_2CuO_2 , élément central du binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}$.

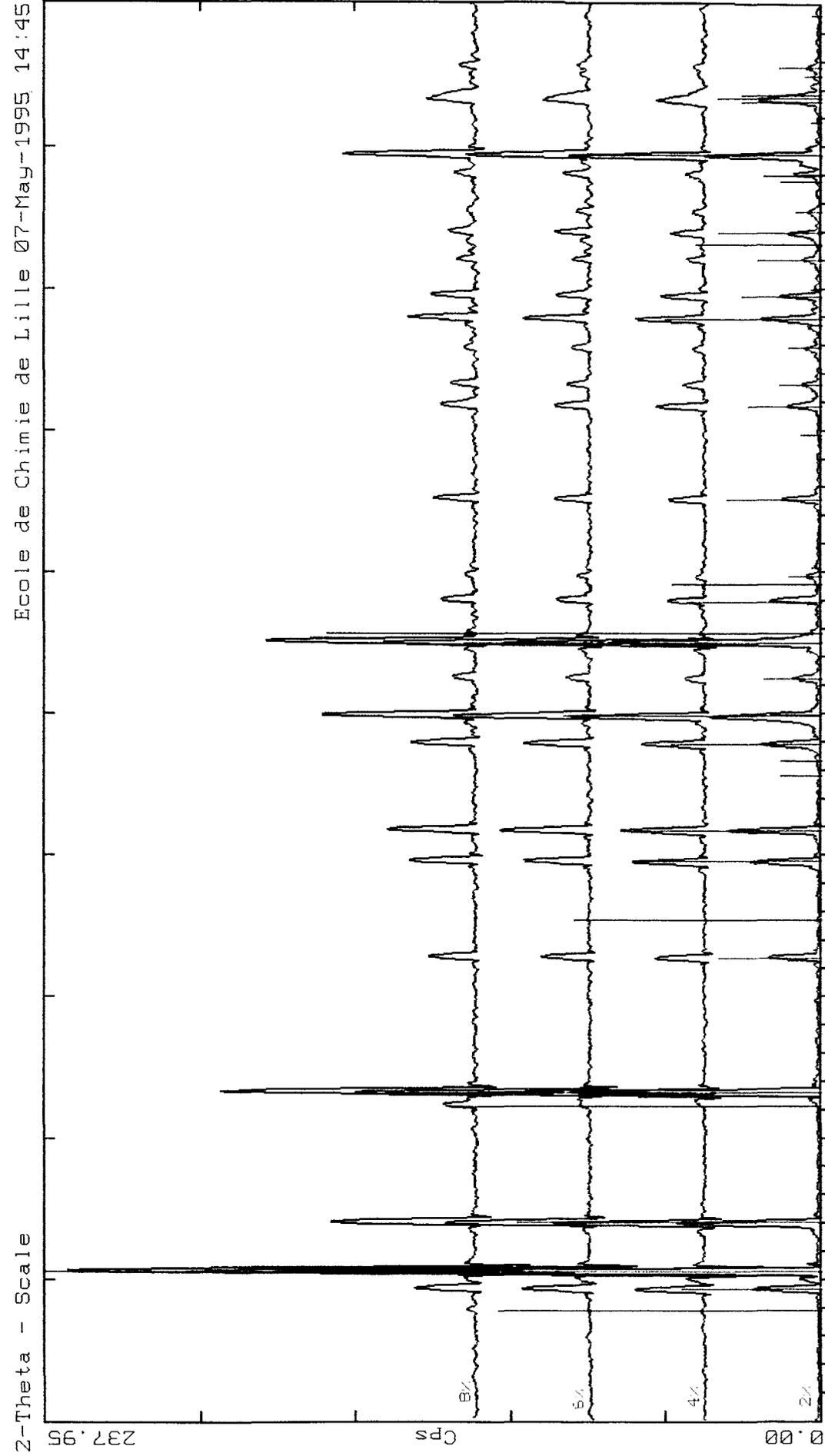
- Ligne 4: $\text{Li}_2(1-x)\text{Zr}_{(1+x)}\text{Cu}_x\text{O}_{3+2x}$

Les spectres de diffraction des rayons X, obtenus pour les premières valeurs de x , montrent que le domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 est quasiment inexistant sur cette ligne. Dès la valeur $x = 0.02$, les raies de la zircone monoclinique viennent se superposer à celles du zirconate de lithium.

6)-Conclusion sur les substitutions par le cuivre

Les essais de synthèse réalisés sur trois lignes du diagramme $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{CuO}$ ont permis de montrer l'existence d'un domaine de solution solide significatif de type Li_2ZrO_3 et de confirmer l'existence d'une phase de formule $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Toutefois, les clichés de diffraction des rayons X obtenus dans nos conditions de synthèse diffèrent sensiblement de ceux décrits dans la littérature (figure 18).

A partir des limites établies, il est possible de définir le domaine de stabilité estimé de la phase Li_2ZrO_3 substituée (figure 19)



C:\USERDATA\L4CUZ.RAW LZCU008 (WL: 1.5406Ao)
20-0623 * Li2CuO2 Lithium Copper Oxide (WL: 1.5406Ao)
53-3543 * LiZrO3 Lithium Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)

Figure 18 : Spectres de diffraction des rayons X de quatre compositions de la ligne $Li_2Zr_{(1-x)}Cu_xO_{3-x}$.

Compte tenu du degré d'hydratation élevé du nitrate, un contrôle particulier du produit de départ a été réalisé par ATG, ATD et analyse par diffraction des rayons X du résidu de calcination.

2)-Etude du pseudo binaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{NiO} : \text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$

a)-Délimitation du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X montre que le spectre du zirconate de lithium apparaît pur pour des valeurs de P ($P = \frac{x}{1 + 2/3x}$) inférieures à 11% (figure 20). A partir de cette valeur, les raies d'un composé de formule $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ (n°40-0364) apparaissent et leur intensité croît au fur et à mesure que le taux de substitution augmente.

Le tableau 7 rassemble les paramètres affinés et la figure (21) représente leur variation en fonction du pourcentage de substitution.

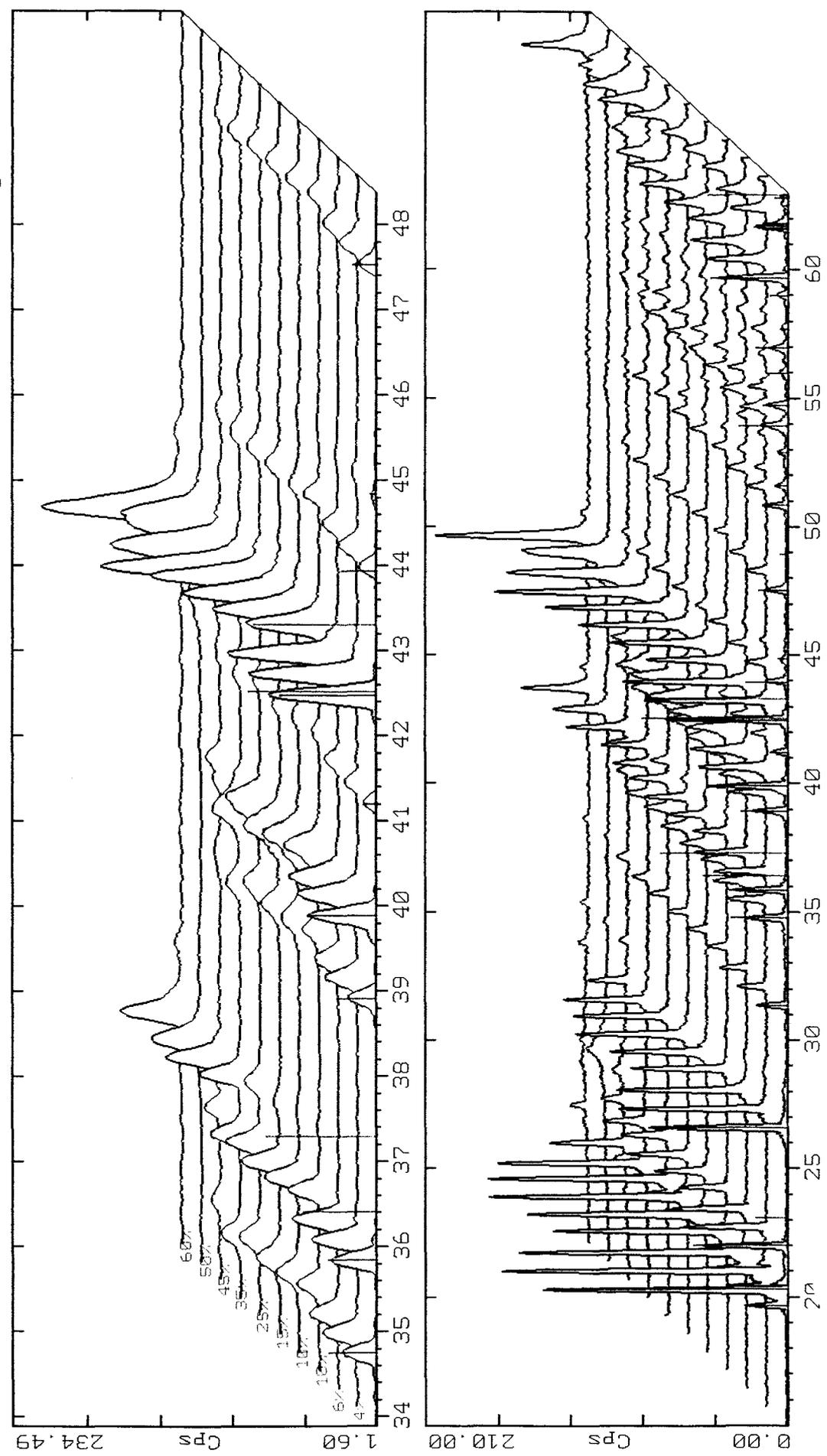
L'allure des courbes relatives aux paramètres a, b et c diffère de celle mise en évidence lors de l'étude des substitutions par le cuivre. Elles présentent un minimum au voisinage de 10% et ne se stabilisent qu'au-delà de 15%. Toutefois la présence, dès que le pourcentage de substitution atteint 11 %, des raies caractéristiques de $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ nous a conduit à retenir la valeur 0.1 comme limite de la solution solide.

La variation des paramètres observée au-delà peut s'interpréter par une modification de la composition des phases limites en présence dans les échantillons polyphasés.

La coexistence des spectres de Li_2ZrO_3 (solution solide limite) et $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ se poursuit jusqu'à 60 %, composition pour laquelle se manifeste une troisième phase : NiO. Cette observation semble en contradiction avec l'existence du composé défini $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ qui devrait être pur pour 50 % et coexister avec NiO au-delà. Il faut cependant souligner que les synthèses sont réalisées à 1000°C, température sans doute insuffisante pour assurer une formation quantitative de $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$.

Formule	P	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å ³)
Li ₂ ZrO ₃	0	5.4243(7)	9.0241(9)	5.4242(7)	112.69(1)	244.9(1)
Li _{1.993} Zr _{0.997} Ni _{0.01} O ₃	1	5.428(2)	9.031(3)	5.432(2)	112.77(1)	245.5(2)
Li _{1.986} Zr _{0.993} Ni _{0.0202} O ₃	2	5.421(1)	9.023(3)	5.423(1)	112.71(1)	244.7(2)
Li _{1.973} Zr _{0.9863} Ni _{0.0411} O ₃	4	5.419(1)	9.018(2)	5.421(1)	112.70(1)	244.4(2)
Li _{1.9655} Zr _{0.9828} Ni _{0.0517} O ₃	5	5.419(1)	9.019(2)	5.419(1)	112.69(1)	244.3(2)
Li _{1.9583} Zr _{0.9792} Ni _{0.0625} O ₃	6	5.417(1)	9.016(2)	5.422(1)	112.73(1)	244.2(2)
Li _{1.9510} Zr _{0.9755} Ni _{0.0734} O ₃	7	5.418(1)	9.016(2)	5.420(2)	112.69(1)	244.1(2)
Li _{1.9436} Zr _{0.9718} Ni _{0.0845} O ₃	8	5.418(2)	9.013(2)	5.421(1)	112.70(1)	244.2(2)
Li _{1.9285} Zr _{0.9642} Ni _{0.1071} O ₃	10	5.415(1)	9.015(2)	5.421(1)	112.70(1)	244.5(2)
Li _{1.9208} Zr _{0.9604} Ni _{0.1187} O ₃	11	5.414(1)	9.006(1)	5.423(2)	112.77(1)	243.9(2)
Li _{1.9130} Zr _{0.9565} Ni _{0.1304} O ₃	12	5.419(1)	9.014(1)	5.421(1)	112.75(1)	244.2(1)
Li _{1.9051} Zr _{0.9525} Ni _{0.1423} O ₃	13	5.421(2)	9.011(2)	5.425(1)	112.76(2)	244.4(2)
Li _{1.8970} Zr _{0.9485} Ni _{0.1544} O ₃	14	5.421(2)	9.017(2)	5.422(1)	112.76(3)	244.4(2)
Li _{1.888} Zr _{0.9444} Ni _{0.1667} O ₃	15	5.425(1)	9.007(2)	5.427(1)	112.90(1)	244.3(2)
Li _{1.800} Zr _{0.9000} Ni _{0.3000} O ₃	25	5.426(1)	9.016(3)	5.425(2)	112.79(3)	244.1(2)
Li _{1.6956} Zr _{0.8478} Ni _{0.4565} O ₃	35	5.436(3)	8.990(5)	5.431(3)	113.00(3)	243.9(3)

Tableau 7 : Variation en Å des paramètres de la maille monoclinique au sein de la solution solide de type Li₂ZrO₃



C:\USERDATA\1NI.RAW LC6N12 (WL: 1.5406Ao)
33-0843 * Li2ZrO3 Lithium Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
40-0354 Li2NiZrO4 Lithium Nickel Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)
4-0335 NiO Baccinite, syn (WL: 1.5406Ao)

Figure 20 : Spectres de diffraction des rayons X de compositions représentatives de la ligne $Li_{2(1-1/3x)}Zr_{(1-1/3x)}Ni_xO_3$.

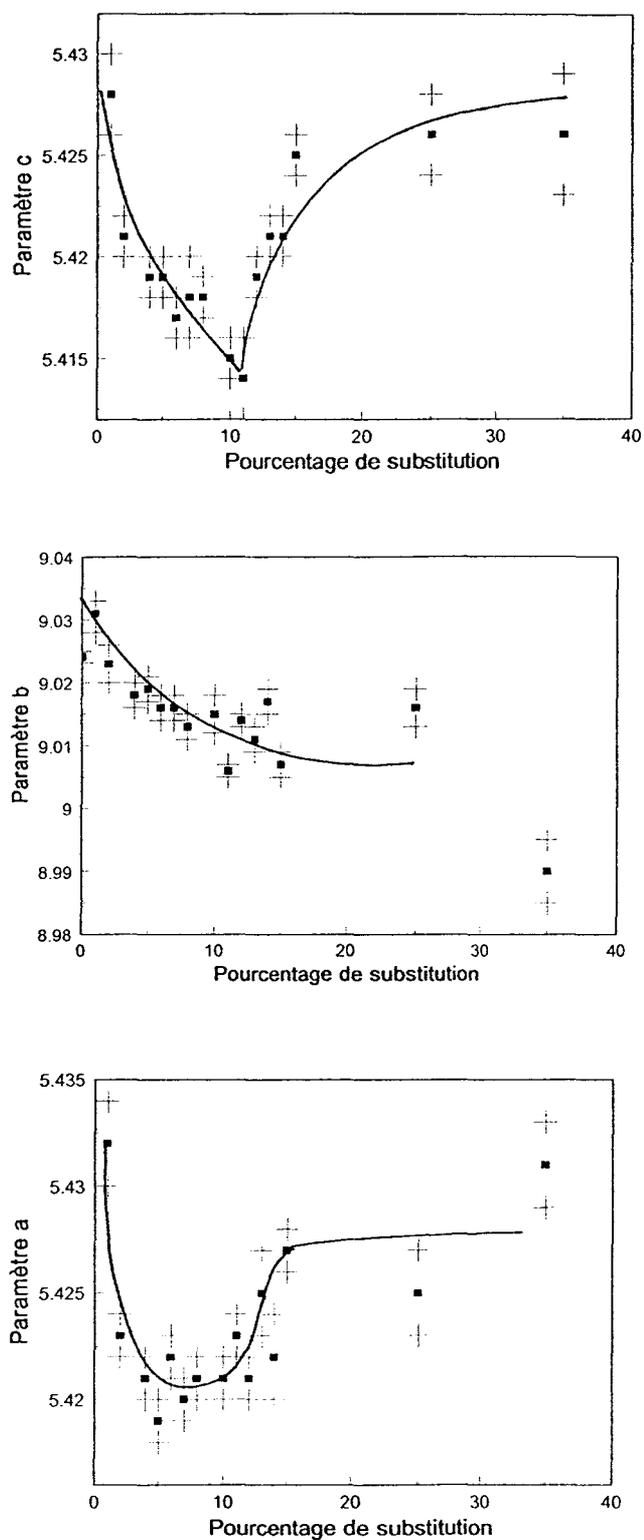


Figure 21 : Variation en Å des paramètres a, b et c de la maille monoclinique au cours de la substitution par le nickel sur la ligne centrale du ternaire étudié

Bien que $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$, n'apparaisse jamais pur sur ces spectres, une étude de la variation des paramètres de la maille quadratique de cette phase a été réalisée. Pour cela, les raies des spectres correspondant aux indexations de la fiche JCPDS n° 40-0364 ont été mesurées et l'affinement effectué selon la méthode des moindres carrés. Le tableau (8) rassemble les résultats obtenus.

Pourcentage de substitution	a (Å)	c (Å)
15	4.251(1)	8.465(2)
25	4.248(1)	8.475(2)
35	4.256(3)	8.501(5)
45	4.267(3)	8.495(4)
50	4.265(3)	8.496(5)
60	4.252(7)	8.494(10)

Tableau 8 : Variation des paramètres de la maille quadratique de $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ obtenu sur la ligne centrale du ternaire $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-NiO}$ pour des pourcentages de substitutions variant de 15 à 60%

La qualité assez médiocre des écarts-types obtenus sur ces paramètres s'explique par la largeur importante de certaines raies (notamment celles situées à $2\theta \approx 23.10$ et 49°) qui sont signalées dans la fiche J.C.P.D.S par le symbole b (broad). Néanmoins, les paramètres présentent une variation que l'on peut considérer comme significative indiquant l'existence d'un domaine de solution solide autour de $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$.

b)- Conclusion

La figure (22) présente la synthèse des résultats obtenus.

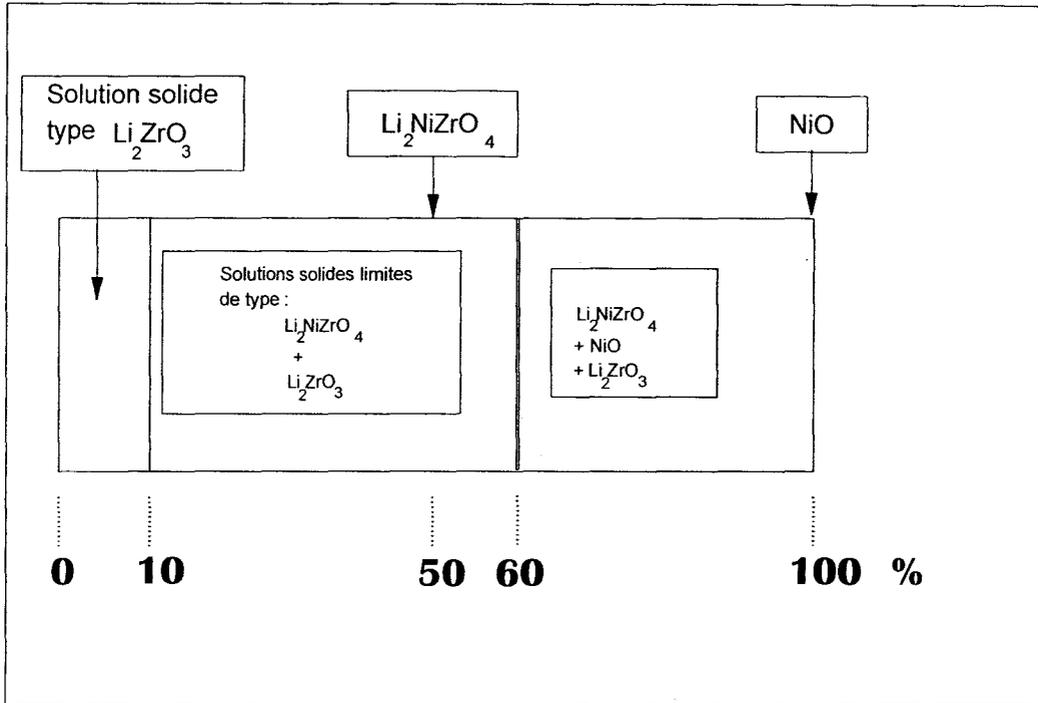
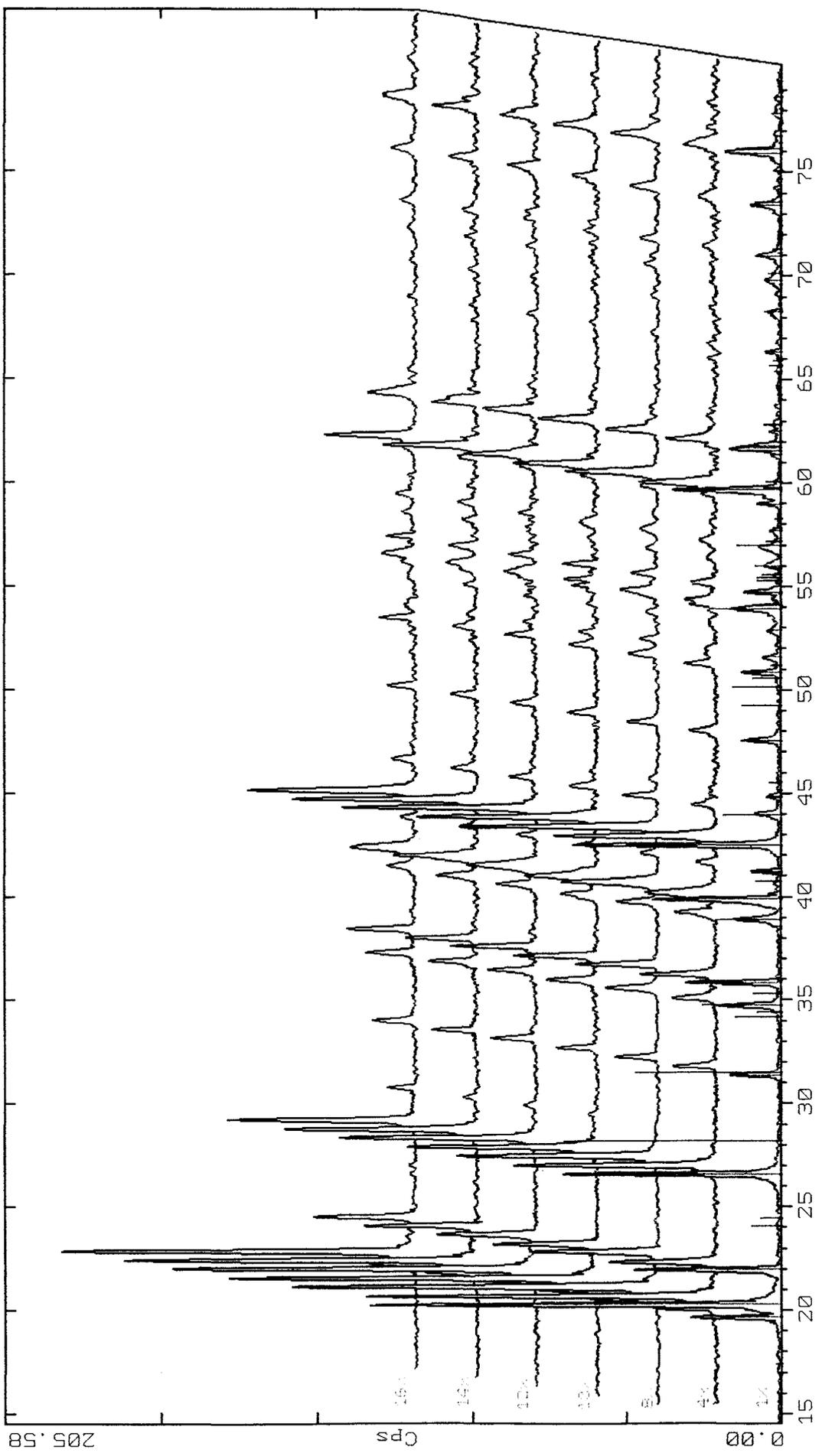


Figure 22 : Représentation schématique des domaines d'existence des phases présentes sur la ligne $Li_2(1-1/3x)Zr(1-1/3x)O_3$ pour une température de synthèse égale à $1000^\circ C$

La substitution par le nickel sur la ligne centrale du ternaire, engendre un domaine de solution solide qui s'étend jusqu'au voisinage de 10 %. De plus les résultats sont en faveur de l'existence d'un domaine de solution solide de type Li_2NiZrO_4 . La coexistence de ces deux solutions solides permet en outre d'expliquer la persistance d'une variation des paramètres au-delà des limites de solution solide de type Li_2ZrO_3 . Pour $P < 10\%$, les paramètres de mailles varient par contre régulièrement, ceci en bon accord avec le remplacement de Li^+ et Zr^{4+} par un ion Ni^{2+} de taille plus réduite.

3)-Etude de la ligne $Li_2(1-x)ZrNi_xO_3$

Les spectres de diffraction X, réalisés à partir des compositions telles que $0 < x < 0.16$, montrent que le domaine d'existence de Li_2ZrO_3 sur cette ligne s'étend jusqu'à $x = 0.08$ (figure 23). Pour des taux de substitutions supérieurs, les raies de la zircone



C:\USERDATA\LZNI1.RAW LACNI1 (WL: 1.5406Ao)
37-1484 * ZrO2 Baddeleyite, syn (WL: 1.5406Ao)
33-0843 * Li2ZrO3 Lithium Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)

Figure 23 : Spectres de diffraction des rayons X de quelques compositions représentatives de la ligne $Li_{2(1-x)}ZrNi_xO_3$.

x*100	Formule de composition	a (Å)	b (Å)	c(Å)	β	v (Å ³)
0	Li ₂ ZrO ₃	5.4243(7)	9.0241(9)	5.4242(7)	112.69(1)	244.9(1)
1	Li _{1.98} ZrNi _{0.01} O ₃	5.427(1)	9.021(3)	5.426(1)	112.78(2)	244.9(1)
2	Li _{1.96} ZrNi _{0.02} O ₃	5.426(1)	9.017(4)	5.425(1)	112.83(2)	244.6(1)
3	Li _{1.94} ZrNi _{0.03} O ₃	5.426(1)	9.011(3)	5.425(1)	112.84(2)	244.4(2)
4	Li _{1.92} ZrNi _{0.04} O ₃	5.429(1)	9.013(3)	5.428(1)	112.84(2)	244.7(2)
5	Li _{1.90} ZrNi _{0.05} O ₃	5.429(1)	9.005(3)	5.428(1)	112.86(2)	244.5(2)
8	Li _{1.82} ZrNi _{0.08} O ₃	5.429(2)	9.013(3)	5.430(2)	112.85(3)	244.4(2)
10	Li _{1.80} ZrNi _{0.10} O ₃	5.425(2)	9.002(3)	5.429(2)	112.93(3)	244.2(2)
12	Li _{1.76} ZrNi _{0.12} O ₃	5.424(1)	9.009(3)	5.423(1)	112.84(3)	244.4(2)
14	Li _{1.72} ZrNi _{0.14} O ₃	5.424(1)	9.009(3)	5.421(1)	112.82(2)	244.2(2)
16	Li _{1.68} ZrNi _{0.16} O ₃	5.425(1)	9.006(2)	5.422(1)	112.88(2)	244.2(1)
20	Li _{1.60} ZrNi _{0.20} O ₃	5.424(2)	9.013(3)	5.422(2)	112.76(3)	244.4(2)

Tableau 9 : Résultats des affinements des paramètres de la maille monoclinique de Li₂ZrO₃ sur la ligne Li_{2(1-x)}ZrNi_xO₃

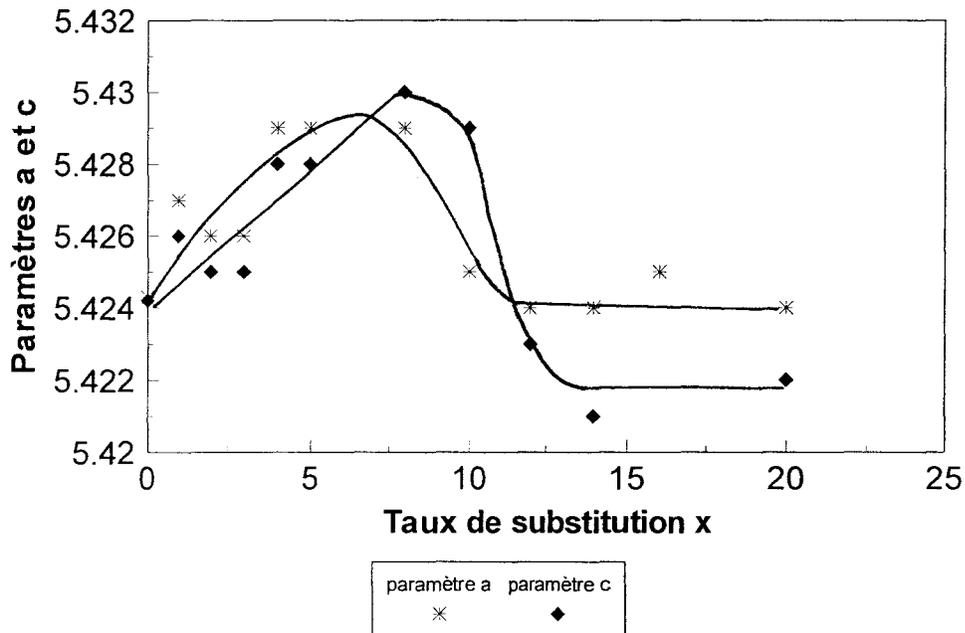


Figure 24 : Variation des paramètres a et c de la maille de type Li₂ZrO₃ au cours de la substitution par le nickel sur la ligne Li_{2-2x}ZrNi_xO₃

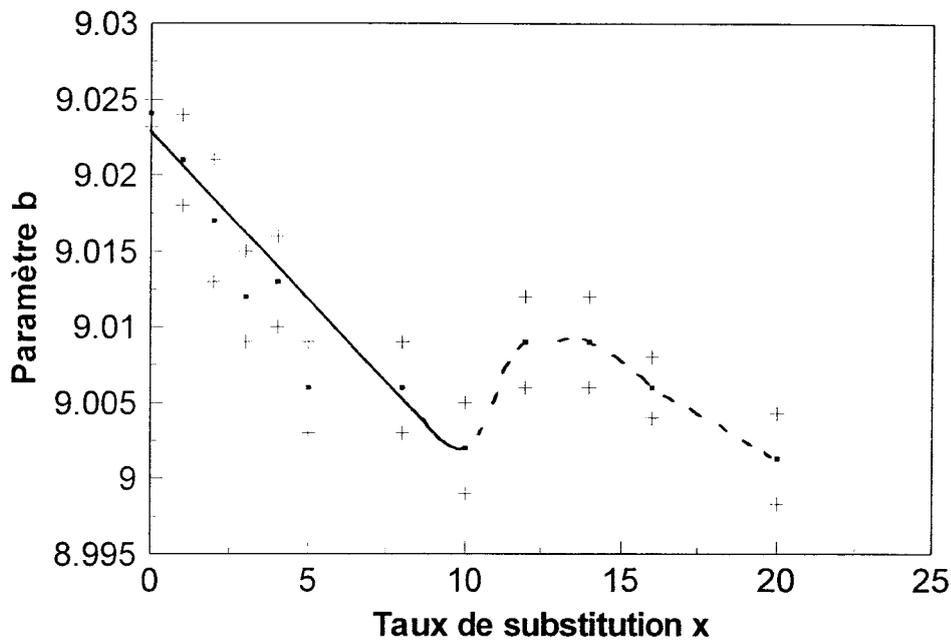


Figure 25 : Variation du paramètre b de la maille de type Li_2ZrO_3 au cours de la substitution par le nickel sur la ligne $\text{Li}_{2-2x}\text{ZrNi}_x\text{O}_3$

monoclinique sont clairement visibles. Dans le domaine exploré aucune trace de $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ n'a pu être détectée.

L'affinement des paramètres de maille montre que leur variation est régulière au sein du domaine monophasé et qu'un décrochement se manifeste au sortir de ce domaine. (Tableau 9, figures 24 et 25)

La limite de solution solide sur cette ligne a été fixée à 8 %.

4)-Ligne $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Les spectres de diffraction des rayons X montrent que sur cette ligne, le domaine de solution solide est très réduit. Sa limite a été fixée à 2%.

Pour des taux de substitution supérieurs, des raies appartenant à des phases non identifiées, apparaissent sur les spectres. Les produits ainsi synthétisés sont de couleur noire et adhèrent

fortement aux parois des creusets d'alumine utilisés, traduisant la présence d'une phase liquide lors de la synthèse.

5)-Ligne $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$

Les spectres de diffraction des rayons X, obtenus sur chambre Guinier de Wolf montrent que sur cette ligne existe un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 dont la limite supérieure correspond à un taux de substitution de 7 % environ. Au-delà apparaissent des raies supplémentaires qui sont semblables à celles observées dans le cas des substitutions sur la ligne $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

L'analyse des paramètres de mailles (tableau 10) confirme ce résultat. Notamment, le volume de la maille diminue continûment jusqu'à $x = 7\%$ puis se stabilise.

x*100	Formule de composition	a (Å)	b (Å)	c(Å)	β	V (Å ³)
0	Li_2ZrO_3	5.4243(7)	9.0241(9)	5.4242(7)	112.69(1)	244.9
1	$\text{Li}_{1.98}\text{ZrNi}_{0.01}\text{O}_3$	5.426(1)	9.021(1)	5.426(1)	112.83(2)	244.54
2	$\text{Li}_{1.96}\text{ZrNi}_{0.02}\text{O}_3$	5.424(1)	9.020(2)	5.422(1)	112.72(2)	244.68
4	$\text{Li}_{1.92}\text{ZrNi}_{0.04}\text{O}_3$	5.419(1)	9.023(1)	5.418(1)	112.63(1)	244.52
6	$\text{Li}_{1.82}\text{ZrNi}_{0.08}\text{O}_3$	5.413(2)	9.028(2)	5.414(2)	112.61(3)	244.24
7	$\text{Li}_{1.80}\text{ZrNi}_{0.10}\text{O}_3$	5.414(2)	9.019(2)	5.413(2)	112.56(3)	244.08
8	$\text{Li}_{1.76}\text{ZrNi}_{0.12}\text{O}_3$	5.413(1)	9.016(1)	5.413(1)	112.57(1)	243.94
10	$\text{Li}_{1.72}\text{ZrNi}_{0.14}\text{O}_3$	5.415(1)	9.009(2)	5.412(1)	112.57(2)	244.03

Tableau 10 : Résultats des affinements des paramètres de la maille monoclinique de Li_2ZrO_3 sur la ligne $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{3-x}$

6)-Ligne $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{(1+x)}\text{Ni}_x\text{O}_{3+2x}$

Comme dans le cas des substitutions par Cu^{2+} , le domaine d'existence du zirconate de lithium est très limité sur cette ligne. Dès $x = 0.02$, les raies de la zirconite monoclinique coexistent avec celle de Li_2ZrO_3 .

7)-Conclusion sur l'obtention d'un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 par substitution par le nickel

Un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 relativement vaste a été obtenu par substitution par le nickel. Ses limites ont été déterminées avec précision en travaillant sur cinq lignes du ternaire. La figure 26 en montre une représentation.

L'obtention de ce domaine de taille significative correspond aux objectifs que nous nous sommes fixés. Il permet de choisir en son sein une composition dont la structure sera conservée au cours de la consommation du lithium.

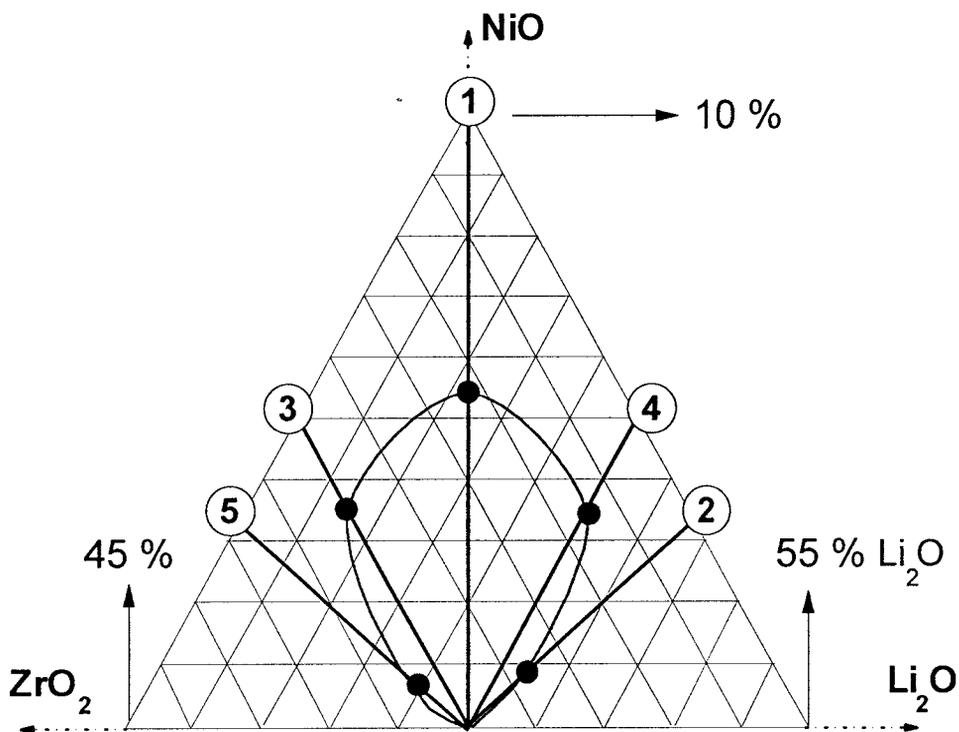


Figure 26 : Représentation du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 obtenu par substitutions par le nickel

où la ligne : 1 représente la ligne de formulation : $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$

2 ----- : $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$

3 ----- : $\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrNi}_x\text{O}_3$

4 ----- : $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$

5 ----- : $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{(1+x)}\text{Ni}_x\text{O}_{3+2x}$

VIII SUBSTITUTIONS PAR LE MAGNESIUM.

1)-Produits de départ - Caractérisation

Les résultats de synthèse présentés correspondent à des mélanges réalisés à partir d'oxyde de magnésium obtenu par décomposition de l'hydroxycarbonate, conservé sous vide et atmosphère sèche.

Par contre, les synthèses de céramiques frittées à 1000°C ont été réalisées en utilisant du nitrate de magnésium hexahydraté. Les résultats obtenus restent cependant identiques.

2)-Etude du pseudo binaire Li_2ZrO_3 - MgO

Les spectres de diffraction des rayons X, obtenus dans leur grande majorité sur chambre Guinier de Wolf, montrent qu'il existe, sur cette ligne, un domaine restreint de solution solide de type Li_2ZrO_3 . Sa limite maximum peut être fixée à $x = 0.04$. Au-delà coexistent deux phases, l'une de type $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ (N° JCPDS 36-0308) et l'autre de type Li_2ZrO_3 . Quelques raies supplémentaires sont également visibles mais peuvent s'indexer sans difficulté en considérant une maille quadratique dérivée de celle de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ ($a = 4.209(1)$, $c = 9.145(2)\text{Å}$) par multiplication par trois du paramètre a . Les spectres de ces deux phases sont représentés sur la figure 27.

Pour des pourcentages de substitution compris entre 20 et 30% les raies caractéristiques du zirconate de lithium disparaissent pour ne laisser subsister que celles de la phase de type $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ (maille multiple).

Entre 30 et 45 %, les raies supplémentaires (qui conduisent à la multiplication du paramètre a) sont absentes et il ne subsiste que les raies fondamentales de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$.

Dès 50%, viennent se superposer, au spectre de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, les raies caractéristiques de MgO . La présence d'oxyde de magnésium pour la composition de 50 % indique, qu'à 1000°C, la réaction de formation de cette phase riche en magnésium, n'est pas complète. Castellanos qui fut

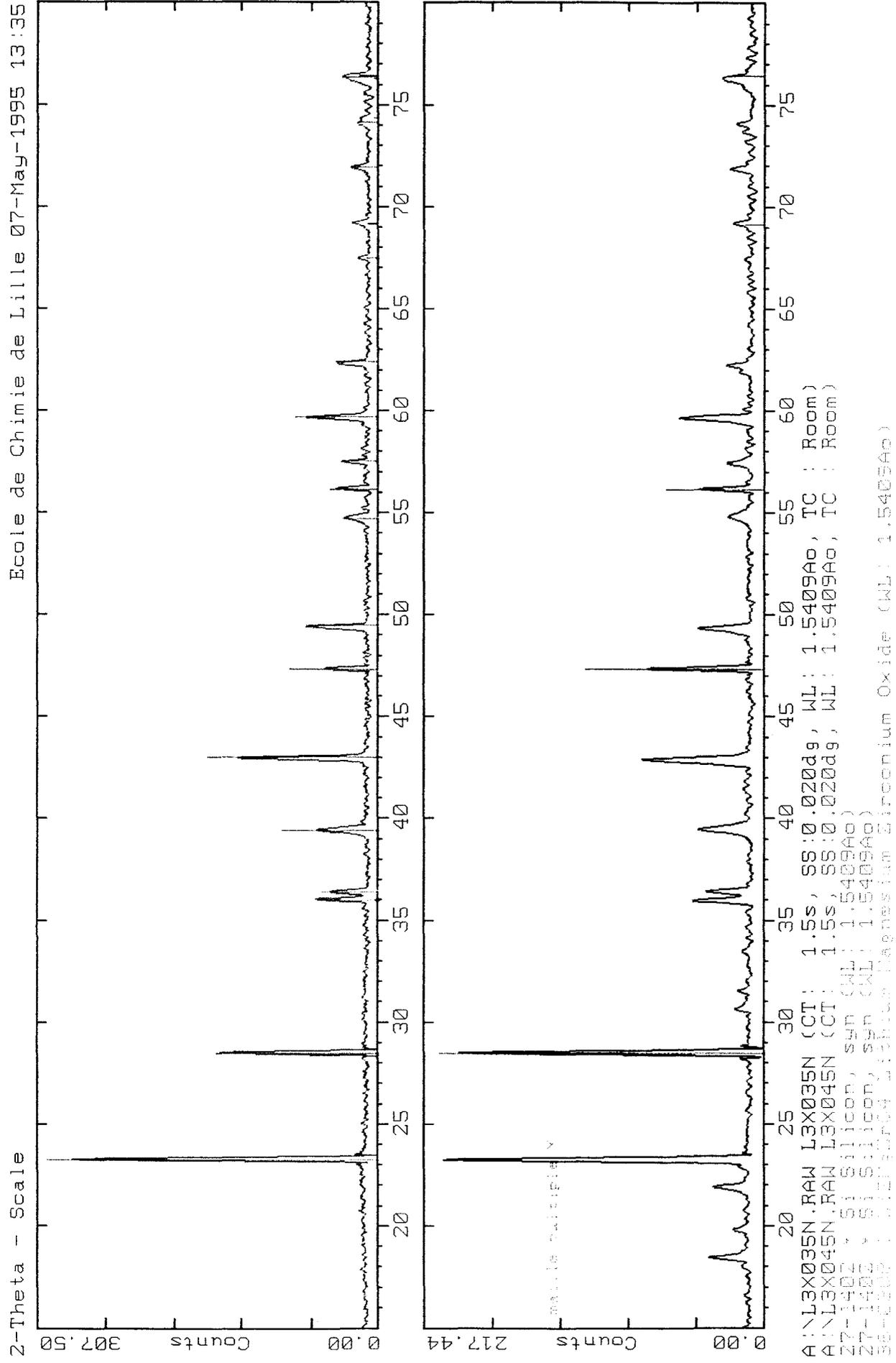


Figure 27 : Spectres de diffraction des rayons X $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ de maille multiple et $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ n°36-0308

le premier à signaler l'existence de ce composé, l'avait, lui même, obtenu par chauffage à 1050°C pendant 24 heures.

L'utilisation de températures plus élevées, (1050 et 1200°C pendant trois heures) ne conduit pas à la disparition totale de MgO.

3)-Etude des autres lignes du ternaire Li₂O-ZrO₂-MgO

Différentes compositions ont été étudiées sur les lignes de Li_{2(1-x)ZrMg_xO₃} et Li_{2(1+x)Zr(1-x)Mg_xO₃}. Il n'a cependant pas été possible de mettre en évidence de domaine de solution solide de type Li₂ZrO₃ sur ces deux lignes. Pour des taux de substitution très faibles, (2 %), les spectres de diffraction des rayons X, montrent que le zirconate de lithium n'est pas obtenu pur. Compte tenu des limites de détection de la diffraction des rayons X il faut considérer qu'il n'existe pas de domaine de solution solide de type Li₂ZrO₃ pour ces lignes.

4)-Conclusion sur les substitutions par le magnésium

Les substitutions par le magnésium semblaient être a priori très intéressantes. En effet l'ion Mg²⁺ correspond exactement aux critères de choix des substituants fixés au début de ce chapitre. D'une part ce cation présente en coordination 6 un rayon ionique très voisin de ceux du Zirconium IV et du lithium I et d'autre part, les calculs sur son potentiel d'activation sous irradiation montrent que son utilisation dans les céramiques à base de zirconate de lithium n'est pas soumise à limitation.

Malheureusement, le domaine d'existence de solution solide de type Li₂ZrO₃ dans le ternaire Li₂O-ZrO₂-MgO est particulièrement restreint et ne permet pas, sur la base des objectifs définis de retenir ces substitutions pour les essais d'extraction du tritium.

IX SUBSTITUTIONS PAR UN CATION TETRAVALENT : L'ETAIN

1)-Synthèses

Les synthèses ont été réalisées par réaction solide-solide entre les oxydes. L'homogénéisation des produits de départ a été assurée soit par broyage en mortier d'agate pour les petites quantités de laboratoire, soit en broyeur planétaire pour les synthèses de barreaux céramiques. Toutes ces synthèses se sont déroulées à 1000°C pendant trois heures.

2)-Ligne : $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$

Les spectres de diffraction X montrent l'existence sur cette ligne de trois domaines distincts. Jusqu'à $x = 0.17$, seules les raies du zirconate de lithium sont présentes sur les spectres. Au-delà, les raies caractéristiques du stannate de lithium Li_2SnO_3 (n° JCPDS 31-0761), viennent s'ajouter. Ces deux phases coexistent jusqu'à $x = 0.9$ où seules les raies de Li_2SnO_3 sont visibles.

Les raies du zirconate de lithium ont été mesurées pour x compris entre 0.02 et 0.2 et les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés, après étalonnage des spectres par le silicium. Le tableau (11) rassemble les résultats obtenus.

$x \cdot 100$	Formule de composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	V (Å ³)
0	Li_2ZrO_3	5.4243(7)	9.024(1)	5.4242(7)	112.69(1)	244.9(1)
2	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_3$	5.432(1)	9.024(2)	5.419(2)	112.76(1)	245.0
4	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$	5.423(1)	9.027(1)	5.415(1)	112.69(2)	244.5
6	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.94}\text{Sn}_{0.06}\text{O}_3$	5.422(1)	9.026(2)	5.416(1)	112.68(1)	244.6
8	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_3$	5.420(1)	9.020(1)	5.413(1)	112.67(1)	244.1
10	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_3$	5.420(1)	9.010(2)	5.410(1)	112.70(2)	243.6
15	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	5.419(2)	9.003(2)	5.409(2)	112.77(2)	243.5
17	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.83}\text{Sn}_{0.17}\text{O}_3$	5.417(2)	9.000(3)	5.407(2)	112.73(2)	243.2
20	$\text{Li}_2\text{Zr}_{0.80}\text{Sn}_{0.20}\text{O}_3$	5.417(2)	9.004(3)	5.406(2)	112.74(2)	243.0

Tableau 11 : Résultats des affinements des paramètres de la maille monoclinique de Li_2ZrO_3 sur la ligne $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ du ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2$

Les paramètres a , b et c de la maille monoclinique diminuent quand le taux d'étain substitué augmente (figure 29). Dans le cas de la variation du volume, représentée sur la figure 28, on constate une stabilisation à partir de $x = 17\%$. Cette valeur de substitution sera donc prise comme limite supérieure de la solution solide.

La diminution du volume de la maille correspond à la diminution du volume total occupé par les cations dans la maille ; le rayon ionique de Sn^{4+} est, en effet, inférieur à celui de Zr^{4+} .

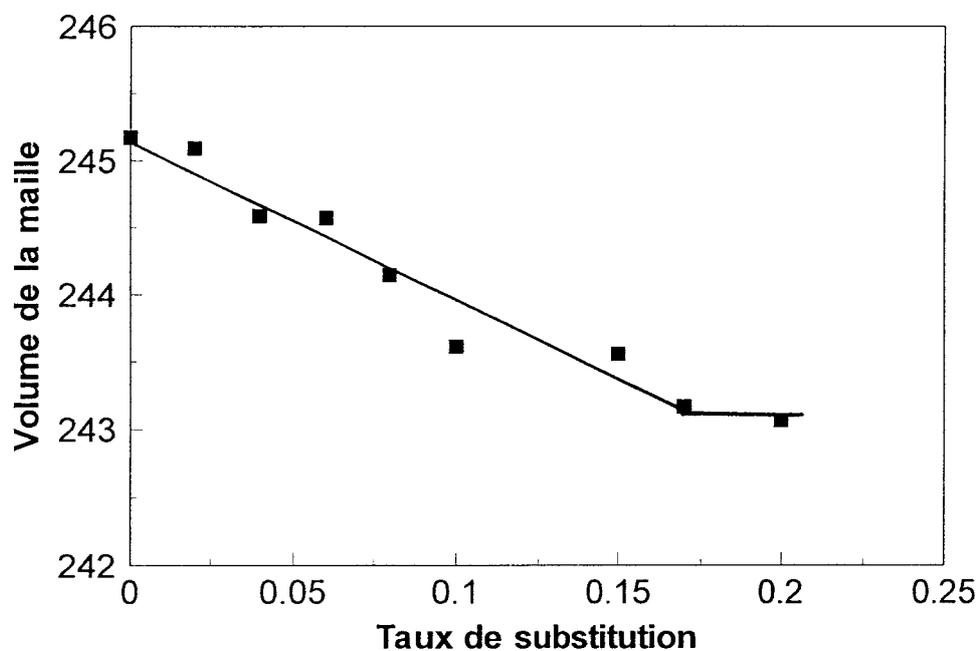


Figure 28 : Variation en Å^3 du volume de la maille monoclinique de Li_2ZrO_3 en fonction du taux d'étain substitué

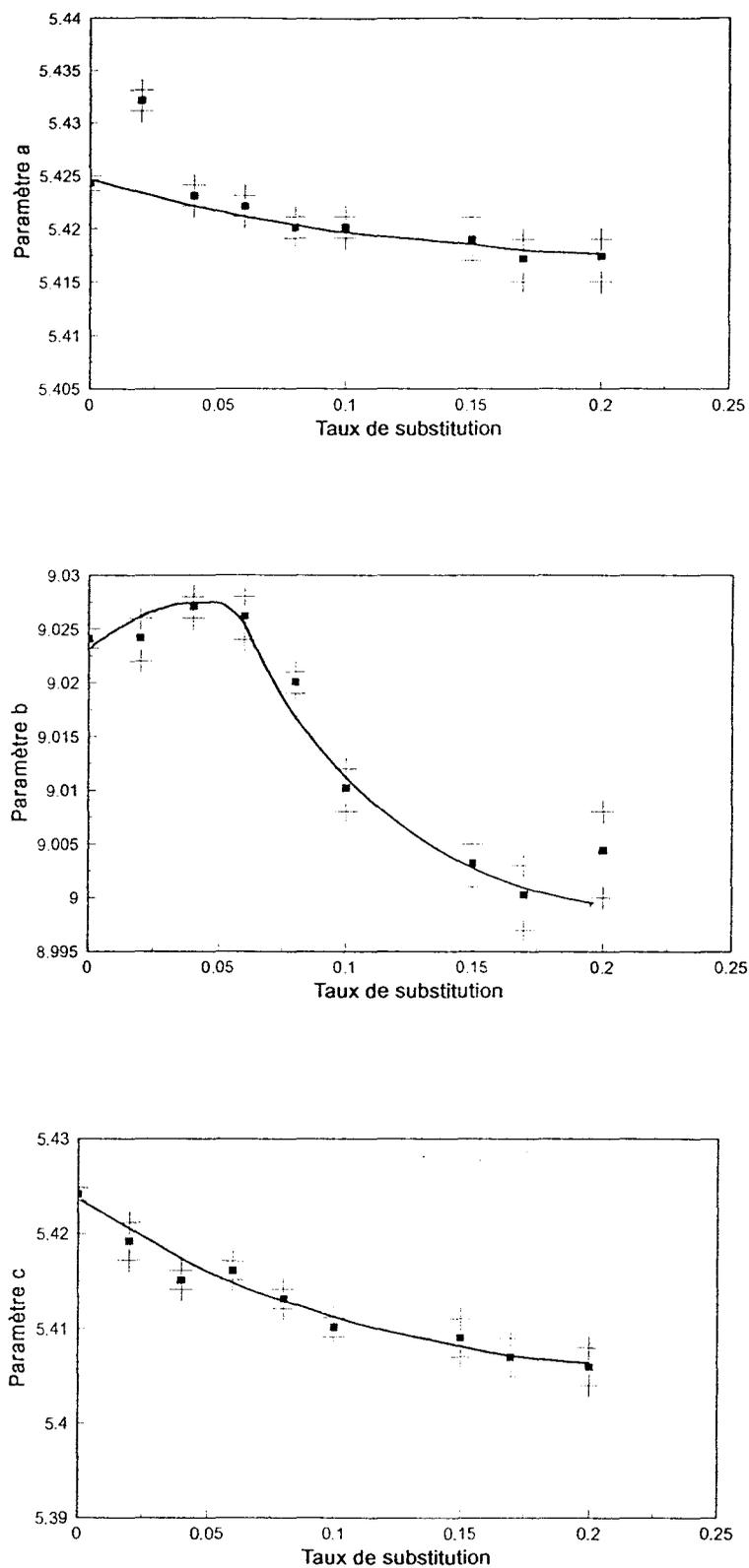


Figure 29 : Variation des paramètres de la maille monoclinique en fonction du taux d'étain substitué

3)-Autres lignes du ternaire

Sur la ligne de formulation $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_{3/2x}\text{O}_3$, un domaine de solution solide très restreint existe jusqu'à une valeur du taux de substitution de 0.04. Au-delà, coexistent à la fois le zirconate de lithium, le stannate de lithium et la zircone jusqu'à $x = 0.5$. A partir de cette valeur, seul le stannate et la zircone sont présents.

Aucun des autres mécanismes de substitution ne génère de domaine de solution solide. Sur les lignes de formulation $\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrSn}_{1/2x}\text{O}_3$ et $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{(1-1/4x)}\text{Sn}_{3/4x}\text{O}_3$, les compositions correspondant aux premiers taux de substitution (2 %), conduisent à des mélanges biphasés de zirconate de lithium et de zircone.

4)-Conclusion

Le domaine de solution solide généré par substitution par l'étain n'est étendu que sur une seule ligne du ternaire. Ces substitutions ne permettent donc pas d'envisager la consommation du lithium sans modifications structurales du zirconate. Cependant la taille importante du domaine linéaire mis en évidence laisse une grande latitude dans le choix d'une composition initiale pouvant présenter de meilleures caractéristiques physico-chimiques que le zirconate stoechiométrique.

X CONCLUSION SUR L'OBTENTION DE DOMAINES DE SOLUTIONS SOLIDES

Seules les substitutions effectuées avec Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} et Sn^{4+} , ont été détaillées ici. Il faut cependant noter que des essais d'obtention de domaines de solution solide de type Li_2ZrO_3 ont également été réalisés avec du cobalt II et du titane IV.

Dans le cas du cobalt, nous avons déjà signalé son fort potentiel d'activation sous irradiation qui l'écarte a priori des applications envisagées en fusion thermonucléaire. De plus, l'étude préliminaire qui a été effectuée sur les composés substitués par Co^{2+} , avant de disposer des

calculs d'activation, montre qu'ils ne sont pas stables thermiquement. En effet en présence d'oxygène, le cobalt II se transforme très rapidement en cobalt III. Cette oxydation se manifeste notamment par la transformation de CoO en Co_3O_4 intervenant dès 500°C et par la décomposition de $\text{Li}_2\text{ZrCoO}_4$ en LiCoO_2 et Li_2ZrO_3 .

Ces différentes limitations font que, malgré la mise en évidence d'un domaine de solution solide sur la ligne $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Co}_x\text{O}_3$, s'étendant jusqu'à $x = 10\%$ environ, ce cation n'a pas été retenu pour les caractérisations ultérieures.

En ce qui concerne le titane, nous avons pu confirmer les résultats obtenus par O. Renault¹⁹ dans un travail effectué parallèlement au notre. Ces résultats montrent l'existence d'un domaine de solution solide sur la ligne $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ dont la limite est proche de $x = 10\%$. Notons que dans le cadre de notre étude, nous avons fixé cette limite supérieure à $x \sim 0.08$. Cette différence s'explique vraisemblablement par le mode de synthèse employé, voie sol-gel dans un cas et réaction solide-solide dans l'autre. De plus, comme dans le cas des substitutions par l'étain, l'absence de domaine de solution solide de taille significative sur les autres lignes étudiées a été montrée. Cette caractéristique qui semble spécifique des substituants au degré +4 est en accord avec l'absence de domaine d'existence pour Li_2ZrO_3 , sur la ligne ZrO_2 - Li_2O .

Au vu de ces différentes observations, seuls les composés substitués par le cuivre, le nickel, le magnésium (et l'étain) ont été sélectionnés pour la suite de ce travail.

Bien que les céramiques obtenues par substitution par le magnésium soient dans la majorité des cas biphasées, l'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques a néanmoins été entreprise. Ce cation ne s'activant que très faiblement sous irradiation, son addition, à des taux variables, pouvant cependant entraîner une variation des caractéristiques de frittabilité, de résistance mécanique du zirconate, ainsi qu'une amélioration de ses propriétés de relâchement.

¹⁹O. Renault
Thèse 1994
Ecole polytechnique

En ce qui concerne les produits substitués par l'étain, l'obtention d'un domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 sur une unique ligne du ternaire $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SnO}_2$, ne permet pas non plus d'assurer la stabilité structurale de la céramique lors de la consommation du lithium. Toutefois, sa présence au sein de la structure du zirconate est, également, dans ce cas, susceptible de modifier favorablement les caractéristiques de la céramique tritigène avant irradiation et éventuellement d'augmenter son aptitude au relâchement du tritium, comme cela a été montré pour Ti^{4+} par O. Renoult.

Les domaines de solution solide mis en évidence dans le cas des substitutions par le cuivre et le nickel sont eux, particulièrement intéressants. Une représentation agrandie de ces domaines est donnée figure (30). L'une des lignes de consommation du lithium les plus avantageuses est également représentée.

Dans les deux cas étudiés, la ligne $\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrM}_x\text{O}_3$, (pour $M = \text{Ni}$ ou Cu) peut être considérée comme la limite des domaines de solution solide du côté des compositions déficitaires en lithium. En effet si on étudie d'autres lignes dont le taux de zircon est plus élevé, les domaines de solution solide sont alors quasiment inexistantes. Cette ligne représente donc la limite à ne pas franchir si l'on désire préserver la stabilité structurale de la céramique irradiée.

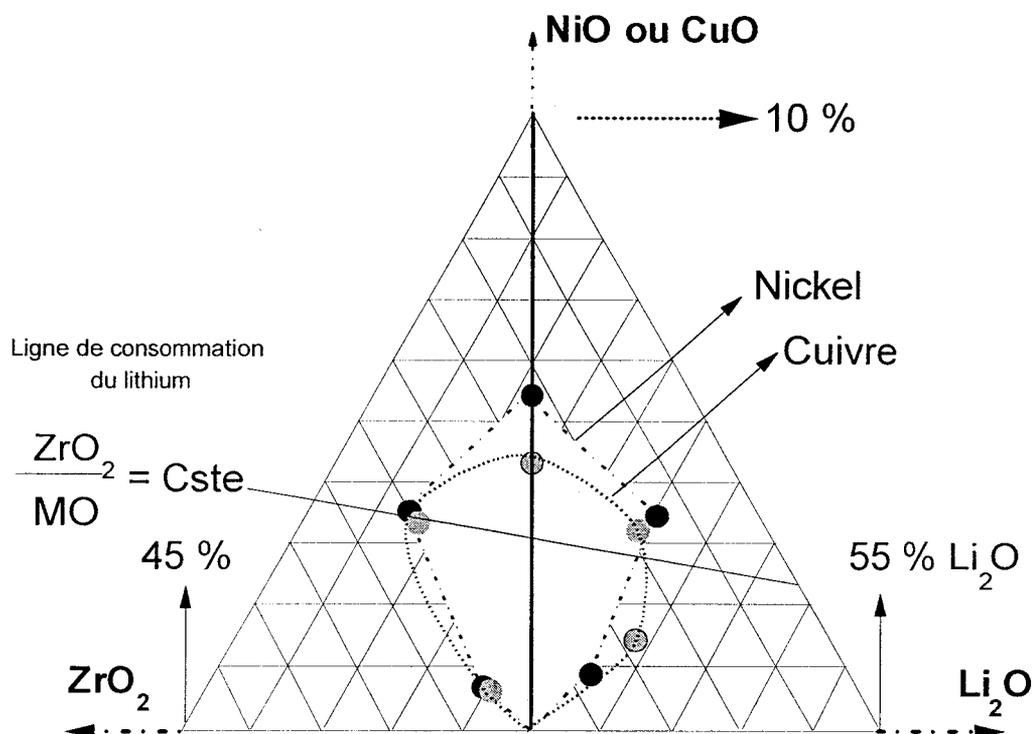


Figure 30 : Représentation des domaines de solution solide de type Li_2ZrO_3 obtenus par substitutions par le cuivre et le nickel et visualisation d'une ligne de consommation du lithium traversant ces deux domaines

Le choix d'une composition initiale peut a priori se faire dans tout le domaine de solution solide. Cependant les compositions les plus riches en lithium présentent des caractéristiques mécaniques et microstructurales insuffisantes (chapitre III). Seuls les éléments proches de la ligne centrale des ternaires disposent de caractéristiques globales suffisamment bonnes pour être retenus pour constituer le matériau de départ.

Compte tenu de l'importance des domaines mis en évidence, une composition située à l'intersection de la ligne Li_2ZrO_3 -MO et de la ligne de consommation représentée sur la figure 20 permet de disposer de manière isostructurale d'environ 6% du lithium dans le cas du cuivre et vraisemblablement un peu plus dans le cas du nickel (~ 7%). Ces valeurs qui constituent une limite de sécurité sont acceptables par rapport au taux de "burn up" de 10 % , calculé pour Li_2ZrO_3 en fin de vie du réacteur DEMO.

CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE DE $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

I INTRODUCTION

Lors de l'étude du domaine de stabilité de Li_2ZrO_3 dans le ternaire $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-CuO}$, nous avons montré l'existence d'une phase de formule $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ dont le spectre diffère sensiblement de celui présenté dans le fichier J.C.P.D.S sous le numéro 41-0059.

Sa teneur élevée en cuivre ainsi que sa conductivité ionique 50 fois plus élevée que celle du zirconate (chapitre III) sont deux caractéristiques a priori favorables à l'obtention de bonnes performances en extraction du tritium.

Il est donc apparu intéressant d'approfondir la connaissance de cette phase et notamment d'effectuer son analyse structurale.

II GENERALITES SUR LES STRUCTURES DES COMPOSES DE TYPE Li_2MXO_4

La famille des composés de type Li_2MXO_4 ($X = \text{Zr, Hf}$; $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) a été mise en évidence par M Castellanos et al¹. Deux sous-groupes sont distingués:

- les phases dénommées α pour $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co}$ et Zn qui possèdent une structure de type $\alpha\text{-LiFeO}_2$
- les phases dénommées β : $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$, $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ et $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$ présentant une structure voisine mais de groupe d'espace différent.

Dans le premier sous-groupe, seule la structure de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ a été déterminée par affinement à partir du spectre de poudre². Les autres phases présentent le même spectre de diffraction des rayons X et sont supposées isostructurales. Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace $I4_1/amd$ et leur structure peut être décrite comme un empilement de deux mailles de type NaCl selon l'axe c. Ce doublement de paramètre se justifie par l'existence d'un ordre entre les couches d'octaèdres contenant les ions Li^+ , d'une part, et ceux contenant M ou X, répartis de façon statistique, d'autre part. (Figure 1)

¹ Castellanos M., Chavez Martinez M et West A.R.
Zeitschrift für Kristallographie 190, 161-169 (1990)

² Castellanos M., West A. R., Reid W.B.
Acta Cryst. (1985), 1709-14 section C41

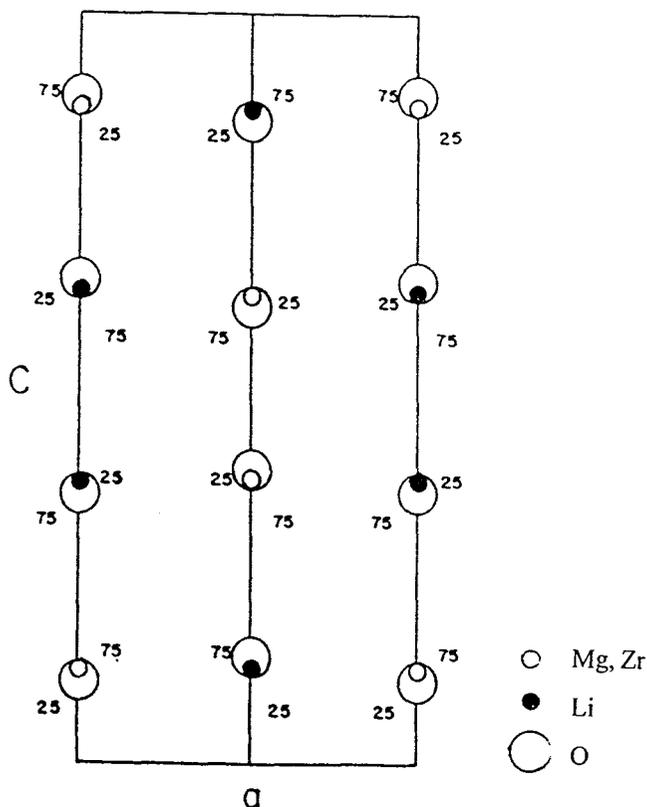


Figure 1: Projection suivant l'axe b de la maille des composés du type Li_2MZrO_4 cristallisant dans le groupe d'espace $I4_1/amd$

Comparé au schéma théorique d'un empilement compact d'ions O^{2-} , on observe cependant les différences suivantes :

- une élongation de l'axe c (tableau 1),
- un léger déplacement des atomes d'oxygène,
- une distorsion des octaèdres formés d'atomes d'oxygène,
- une liaison Li-O anormalement longue (2.44 Å).

<i>PHASES</i>	<i>Paramètre a</i>	<i>Paramètre c</i>	<i>Rapport c/a</i>	<i>Couleur</i>
Type α				
Li ₂ MgZrO ₄	4.209(1)	9.145(2)	2.173	blanc
Li ₂ MgHfO ₄	4.187(1)	9.159(3)	2.187	
Li ₂ MnZrO ₄	4.247(6)	9.241(3)	2.176	brun
Li ₂ MnHfO ₄	4.220(3)	9.270(10)	2.197	
Li ₂ FeZrO ₄	4.193(1)	9.003(3)	2.147	ocre
Li ₂ FeHfO ₄	4.188(1)	8.987(4)	2.146	
Li ₂ CoZrO ₄	4.2342(8)	8.934(3)	2.110	brun
Li ₂ CoHfO ₄	4.2101(6)	8.929(3)	2.121	
Li ₂ ZnZrO ₄	4.2364(6)	9.004(2)	2.125	blanc
Li ₂ ZnHfO ₄	4.206(1)	9.129(5)	2.171	
Li ₂ NiZrO ₄	4.266(6)	8.497(18)	1.992	vert
Li ₂ NiHfO ₄	4.225(1)	8.702(2)	2.060	
Type β				
Li ₂ NiHfO ₄	4.1387(4)	9.426(2)	2.416	vert
Li ₂ CuZrO ₄	4.1630(6)	9.404(2)	2.259	vert
Li ₂ CuHfO ₄	4.1405(4)	9.423(2)	2.276	

Tableau 1 : Données cristallographiques pour Li₂MXO₄

Toutes ces déformations trouvent leur signification dans la forte répulsion électrostatique entre les ions Zr⁴⁺ et M²⁺.

Dans le cas du second sous-groupe, les spectres de diffraction des rayons X sont sensiblement différents : ils présentent à la fois un déplacement significatif de certaines raies ainsi que l'apparition de raies supplémentaires (figure 2). Ces différences entre les spectres des deux familles pourraient être interprétées par l'apparition d'un ordre dans la répartition des ions bivalents et tétravalents. Aucune étude cristallographique n'a cependant été entreprise afin de confirmer cette hypothèse.

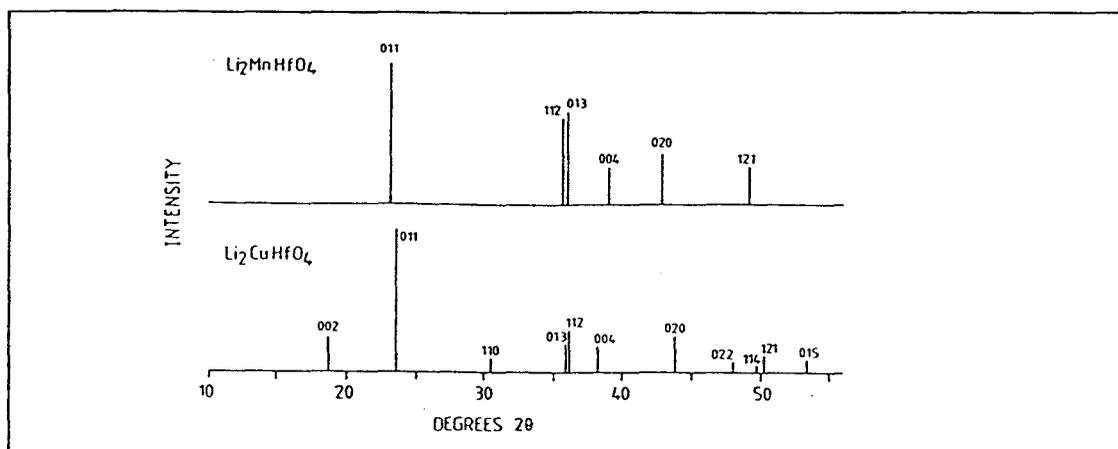


Figure 2: Spectres de diffraction de $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ et $\text{Li}_2\text{HfCuO}_4^{(1)}$ illustrant les différences entre les deux sous groupes de la famille de composés Li_2MXO_4

Castellanos et al¹ insistent sur les conditions de synthèse nécessaires pour obtenir les composés de cette famille. Celles-ci sont parfois drastiques ; la température de synthèse ainsi que l'atmosphère se sont révélées particulièrement importantes. L'ensemble de ces conditions est résumé dans le tableau 2.

PHASES	TEMPERATURE DE SYNTHÈSE (°C)	TEMPS DE CUISSON (h)	ATMOSPHERE
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	1050	24	air
$\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	1400	0.5	air
$\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$	1330	0.5	N_2
$\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	1330	0.5	N_2
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	1030	6	air
$\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	1100	6	air
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	1140	0.5	N_2
$\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	1325	0.5	N_2
$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$	> 1400 et trempe	0.5	N_2
$\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	> 1400 et trempe	0.5	N_2
$\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	1125	0.5	O_2
$\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$	1150	0.5	O_2
$\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	1300	0.5	air
$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	1400	0.5	air

Tableau 2 : Conditions de synthèse des phases de la famille Li_2MZrO_4

Dans l'ensemble des composés de la famille des zirconates de lithium il existe également une variété dont la structure est proche de α -LiFeO₂ et qui cristallise dans le groupe d'espace I4₁/amd : Li₂ZrO₃ Haute Température ou Li₂(Li_{0,66}Zr_{1,33})O₄. Cette phase, obtenue par Quintana et al¹ par fusion d'une composition correspondant à la stoechiométrie de Li₄ZrO₄ à 1400°C, serait, selon les auteurs, une variété intermédiaire entre la forme monoclinique du zirconate et une forme cubique existant pour des températures supérieures à 1450°C. Sa structure présente un ordre partiel entre les octaèdres contenant Li⁺ et (Li⁺, Zr⁴⁺) en répartition statistique (figure 3).

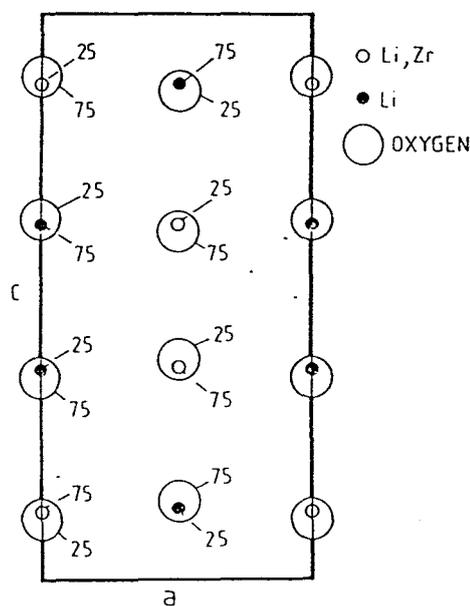


Figure 3 : Projection suivant l'axe b de la maille de Li₂ZrO₃ haute température cristallisant dans le groupe d'espace I4₁/amd

¹Quintana P., Leal J., Howie R.A. et West A.R.
Mater Res. Bull.24 (1989) 1385-9

III OBTENTION D'UNE NOUVELLE VARIÉTÉ POLYMORPHIQUE DE $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

1)-Conditions d'obtention

Au cours de l'étude du pseudo-binaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-CuO}$ nous avons obtenu pour la composition centrale (50% CuO : 50% Li_2ZrO_3) un composé présentant un spectre de diffraction des rayons X similaire à celui de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ décrit par Castellanos et al¹ mais contenant trois raies supplémentaires et un léger dédoublement de certaines raies. La synthèse a été effectuée par chauffage du mélange réactionnel à 1000°C pendant trois heures suivi d'un refroidissement lent.

Deux interprétations sont alors possibles; le spectre obtenu correspond :

- soit à un mélange de deux phases dont l'une est $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \beta$
- soit à une forme nouvelle de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

La réalisation d'un spectre de diffraction X sur diffractomètre Siemens D-5000 avec un temps d'intégration de 15 secondes et un pas de 0.02 (2) a permis de mesurer avec précision les différentes raies et de choisir entre les deux hypothèses (figure 4).

L'utilisation du programme TREOR² permet l'indexation de toutes les raies présentes sur le spectre et donc de conclure à la validité de la seconde hypothèse formulée : la présence d'une phase pure que nous avons dénommée $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$. La maille proposée est orthorhombique et les paramètres de maille s'affinent aux valeurs :

$$a = 5.861(1)$$

$$b = 5.892(1) \quad F23 = 22 (0.008508, 123)^2$$

$$c = 9.410 (2)$$

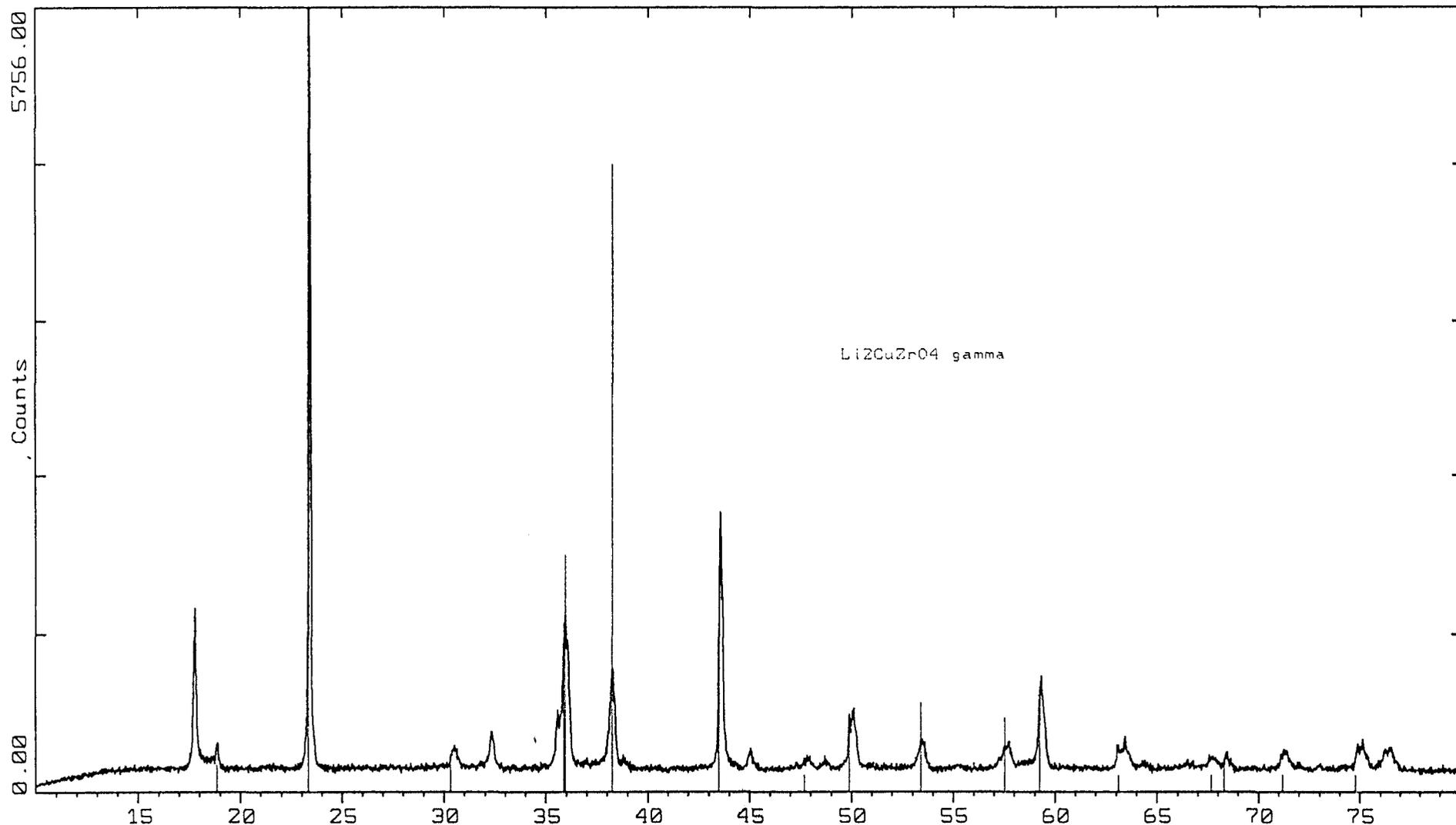
Cette maille se déduit de celle de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \beta$ par les relations :

$$a_\gamma \approx a_\beta \sqrt{2}$$

$$b_\gamma \approx b_\beta \sqrt{2}$$

$$c_\gamma \approx c_\beta$$

² Programme TREOR : G.S. Smith and R.J. Snyder, J. Appl. Crystallogr., 12, 60 (1979)



A:\N11LONG.RAW N11LONG (CT: 15.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
41-0059 1 Li₂CuZrO₄ Lithium Copper Zirconium Oxide (WL: 1.5406Ao)

Figure 4 : Spectre de diffraction de Li₂CuZrO₄ γ

2)-Etude de la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$

- Par diffraction X

Rappelons que $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ β a été synthétisé par Castellanos et al¹ sous oxygène à une température de 1125°C.

Nous avons effectué des recuits successifs de la phase obtenue à 1000°C sous air. Ces recuits de trente minutes sont suivis d'une trempe à l'air. L'ensemble des spectres obtenus en fonction de la température de cuisson est présenté sur le diagramme de la figure 5.

On constate que l'intensité de la première raie du spectre, indexée 011 dans la maille orthorhombique, diminue régulièrement jusqu'à sa disparition totale pour le produit trempé à partir de 1060°C. Le spectre du composé ainsi obtenu correspond exactement à celui annoncé par la littérature et répertorié dans le fichier J.C.P.D.S (N° 41-0059) pour la forme β . L'indexation de ce spectre conduit aux paramètres de maille:

$$a = 4.164(1)$$

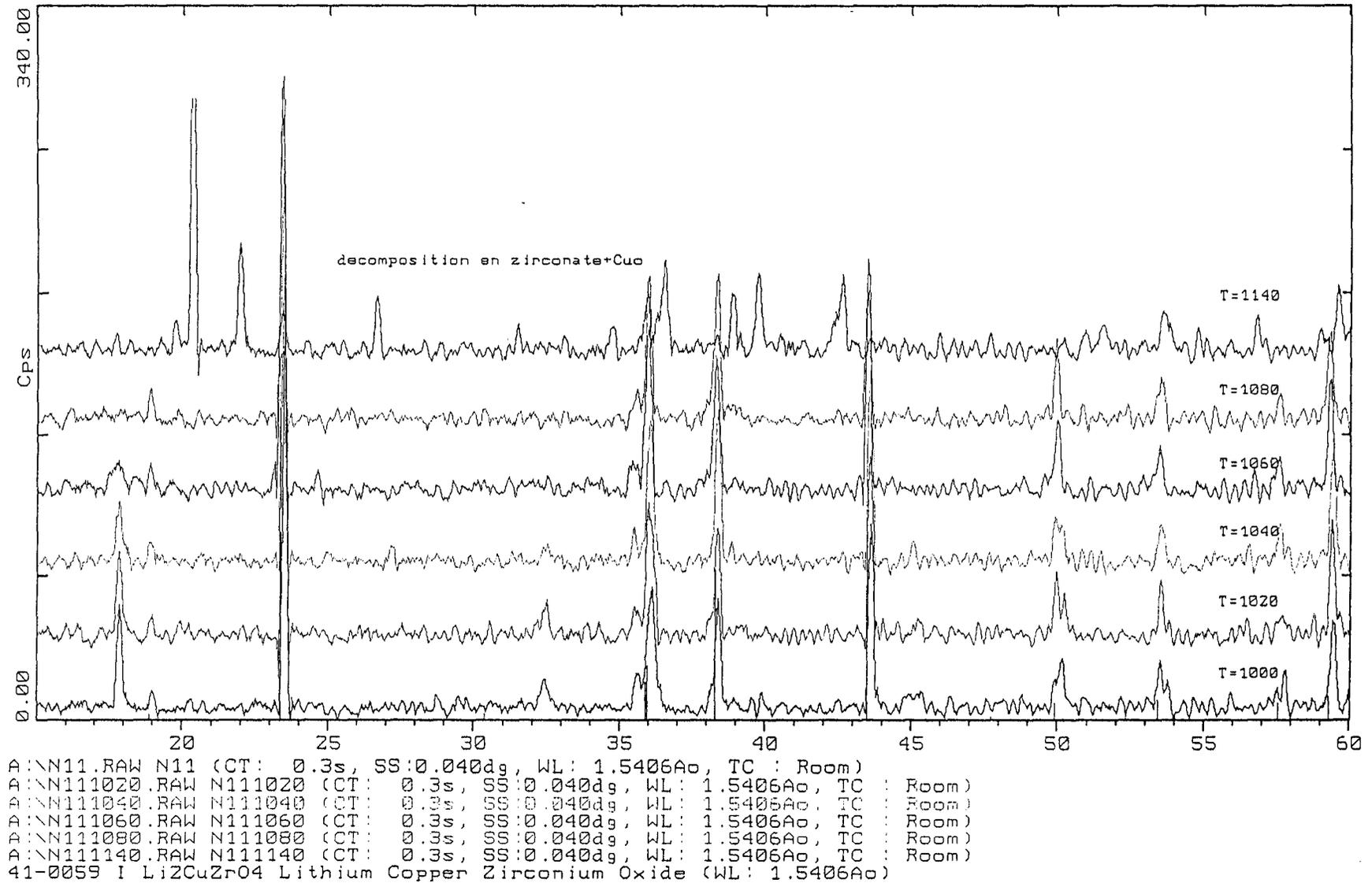
$$c = 9.397(3)$$

Ces paramètres sont en bon accord avec ceux trouvés par Castellanos et al¹.

Les produits trempés à partir d'une température supérieure à 1060°C présentent un spectre caractéristique d'une décomposition partielle de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ en Li_2ZrO_3 monoclinique et CuO.

En conclusion, $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ β est en fait une phase stable uniquement à haute température et qui peut s'obtenir par trempe à la température ambiante.

Sur le film réalisé dans une chambre de type Guinier Lenné (figure 6), on distingue nettement la transformation de la phase β en γ : les raies supplémentaires disparaissent ainsi que les dédoublements caractéristiques de la distorsion orthorhombique. La température de transition a été estimée par cette méthode à 550°C.

Figure 5 : Diagramme de diffraction en fonction de la température de recuits de la phase γ 

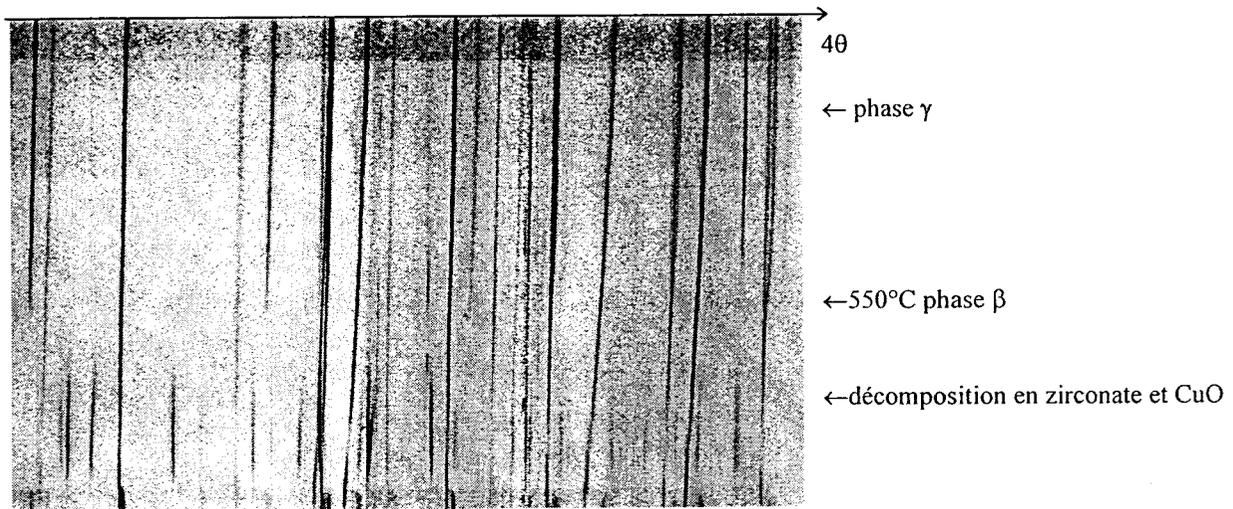


Figure 6 : film réalisé en chambre Guinier Lenné montrant la transition entre les phases γ et β

Afin d'étudier la réversibilité de cette transformation, une nouvelle étude a été réalisée sur diffractomètre SIEMENS D5000. Le diagramme de diffraction obtenu (figure 7) confirme la température de transition ainsi que son caractère réversible. Cependant dans ce cas la décomposition du produit n'est pas observée. Cette différence s'explique par des considérations cinétiques. Dans le cas des spectres obtenus avec le diffractomètre SIEMENS, la vitesse de chauffage est largement supérieure à celle utilisée dans la chambre Guinier Lenné. Il est donc possible que la décomposition n'ait pas le temps de se produire.

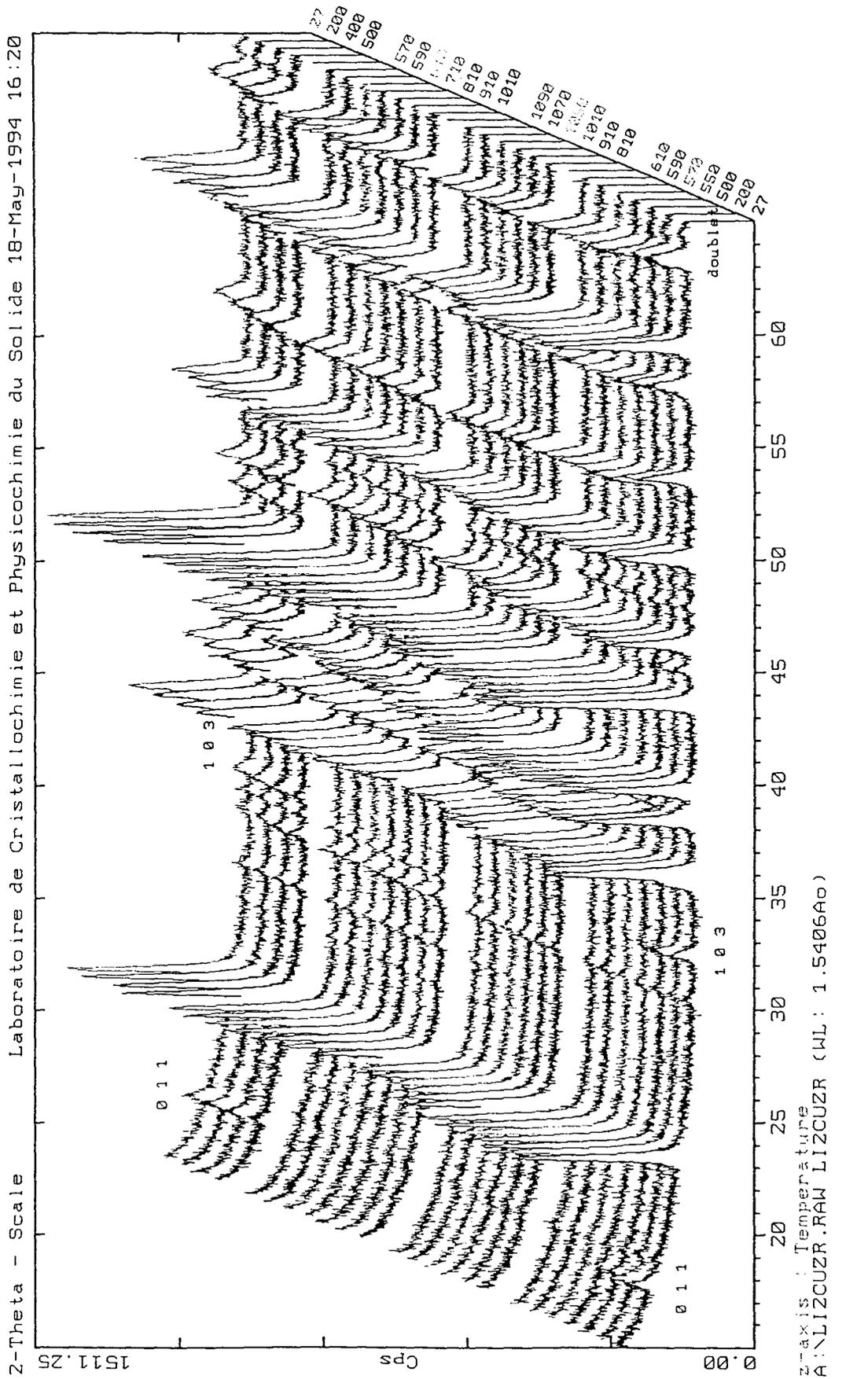


Figure 7 : Diagramme de diffraction en fonction de la température

- Etude dilatométrique.

Cette technique s'est révélée particulièrement efficace pour mettre en évidence la transition $\beta \Leftrightarrow \gamma$ ainsi que son caractère réversible. Douze cycles ont été réalisés entre 200°C et 825°C et les coefficients d'expansion linéaire (α) ont été calculés à partir du troisième segment (deuxième montée de 200 à 825 °C)

Un accident dilatométrique, attribué à la transition est observé dès la seconde montée en température. Un léger infléchissement de la courbe se produit et le coefficient d'expansion linéaire varie, passant d'une valeur de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-5}$ à $1,9 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Classiquement, α augmente avec la température pour un composé défini de structure thermiquement stable. La courbe et les valeurs du coefficient alpha confirment donc ici une transition autour de 575°C (Figures 8 et 9).

Le diagramme obtenu lors du cyclage en température montre que les courbes de montée et descente en température sont parfaitement superposables. L'accident dilatométrique signalé précédemment se retrouve à la fois sur les courbes de montée et de descente, confirmant la réversibilité de la transition.

- Mesures de conductivité.

Les mesures de conductivité n'ont pas permis de mettre en évidence la transition entre les deux phases. Notons toutefois que la conductivité de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ est cinquante fois supérieure à celle du zirconate de lithium.

-ATD

Sur les courbes d'ATD, réalisées à partir de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ γ , la transition n'est pas nettement observée. Seule une légère inflexion est détectable autour de 550°C.

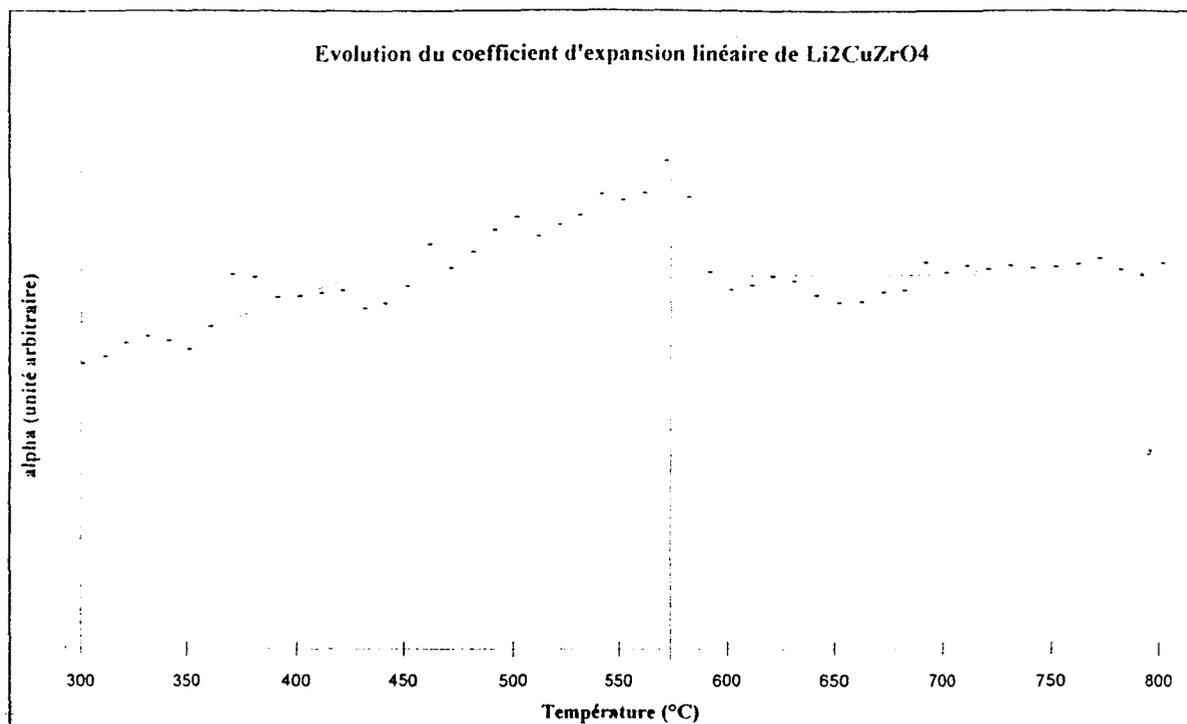


Figure 8 : Variation du coefficient de dilatation thermique de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

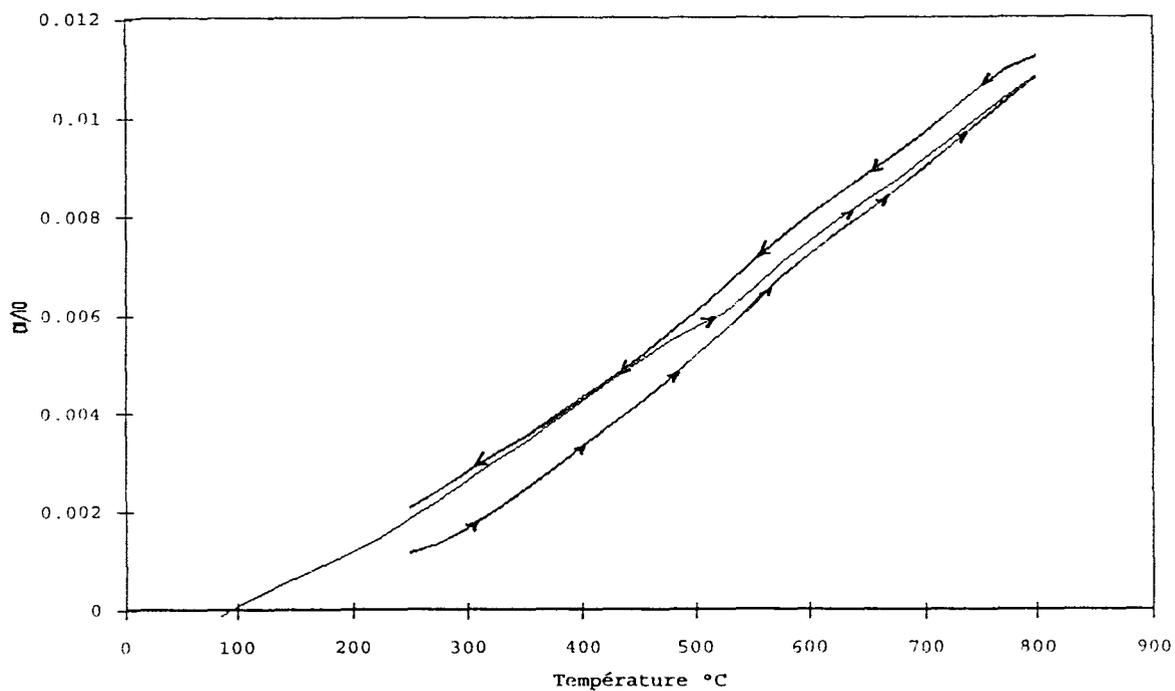
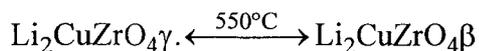


Figure 9 : Courbes dilatométriques de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ montrant la transition réversible entre les deux variétés polymorphiques

3)-Conclusion

L'étude réalisée a permis la mise en évidence par synthèse à 1000°C suivie d'un refroidissement lent d'une nouvelle variété polymorphique de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Cette phase, stable à température ambiante, se transforme à 550°C en $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \beta$ (n° 41-0059) :



IV ANALYSE STRUCTURALE DES DEUX VARIETES

1)-Synthèse de monocristaux

a)-*Différentes techniques utilisées*

De nombreux essais ont été réalisés. Le tableau 3 présente les principaux et précise les résultats obtenus.

DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE	RESULTATS ET PROBLEMES RENCONTRES
1-Dissolution à chaud de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$ dans un sel de lithium (LiBr, LiCl, LiBr+LiCl, LiOH), dans un tube scellé d'or ou de silice suivie d'un refroidissement lent.(2 à 5 °C/heure)	-Obtention de cristaux de CuO -Obtention de poudre de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$ -Réaction de Li avec SiO_2 -Réaction de Cu avec l'or
2- Oxydation in-situ de cuivre métallique intimement mélangé à Li_2ZrO_3 par décomposition lente de KClO_3 dans un tube scellé d'or	- Obtention de poudre de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$
3- Refroidissement lent d'une poudre de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$ préalablement portée à 950°C	- Obtention de poudre de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$
4- Synthèse hydrothermale en tube de quartz : Dissolution dans l'eau de sels de lithium et de cuivre en présence d'une poudre de zircon en suspension ; maintien pendant une semaine à 75°C et 20 bars	- Pas de réaction
5-Synthèse sous haute pression (4000 bars) et haute température (700°C) à partir de mélange de zirconate et d'oxyde de cuivre, de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$ seul, d'oxyde de lithium et de cuivre et de tetrachloro zirconium et suivie d'un refroidissement contrôlé.	- Décomposition des produits éventuellement formés
6- $\gamma\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$ chauffé à 1200°C sous tube de platine scellé et refroidissement lent	- Monocristaux de $\beta\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$

Tableau 3 : Essais d'obtention de monocristaux de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$

b)-Obtention des monocristaux

Une poudre de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ γ scellée dans un tube de platine a été portée à 1200°C pendant trois heures avant de subir un refroidissement lent jusqu'à 100°C . Dans le tube, une poudre très grossière a été récupérée et s'est révélée être constituée d'un ensemble de petits cristaux de couleur verte, de géométrie irrégulière mais bien séparés les uns des autres.

Dans le mélange obtenu, nous avons pu sélectionner différents monocristaux de géométrie relativement régulière mais de petite taille.

2)-Etude structurale de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ β

a)-Détermination de la maille

L'enregistrement a été effectué sur un diffractomètre quatre cercles PHILIPS PW 1100. La radiation $\text{Mo K}\alpha$ monochromatisée par une lame de graphite a été utilisée ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$).

Le centrage du monocristal à l'intersection des trois axes de rotation étant réalisé, la recherche de maille et de la matrice d'orientation est effectuée par la méthode du Peak Hunting: le diffractomètre explore l'espace réciproque de manière systématique et repère les angles χ , θ et φ , correspondant à 25 réflexions. Le calculateur détermine alors les plus courts vecteurs non coplanaires de l'espace réciproque et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs dans un trièdre de référence.

Un traitement mathématique permet d'obtenir la maille directe dans laquelle les 25 réflexions sont indexées. Les angles χ , θ et φ , sont ensuite remesurés avec des fentes compteur fines, ce qui permet d'augmenter la précision des mesures, les paramètres définitifs de la maille directe sont finalement affinés par la méthode des moindres carrés à partir des angles θ et de l'indexation proposée.

Les paramètres de maille du monocristal testé sont :

$$a = 4.1658 (7)$$

$$b = 4.1658 (7)$$

$$c = 9.432 (2)$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Le réseau est quadratique I.

Ces résultats montrent que le cristal obtenu correspond à la phase $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ β qui cristallise en effet dans le système quadratique.

b)-Résolution structurale.

L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé en explorant $\frac{1}{2}$ espace réciproque correspondant à $-5 \leq h \leq 5$, $-5 \leq k \leq 5$, $0 \leq l \leq 13$ et un intervalle angulaire de $2 \leq \theta \leq 30^\circ$. La technique de balayage ω - 2θ utilisée a conduit à 445 réflexions mesurées dont 430 satisfont le critère $I > 3\sigma(I)$. Les réflexions hkl et khl sont de même intensité, le groupe de Laue est donc 4/mmm. Aucune extinction systématique n'a été relevée, les groupes spatiaux possibles sont donc I422, I4mm, $\bar{I}4_2m$, $\bar{I}4m2$ et I4/mmm. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le groupe centrosymétrique I4/mmm.

Les réflexions sont ensuite regroupées en 86 groupes de réflexions équivalentes dont les intensités sont moyennées. (le facteur de reliabilité interne vaut $R_{\text{int}} = 0,047$)

La déconvolution de la fonction de Patterson permet la localisation des atomes de zirconium en site 2a et des atomes de cuivre en site 4d. Cependant, afin de respecter la stoechiométrie, le taux d'occupation de ce site a été fixé à 1/2. Les valeurs des coefficients de reliabilité :

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|^2}{\sum I_{\text{obs}}^2} \right]^{1/2}$$

sont respectivement de 0,21 et 0,25.

La synthèse de Fourier différence qui suit permet de localiser sans ambiguïté les atomes d'oxygène sur deux sites : O1 en 4c et O2 en 4e (0,0,0.22). L'introduction de ces atomes dans le processus d'affinement conduit à des valeurs $R = 0,049$ et $R_w = 0,052$.

Une nouvelle série de Fourier différence permet cette fois de localiser les atomes de lithium sur les sites 4e (0,0,0.44). Cette valeur entraîne cependant des distances inter atomiques lithium-lithium de l'ordre de 1 Å. Cette distance ayant été jugée trop faible, le taux d'occupation du site a été fixé à 1/2 et en contrepartie le site 4d, jusque là occupé à moitié par des atomes de cuivre, a été complété avec des atomes de lithium. On obtient ainsi des facteurs de reliabilité de 0,043 et 0,049 .

L'affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de zirconium en 2a et des atomes de cuivre et de lithium en 4d, ainsi que du coefficient d'extinction secondaire, conduit à des facteurs de reliabilité de $R = 0,038$ et $R_w = 0,045$.

Signalons que le coefficient d'agitation thermique isotrope des atomes de lithium en 4e est faiblement négatif.

Les tableaux 4 et 5 présentent les résultats de cette résolution structurale

ATOME	SITE	COORDONNEES	TAUX D'OCCUPATION	B ISO
Zr	2a	0,0,0	1	0.73 (4)
0.5 Cu; 0.5 Li1	4d	0,1/2,1/4	1	0.78 (7)
O1	4c	0,1/2,0	1	0.6 (2)
O2	4e	0,0,.217(2)	1	1.2 (2)
Li2	4e	0,0,.444(5)	1/2	-0.1 (6)

Tableau 4 : Coordonnées des différents atomes et coefficients d'agitation thermique isotrope

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	
Symétrie	Quadratique
Groupe d'espace	I4/mmm
Paramètres de maille	a = 4.1658 (7) c = 9.432 (2)
Volume	V = 163.7
Z	2
DONNEES D'ENREGISTREMENT DU CRISTAL	
Diffractomètre	PHILIPS PW1100
MoK α	0.7107 Å
Mode de balayage	ω -2 θ
Largeur de balayage	1.4
Domaine balayé en θ	2-30
Réflexions standards	$\bar{2}1\bar{1}$; $0\bar{3}1$; $\bar{3}30$
Espace réciproque enregistré	$-5 \leq h \leq 5$, $-5 \leq k \leq 5$, $0 \leq l \leq 13$
Nombre de réflexions mesurées	445
Nombre de réflexions $I < 3\sigma(I)$	430
Nombre de réflexions indépendantes	86
RESULTAT DE L'AFFINEMENT	
Nombre de paramètres affinés	12
R	3.8 %
R _w (w=1)	4.5 %

Tableau 5 : Tableau récapitulatif de l'affinement de la structure de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \beta$

c)-Description de la structure

Comme on pouvait s'y attendre la structure de la forme β est constituée de couches d'atomes d'oxygène au sein desquelles, les cations occupent l'ensemble des sites octaédriques. La différence avec la forme α réside dans la distribution des cations dans ces sites octaédriques. Nous y reviendrons à l'issue de ce chapitre.

Les octaèdres d'atomes d'oxygène entourant les atomes de zirconium sont parfaitement réguliers. Pour des raisons de symétrie, tous les angles sont égaux à 90° ; et les distances Zr-O voisines de 2Å . Les octaèdres $\text{Li}(2)\text{O}_6$ présentent une forte élongation suivant l'axe c due à la délocalisation des atomes de lithium de part et d'autre de la base (figure 10).

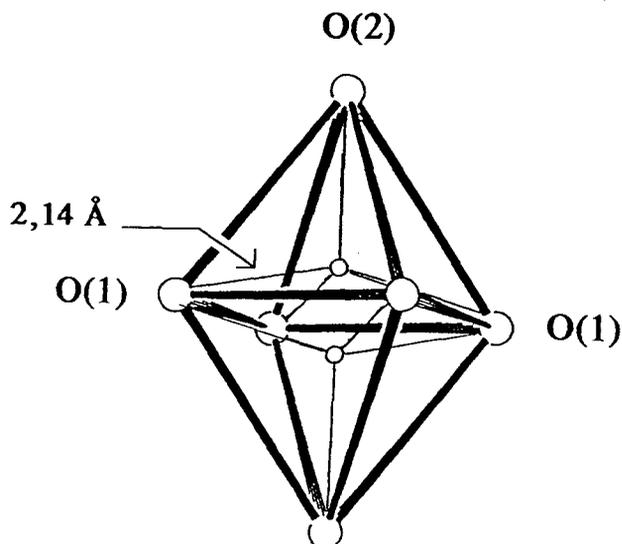


Figure 10 : Schéma des octaèdres (LiO_6), montrant la délocalisation des atomes de lithium de part et d'autre de leur base ainsi que l'élongation axiale qui en découle.

Les distances calculées par rapport au centre de ces octaèdres sont en effet de :

$$\text{Centre} - \text{O}_{\text{axial}} = 2.586 \text{ \AA}$$

$$\text{Centre} - \text{O}_{\text{équatorial}} = 2.08 \text{ \AA}$$

L'atome de lithium se trouve à égale distance des atomes d'oxygène équatoriaux et de l'atome d'oxygène axial (2,15 Å). L'environnement de ces atomes de lithium est donc un prisme à base carrée.

Les octaèdres ($\text{Li}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_6$) sont également allongés selon la direction c : les distances (Li,Cu)- $\text{O}_{\text{équatoriales}}$ valent 2,10 Å alors que la distance (Li,Cu)- O_{axial} est égale à 2,35 Å; il faut sans doute voir là une conséquence de l'effet Jahn Teller du cuivre.

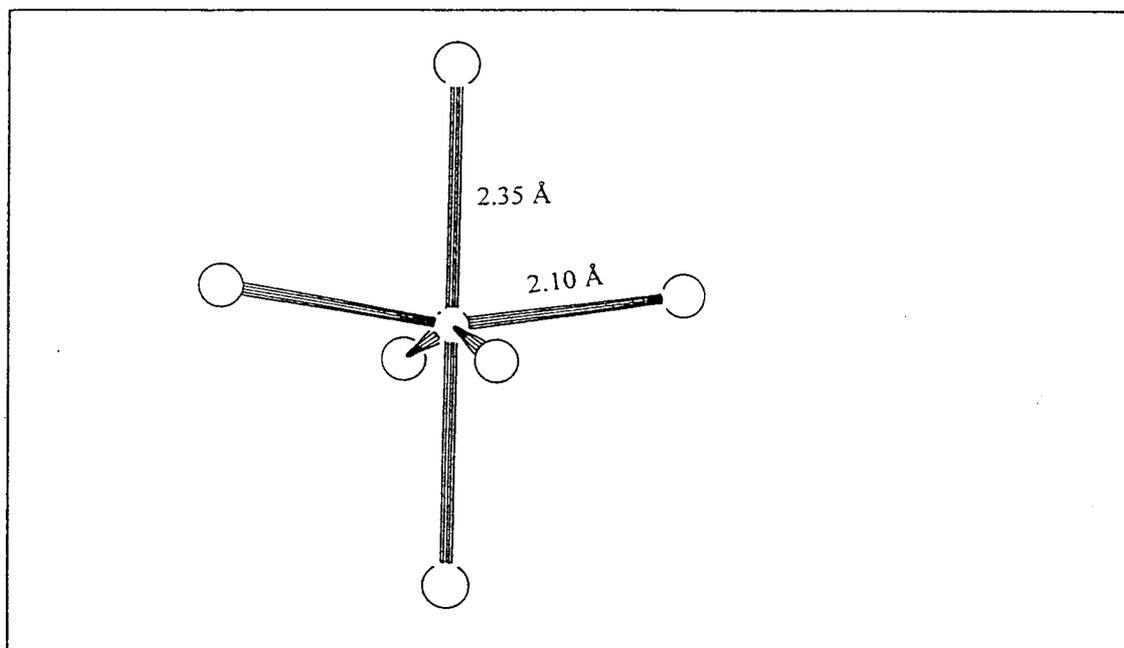


Figure 11 : Schéma des octaèdres déformés ((Cu,Li)O₆) montrant leur élongation suivant l'axe c

3)- Etude structurale de Li₂CuZrO₄ γ par la méthode de Rietveld

Malgré de nombreux essais aucun monocristal de la forme γ n'a pu être obtenu. Un affinement de sa structure à partir du spectre de poudre par la méthode de Rietveld a donc été entrepris.

a)-Analyse comparée des spectres des deux phases

Afin de faciliter l'interprétation, les spectres obtenus ont été rapportés à la même échelle d'intensité (figure 12). Globalement, l'intensité des raies de diffraction est conservée, les seules différences proviennent de l'apparition des raies 011, 103, 213 (indexées dans la maille orthorhombique) et de la légère distorsion orthorhombique nettement visible sur les couples de raies (131,311) et (040,400).

Toutes ces remarques montrent que la structure de base reste conservée.

b)-Hypothèse structurale

La résolution de la structure de la phase β a montré que les atomes de cuivre et de lithium sont répartis statistiquement sur le site 4d du groupe I4/mmm. Afin de justifier la multiplication du paramètre a dans la maille de la phase γ , nous avons supposé qu'il se créait, à basse température, un ordre dans la répartition de ces atomes; les positions atomiques des autres atomes n'étant pas sensiblement modifiées.

c)-Choix du groupe d'espace.

Les réflexions observées indiquent un réseau primitif. Vu le faible nombre de raies, il est délicat de faire un choix de groupe spatial. Cependant le seul qui permette une description de la structure de la phase γ dans cette maille est le groupe spatial Pnnn (il est compatible avec les réflexions observées). Le Tableau 8 représente la correspondance entre les positions occupées dans le groupe spatial I4/mmm de la phase β et dans le groupe Pnnn de la forme γ .

Réflexions	2θ	Intensité (unité arbitraire)	Réflexions	2θ	Intensité (unité arbitraire)
011	17.751	391.	133	57.522	62.
101	17.820	63.	313	57.721	91.
002	18.864	82.	224	59.320	485.
111	23.387	1364.	040	63.057	99.
020	30.313	22.	116	63.393	46.
200	30.480	41.	400	63.434	65.
013	32.331	101.	233	64.321	25.
103	32.371	49.	323	64.438	9.
211	35.492	59.	141	66.101	15.
113	35.863	234.	411	66.445	18.
022	35.946	294.	042	66.460	17.
202	36.090	230.	330	67.577	22.
004	38.265	486.	026	67.674	31.
220	43.524	773.	206	67.765	37.
123	44.937	12.	331	68.407	57.
213	45.027	61.	142	68.602	11.
031	47.239	10.	135	71.208	72.
222	47.827	40.	315	71.386	58.
130	48.866	28.	117	74.138	19.
131	49.880	180.	242	74.859	66.
311	50.099	178.	333	74.895	48.
115	53.446	117.	422	75.120	34.
033	55.143	18.	226	76.014	10.
231	57.265	38.	044	76.216	93.
321	57.390	21.	404	76.562	98.

Tableau 7 : Réflexions relevées sur le spectre de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$

Maille quadratique β		Maille orthorhombique γ groupe d'espace Pnnn	
ATOME	POSITION	ATOME	POSITION DEDUITE
Zr	2a : 0 0 0	Zr	4f : 0 0 0
O1	4c : 0 1/2 0	O1	4k : 1/4 1/4 z, z ~ 0
		O2	4l : 3/4 1/4 z, z ~ 0
O2	4e : 0 0 .2166	O3	8m : x y .22, x ~ 0, y ~ 0
Li1/Cu	4d : 0 1/2 1/4	Li/Cu	2d 2c 2b 2a
Li2	4e : 0 0 .4441	Li2	4e : 1/2 1/2 1/2

Tableau 8 : Description des positions atomiques de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$ déduites de celles de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \beta$

Ce modèle suppose, a priori, que les atomes de lithium ne sont plus désordonnés dans la phase γ stable à basse température. Si cette hypothèse structurale est bonne, la résolution consistera uniquement à déterminer l'ordre de répartition des atomes de cuivre et de lithium sur les sites 2d, 2c, 2b et 2a.

d)-Introduction à la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld³ a été mise au point, à l'origine, pour la diffraction sur poudre des neutrons qui conduit généralement à des profils de diffraction gaussiens relativement aisés à interpréter. Elle permet, à partir d'un spectre de poudre, de remonter par le traitement des intensités à la structure d'un composé.

Dans le cas de la diffraction des rayons X la définition du profil est souvent délicate et le nombre d'informations beaucoup plus réduit. Cette méthode s'applique donc idéalement dans le cas d'un affinement de structure par isotypie.

e)-Principe de l'affinement du profil

L'affinement s'effectue par l'utilisation de l'algorithme de Newton -Raphson sur le profil des intensités :

$$\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \text{ où } w_i = 1/y_i$$

et y_i est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure pour l'angle Θ_i

y_{ci} est l'intensité calculée ; la sommation se faisant sur l'ensemble des points de l'enregistrement.

³Rietveldt, H.M.
J. appl. Cryst. 2 (1969) 65-71

L'intensité calculée s'exprime de la façon suivante :

$$y_{c_i} = s \sum_i L_k M_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{b_i}$$

où :

S = Facteur d'échelle

L_k = facteur de Lorentz polarisation pour la réflexion k

M_k = Multiplicité de la réflexion k

F_k = facteur de structure de la réflexion k

Φ = fonction de profil

Θ_k = angle de Bragg de la réflexion k

y_{b_i} = fonction décrivant le fond continu du spectre : fonction polynomiale du 6^{ième} ordre dont les coefficients sont affinables.

La fonction de profil la plus largement utilisée est la fonction Pseudo-Voigt :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G$$

où L est la fonction de Lorentz qui s'exprime par :

$$\phi(2\theta) = \frac{2}{H\pi} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} (2\theta - 2\theta_k)^2 \right]^{-1}$$

et G la fonction de Gauss :

$$\phi(2\theta) = \frac{2}{H} \left[\frac{\ln 2}{\pi} \right]^{1/2} \exp\left(-4 \frac{\ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_k)^2\right)$$

où H est la largeur à mi-hauteur de la raie k

et enfin η étant une fonction linéaire de 2θ :

$$\eta = N_A + N_B(2\theta)$$

avec N_A et N_B sont deux paramètres affinables.

De plus, la largeur des raies à mi-hauteur s'exprime selon la fonction de Caglioti :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta_k) + V \tan(\theta_k) + W$$

où U, V, et W sont des paramètres affinables.

Les paramètres à affiner sont donc finalement répartis en deux groupes:

1)- Paramètres instrumentaux et de profil :

- Largeur à mi-hauteur (U,V,W),
- Facteur d'échelle S,
- Les six coefficients du polynôme décrivant le fond continu,
- Eventuellement un facteur d'orientation préférentielle.

2)- Paramètres structuraux :

- Paramètres de maille,
- Coordonnées affinales des atomes,
- Facteur d'agitation thermique,
- Eventuellement taux d'occupation.

Il est à noter que l'ordre dans lequel ces différents paramètres sont affinés est particulièrement important. Il convient de débiter avec ceux décrivant le bruit de fond, les paramètres de maille et les paramètres de profil, pour terminer avec les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique.

La qualité finale de l'affinement est ensuite déterminée par les facteurs de reliabilité suivants :

1)- Facteurs décrivant le résidu de profil :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{c_i}|}{\sum_i |y_i|} \quad \text{et} \quad R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{c_i})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]$$

2)- Facteurs décrivant la qualité du modèle structural :

$$\text{Facteur de Bragg} : R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{\text{calc}}|}{\sum_i I_k}$$

$$\text{Facteur } R_F = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{Calc}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

f)-Affinement de la structure de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ γ

1)-Enregistrement du spectre

Le spectre a été, enregistré sur le diffractomètre SIEMENS D-5000 avec un temps d'intégration de 40 s et un pas de mesure en 2θ de 0.02; il est représenté sur la figure 13.

2)-Affinement du profil

L'affinement mathématique du profil, ne tenant pas compte du modèle structural donne des résultats très satisfaisants, montrant ainsi la bonne qualité de l'enregistrement. Les paramètres affinés sont les suivants :

$$a\gamma = 5.8657 \text{ (2)}$$

$$b\gamma = 5.8913 \text{ (2)}$$

$$c\gamma = 9.4003 \text{ (2)}$$

$$\eta = 0.56$$

$$H = 7.810^{-3} - 0.01032 \tan\Theta + 0.05593 \tan^2\Theta$$

Paramètres de la fonction de fond continu : 435.505; -52.2058; -59; 72; -165

les facteurs de reliabilité obtenus sont alors :

$$R_p = 4.68 \text{ et } R_{wp} = 6.48$$

La bonne qualité de l'affinement du profil a permis de passer à l'étape suivante et donc de tester notre modèle structural.

3)-Test du modèle structural

Le modèle testé, après avoir fixé les paramètres déterminés précédemment, comporte les éléments suivants :

- Groupe d'espace Pnnn
- Zirconium en 4f : (0 0 0)
- Oxygène en 8m, 4l et 4k ($\sim 0 \sim 0 .22$), ($1/4 \ 3/4 \ \sim 0$) et ($1/4 \ 1/1 \ \sim 0$)
- lithium en 4e ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$)

Les résultats obtenus par affinement du spectre de poudre, à partir de ces données, montrent que nos hypothèses structurales sont exactes.

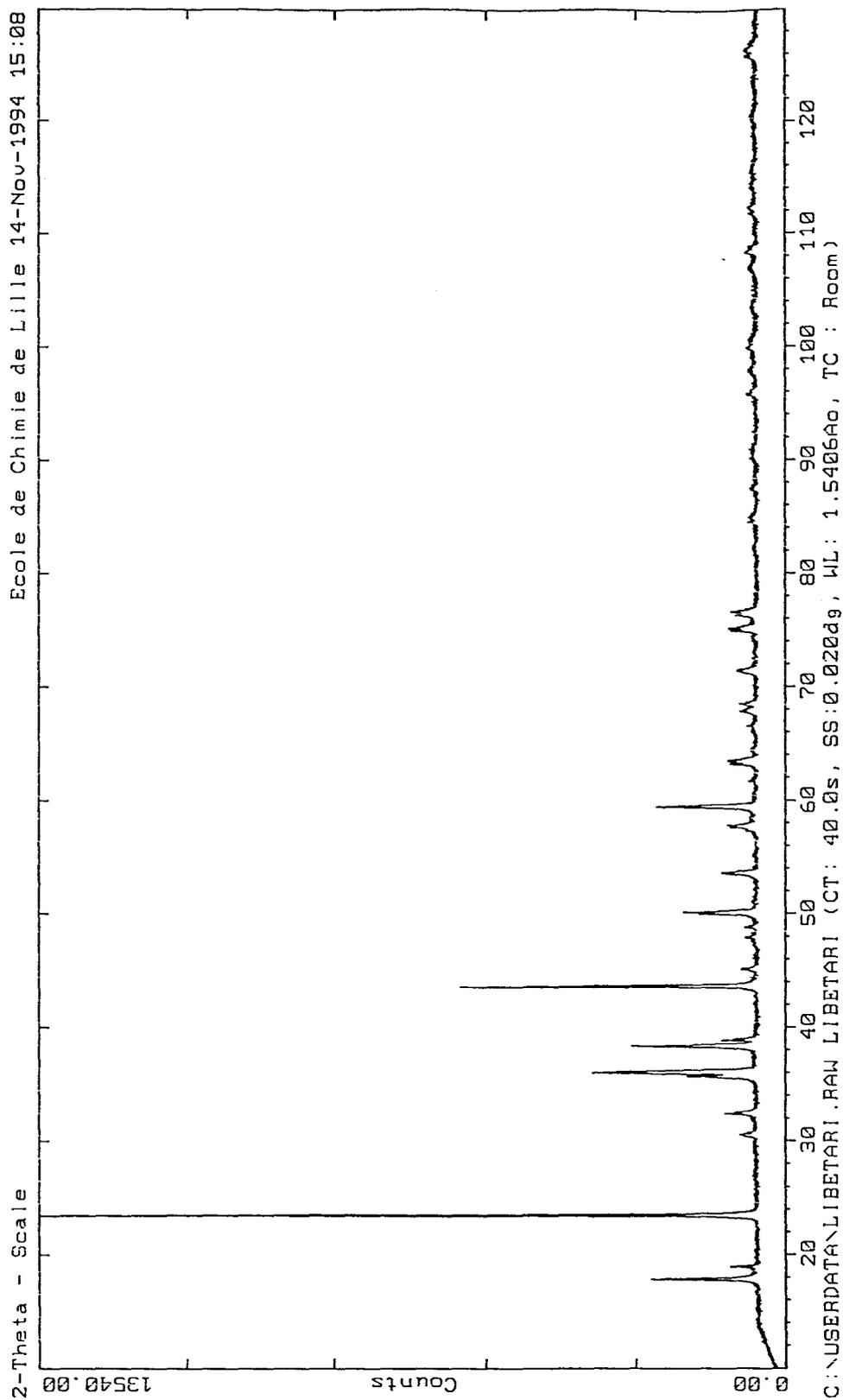


figure 13 : Spectre de diffraction X de la phase $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$ utilisé pour l'affinement structural

Les synthèses de Fourier différence réalisées par la suite mettent alors en évidence des pics de densité électronique élevée en position $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ que nous avons attribué à la présence de cuivre. Deux atomes de cuivre ont donc été placés dans cette position. D'autres pics sont également visibles autour des positions 2d et 2b. Leur intensité étant inférieure, nous avons supposé que ces sites contenaient à la fois des atomes de cuivre et de lithium. Tout naturellement les deux atomes de lithium restant ont été placés sur le site 2c.

Les résultats de cet affinement sont reportés dans le tableau 9

ATOME	POSITION	COORDONNEES			B (\AA^2)
Zr	4f	0	0	0	0.22(4)
O1	4k	.25	.25	-0.03(2)	1.5 (bloqué)
O2	4l	.75	.25	0.023(3)	1.5 (bloqué)
O3	8m	0.015(3)	0.039(2)	0.2243(8)	1.5 (bloqué)
1/2Cu1/1/2Li1	2b	3/4	1/4	1/4	0.60(1)
1/2Cu2/1/2Li2	2d	1/4	3/4	1/4	0.60(1)
Cu3	2a	1/4	1/4	1/4	0.60(1)
Li	2c	1/4	1/4	3/4	2.5 (bloqué)
Li3	4e	.5	.5	.5	2.5 (bloqué)

Tableau 9 : Résultat final de l'affinement de la structure de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4, \gamma$

Les facteurs de reliabilité obtenus sont alors de 9 et 8.11 pour R_{Bragg} et R_{F} respectivement. Ils sont un peu élevés mais ceci peut s'expliquer par le faible nombre de positions atomiques affinées. Le diagramme de Rietveld, présenté sur la figure 14, confirme la validité des hypothèses structurales effectuées. On constate en effet un faible écart existant entre le spectre calculé (traits pleins) et le spectre expérimental. Les différences d'intensité qui apparaissent sous les deux spectres sont peu significatives.

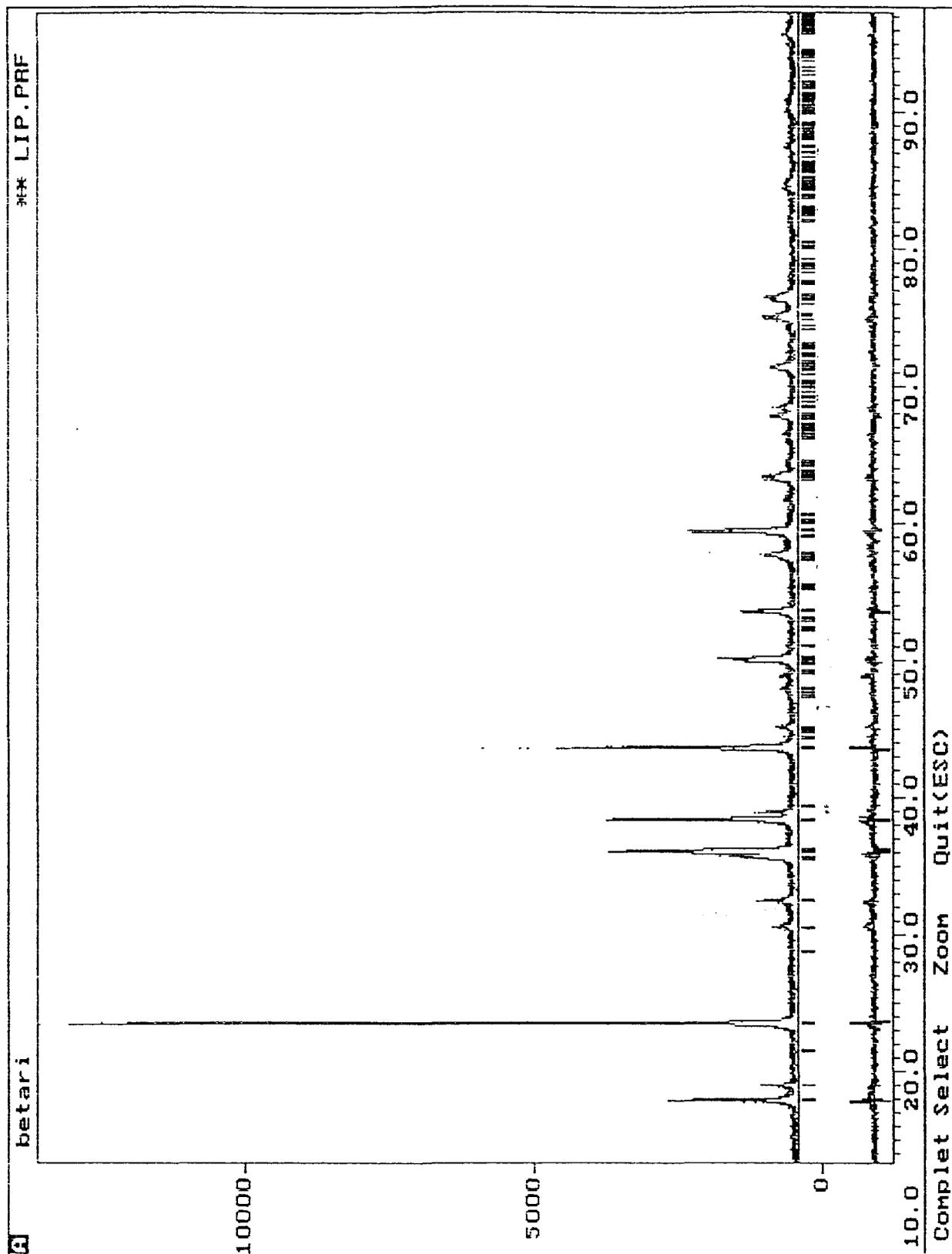


Figure 14 : Diagramme de Rietvelt obtenu en fin d'affinement

V CONCLUSION

Sur la base des résolutions structurales effectuées dans ce chapitre, nous pouvons préciser la description de l'ensemble de la famille des composés de formule Li_2MZrO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$). Trois sous-groupes sont à distinguer :

- Les phases α pour $\text{M} \neq \text{Cu}$, de symétrie quadratique et cristallisant dans le groupe $\text{I4}_1/\text{amd}$
- $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \beta$ de symétrie également quadratique mais cristallisant dans le groupe d'espace $\text{I4}/\text{mmm}$. Cette phase n'est stable qu'à haute température ($> 550^\circ\text{C}$)
- $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4 \gamma$, seconde variété polymorphique de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, stable à température ambiante. Elle est de symétrie orthorhombique et cristallise dans le groupe Pnnn .

Les représentations en perspective de ces trois structures sont données sur la figure 15.

Elles se différencient par l'occupation des sites octaédriques de l'empilement anionique de base.

Dans la forme α , perpendiculairement à l'axe c , toutes les couches sont identiques. Suivant la direction $[1\ 1\ 0]$, alternent successivement des sites occupés par des ions Li^+ et des sites occupés par $\frac{1}{2} \text{Zr}^{4+}$ et $\frac{1}{2} \text{M}^{2+}$.

Dans la forme β , deux types de couches sont à distinguer. Une première, dans laquelle il existe une alternance de sites octaédriques occupés par des ions Li^+ dédoublés et ceux occupés par des ions Zr^{4+} et une seconde couche où tous les sites sont occupés par $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ et $\frac{1}{2} \text{Li}^+$.

Dans la forme γ , on retrouve une couche dont les sites sont occupés alternativement par Zr^{4+} et Li^+ . Une seconde couche présente une rangée sur deux dans laquelle alterne un site occupé par Li^+ et un site occupé par $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ et $\frac{1}{2} \text{Li}^+$. L'autre rangée est constituée d'une succession de sites occupés par Cu^{2+} et de sites occupés par $\frac{1}{2} \text{Li}^+$ et $\frac{1}{2} \text{Cu}^+$. Cette répartition dans l'occupation des sites justifie le caractère orthorhombique de la maille.

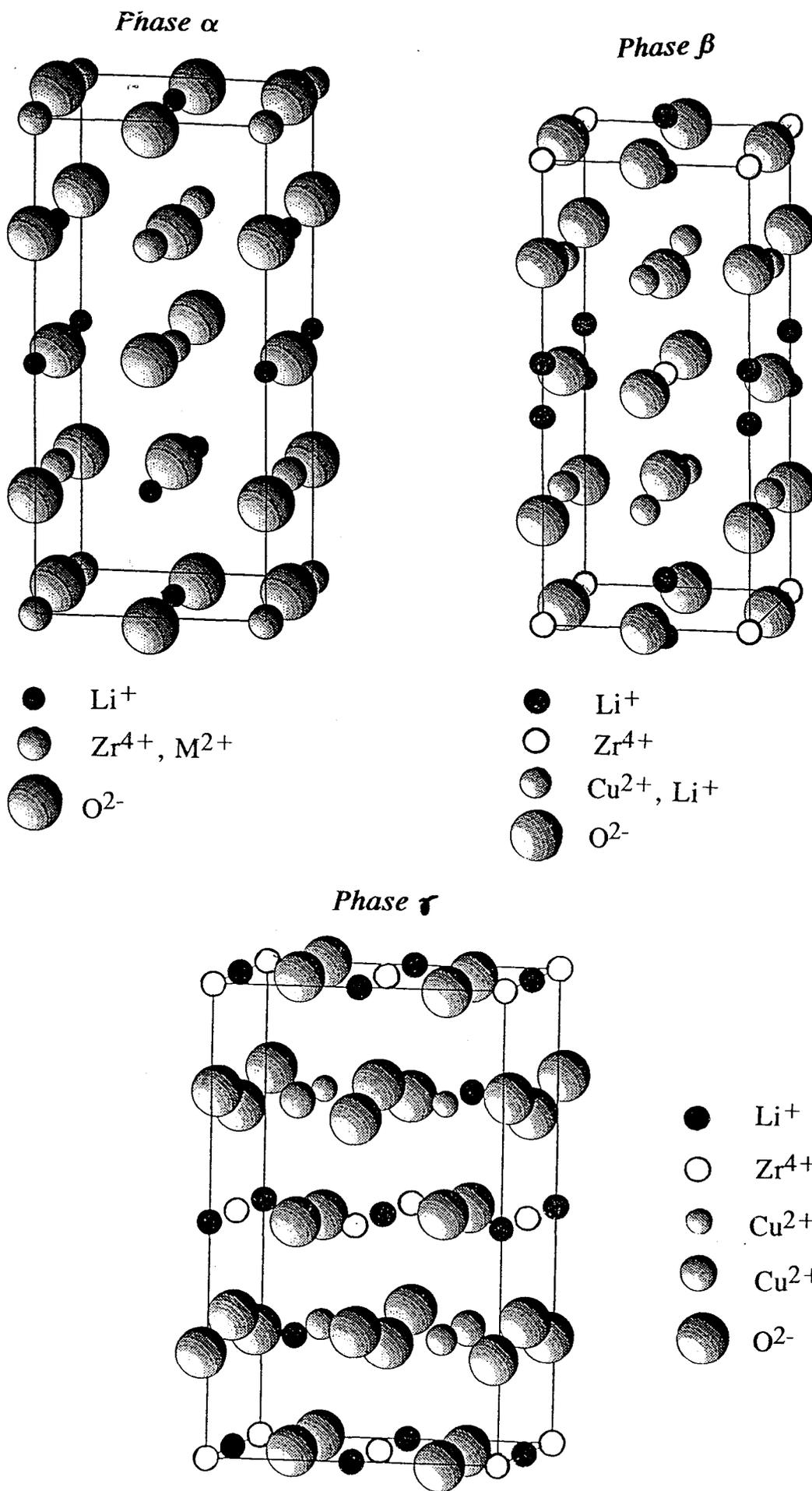


Figure 15 : Description structurale des éléments de la famille Li_2MZrO_4

La projection selon c de l'occupation cationique de ces différentes structures est visualisée sur la figure 16. Elle met en valeur les différences de répartition caractérisant chacune des formes.

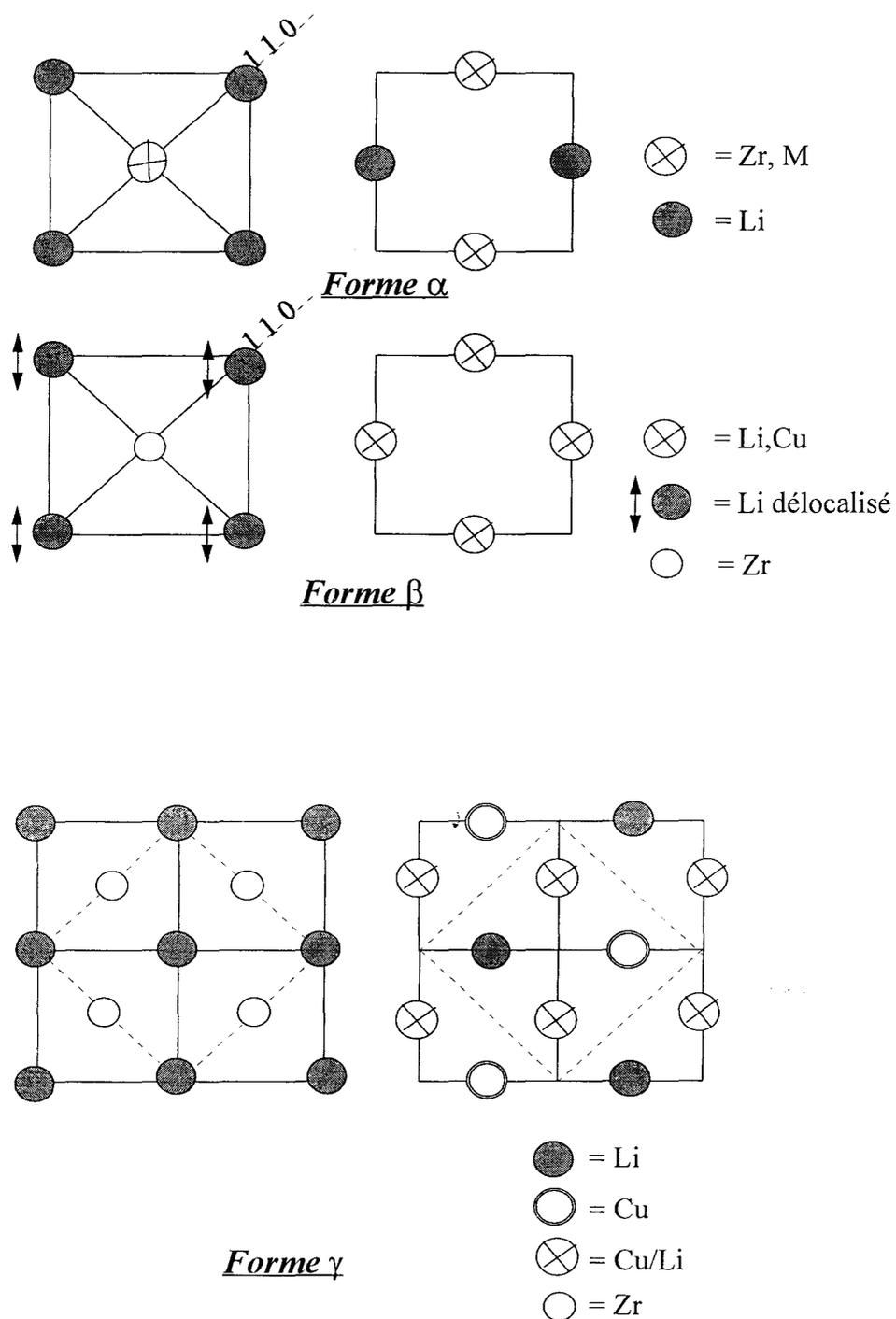


Figure 16 : Projection selon c de l'occupation cationique des diverses variétés de Li_2MZrO_4

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS

I INTRODUCTION

L'étude des différentes substitutions a permis de mettre en évidence les domaines de solution solide susceptibles de conférer au matériau tritigène les propriétés recherchées à savoir une meilleure aptitude au relâchement du tritium et une stabilité structurale lors de la consommation du lithium.

Cependant la bonne tenue mécanique de la couverture du réacteur implique que les matériaux utilisés conservent des caractéristiques au moins équivalentes à celles de Li_2ZrO_3 non substitué. Pour cela des mesures des caractéristiques physico-chimiques de matériaux de différentes compositions (nature des substituants et concentrations différentes) ont été réalisées. En outre, afin de mettre en évidence une éventuelle corrélation entre la mobilité ionique du lithium et la vitesse de relâchement du tritium¹, des mesures de conductivité ont été effectuées. Ces différents paramètres ont également servi de base à la sélection des échantillons les plus représentatifs pour les études de relâchement, le nombre de celles-ci étant limité par les possibilités d'accès aux essais d'irradiation et par la durée importante de ces expériences.

Les différences microstructurales observées par métrologie et microscopie à balayage électronique, ont été interprétées par l'étude dilatométrique de la frittabilité des différents composés obtenus.

Seules les compositions appartenant aux domaines de solution solide de type Li_2ZrO_3 ont été étudiées pour les substitutions par Cu^{2+} , Ni^{2+} et Sn^{4+} . Par contre, il nous a paru intéressant de caractériser quelques composés biphasés du diagramme $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{MgO}$. En effet, le domaine d'existence de la solution solide dérivée de Li_2ZrO_3 dans ce ternaire est très limité mais les "additions" effectuées pouvaient conduire à des céramiques de propriétés intéressantes qu'il ne fallait a priori pas négliger.

¹Ohno, H., Konishi, T., Kurasawa, T., Katsuta, H. and Watanabe, H.
J. Nuclear Mater. 181-5 (1985) 133-143

Les analyses ultérieures ont principalement porté sur les caractéristiques thermomécaniques des céramiques obtenues. En effet, dans le concept BIT (Breeder Inside Tube) du réacteur DEMO, les pastilles de céramique sont empilées dans des tubes de gainage qui sont refroidis à leur surface externe par l'hélium caloporteur. De ce fait, les céramiques sont soumises à un gradient thermique qui induit une contrainte susceptible de provoquer leur fracturation. On cherche à travailler en dessous du seuil de fracturation des pastilles pour éviter que des fragments, voire des poussières de céramique, soient entraînés par le gaz de purge du tritium et provoque des pertes de charge ou un bouchage des circuits d'extraction.

L'effet des gradients thermiques sur les céramiques dépend du niveau des tensions, de leur distribution, de leur durée et des caractéristiques du matériau : plasticité, homogénéité et porosité. Il est cependant possible d'estimer la résistance à l'initiation de fissures dans un matériau donné à partir de caractéristiques simples. On définit ainsi "le facteur de résistance aux choc thermiques" par :

$$R_i = \lambda \left[\frac{\sigma_r (1 - \mu)}{E \alpha} \right] \quad (1)$$

où λ est le coefficient de conductivité thermique

E , le module d'Young

μ , le coefficient de Poisson

α , le coefficient de dilatation thermique

σ_r , la contrainte à la rupture.

Un matériau présentera sous contrainte thermique une probabilité de rupture d'autant plus faible que :

- σ_T est élevé
- E et α sont faibles
- λ est élevé.

Les valeurs de ces différentes caractéristiques pour le zirconate de lithium sont rassemblées dans le tableau 1. Elles confèrent au zirconate de lithium de bonnes caractéristiques thermomécaniques qui justifient le fait qu'il soit actuellement l'un des meilleurs candidats pour les applications de couverture tritigène.

<i>Contrainte à la rupture en compression</i>	$\sigma = 230 \text{ MPa}$ pour une porosité de 20% ²
<i>Module d'Young</i>	$E = 90 \text{ GPa}$ pour une porosité de 20%
<i>Coefficient de dilatation thermique</i>	$\alpha = 15.8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ ⁽³⁾
<i>Conductivité thermique</i>	$\lambda = 1.5 \text{ W/m/K}$ ⁽⁴⁾

Tableau 1 : Caractéristiques thermomécaniques du zirconate de lithium

Au cours de cette étude, trois paramètres ont été principalement étudiés : le coefficient de dilatation thermique, le module d'Young et la résistance à la rupture en compression. Idéalement ces caractéristiques doivent être déterminées sur la plage de température d'utilisation (300 - 800°C). Cependant les mesures de contraintes à la rupture et de module d'Young en fonction de la température, nécessitent un appareillage lourd dont nous ne disposons pas. Ces deux caractéristiques ont donc été déterminées à température ambiante.

²J.C. Preston
Work shop patten (1987)

³N. Le Bars
CEA. note technique
CEREM-SERC

N.T. 94/03 NLB

⁴D.A. Moore
United Kingdom Atomic Authority
NRL Springfield
NRL-R-2014(S) (1989) p. 24

II. INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA FRITABILITE DES ECHANTILLONS

Le frittage de particules de poudre par traitement thermique est un processus qui est influencé par de très nombreux facteurs. On peut notamment citer :

- les caractéristiques propres de la poudre (morphologie, dimension des grains et composition)
- la pression de compactage
- les caractéristiques du traitement thermique (température, durée, ...)
- le type d'atmosphère choisi

Dans le cadre de cette étude, seul le premier de ces facteurs est variable. La pression de compactage a été fixée à 3 kbars et le traitement thermique s'est effectué à l'air à 1000°C pour toutes les compositions pendant 3 heures.

Cependant, selon le protocole expérimental décrit au chapitre I, le compact (ou cru) est obtenu à partir d'un mélange de poudres réactives ayant préalablement subi un premier traitement thermique à 800°C. A cette température, le produit final n'est pas formé. Le frittage effectué est donc un frittage réactionnel permettant à la fois la synthèse et la densification du matériau. Les processus successifs qui le régissent sont donc complexes.

La capacité au frittage des poudres obtenues a été déterminée par analyse dilatométrique. Les expériences ont été réalisées au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, sur un dilatomètre à poussoir horizontal de marque NETZSCH type 402E, dont la tête micrométrique est thermostatée à 21°C Les mesures sont réalisées sur des barreaux crus de longueur 2.5 cm et de diamètre 0.5 cm. Les valeurs brutes des variations dimensionnelles sont corrigées afin d'éliminer les mouvements dilatométriques du porte échantillon et du poussoir en alumine. L'échantillon subit une montée en température jusqu'à 1200°C à la vitesse de 7°C/min puis est ramené à la température ambiante.

La figure 1 montre la courbe dilatométrique obtenue pour une céramique de composition : $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ avec $x = 0.06$. Elle présente, en fonction de la température, la variation dimensionnelle relative de l'échantillon.

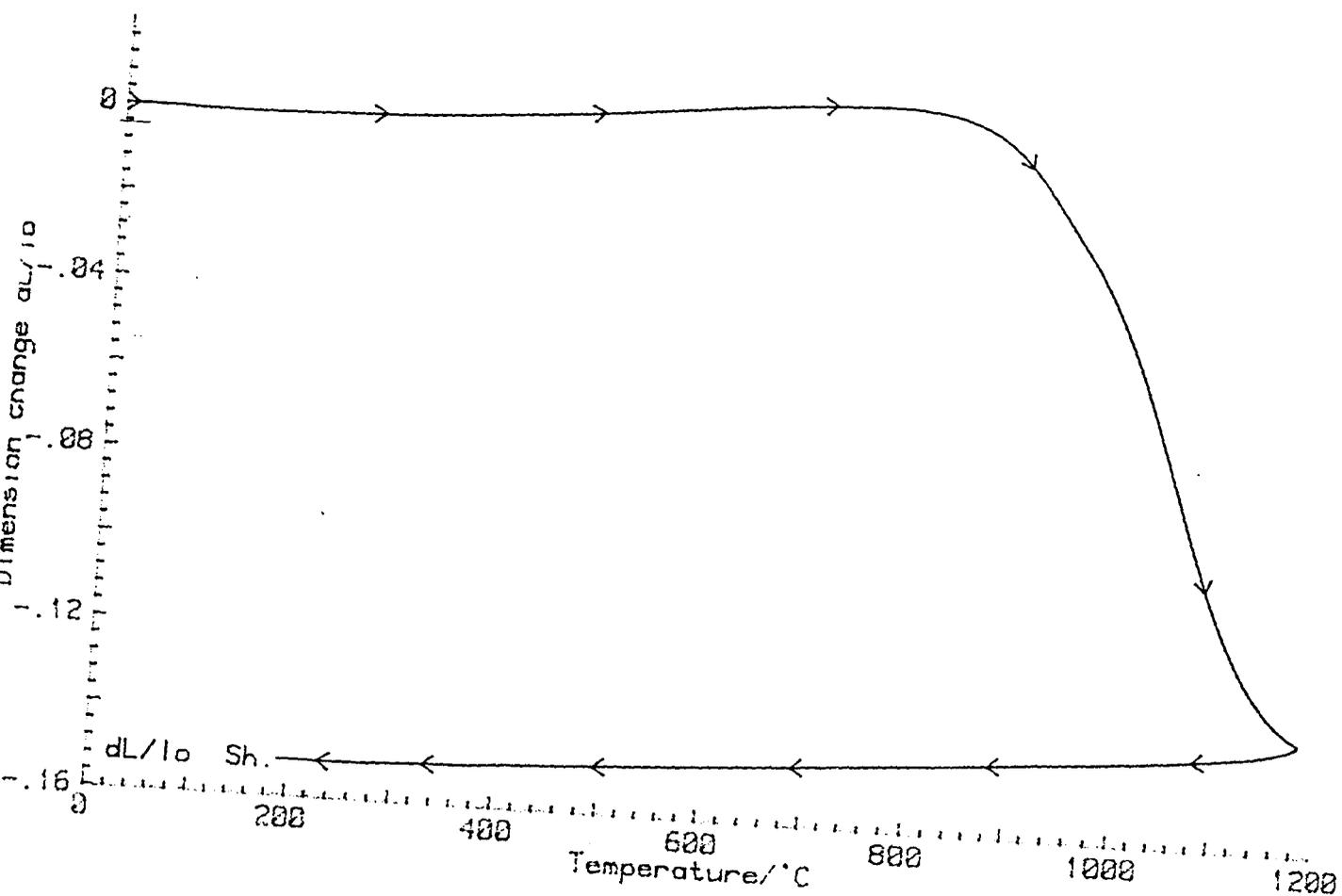
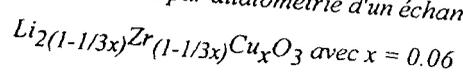


Figure 1 : Courbe de frittage obtenue par dilatométrie d'un échantillon de composition :



La légère dilatation observée au cours de la montée en température correspond au dégazage de la poudre (désorption des hydroxydes et carbonates de surface). A partir de 800°C, le frittage proprement dit débute et on observe la contraction de l'échantillon. A 1100°C la courbe s'infléchit et à 1200°C, le retrait maximum est atteint. La courbe de descente en température est parfaitement linéaire, sa pente peut fournir une première approximation de la valeur du coefficient de dilatation thermique du matériau.

Tous les matériaux étudiés présentent des caractéristiques de frittabilité qui leur sont propres. Suivant la composition, la température de début de frittage et la valeur du retrait maximum sont différentes. Afin de faciliter la lecture de l'ensemble des résultats, il est apparu judicieux de représenter sur le même graphe, uniquement la partie linéaire du retrait.

a) Cas des substitutions par le cuivre

La figure 2 présente les courbes de retrait représentatives des échantillons de zirconate substitués par Cu^{2+} .

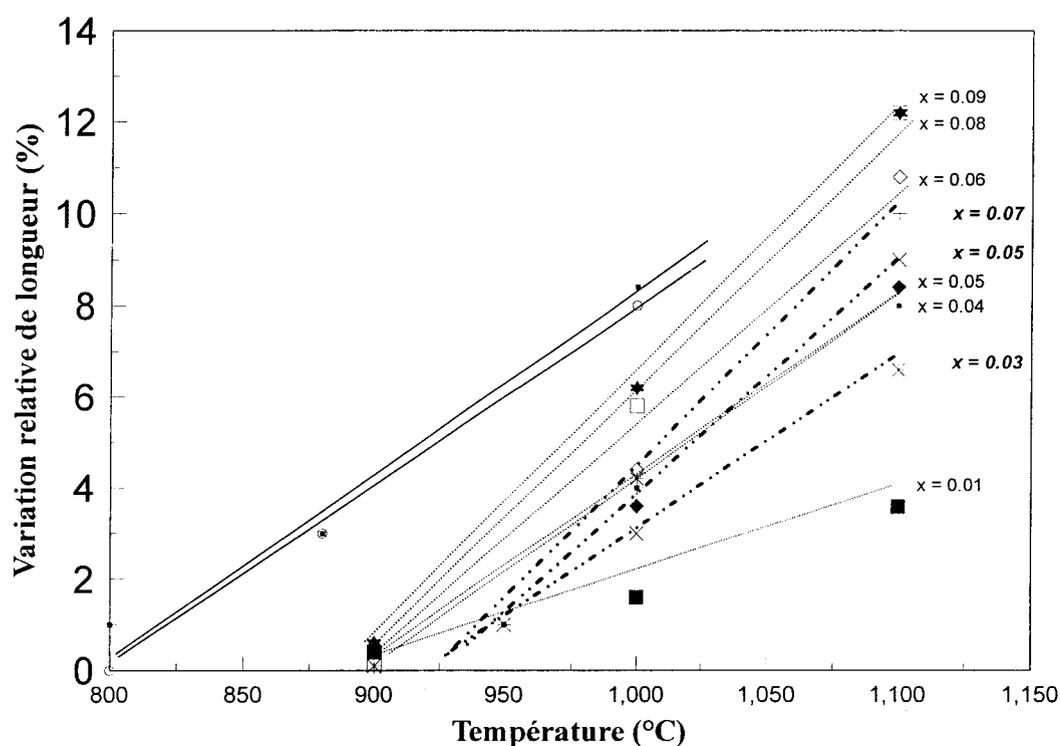


Figure 2 : Courbes de retrait en cours de frittage pour les échantillons substitués par Cu^{2+}
 traits pointillés, les éléments de la ligne 1 pour x variant de 0.01 à 0.09
 pointillés doubles, les éléments de la ligne 2 pour x = 0.03, 0.05 et 0.07
 trait plein deux éléments de la ligne 3 : x = 0.03 et x = 0.04

Suivant que la substitution s'effectue sur la ligne 1, 2 ou 3 du ternaire, la frittabilité de l'échantillon est fortement modifiée.

- Ligne 1 : $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$:

Sur cette ligne, le retrait linéaire débute vers 900°C. On constate de plus, que la frittabilité des échantillons dépend du taux de substitution. Plus il augmente, plus le retrait obtenu est important.

Pour une température de frittage de 1000°C, la microstructure est donc elle aussi fortement influencée par la composition de la poudre réactive. On obtient ainsi des céramiques dont la porosité varie de 30 % pour des taux de substitutions faibles, à 8 % pour ceux situés en limite de solution solide ($x = 0.08$ et 0.09)

Les figures 3 à 5 présentent les fractographies des échantillons obtenus en fonction de la composition. On remarque que la taille moyenne des grains constitutifs de la céramique varie lui aussi en fonction de x . Elle passe de 1- 2 μm pour $x = 0.02$ à 4 -5 μm pour $x = 0.09$. De plus la texture de la céramique est également fortement modifiée. Si les grains présentent globalement une géométrie sphérique pour des taux de substitution faibles, ils deviennent beaucoup plus irréguliers quand x augmente. On note de plus, pour $x=0.08$ et $x=0.09$, l'apparition de cavités dans les grains qui manifestent une forte fluidification du matériau au cours du frittage.

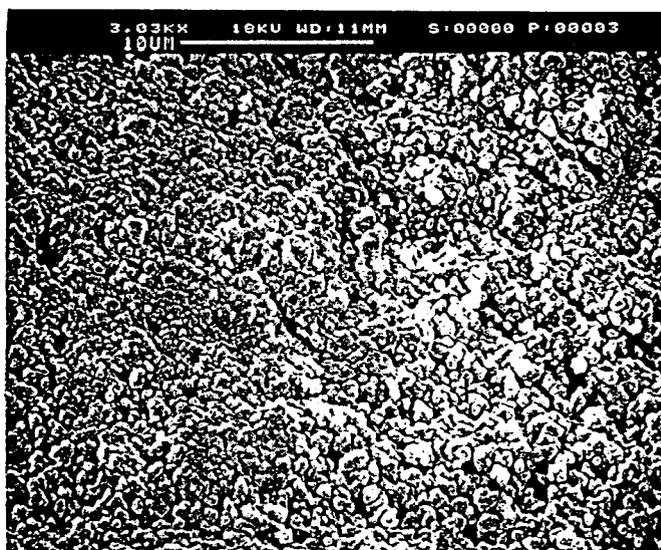


Figure 3 : Fractographie de la céramique obtenue sur la ligne 1 pour $x = 0.01$

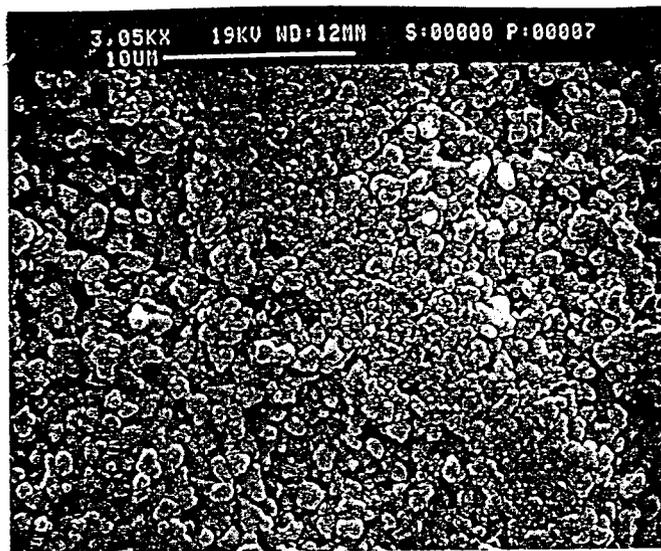
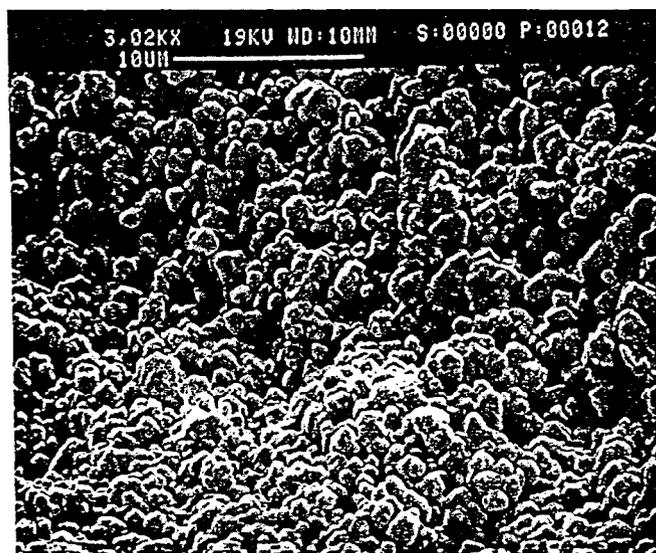
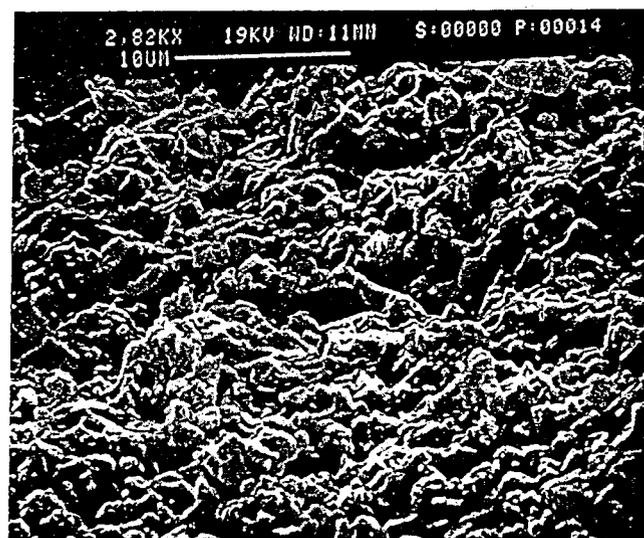
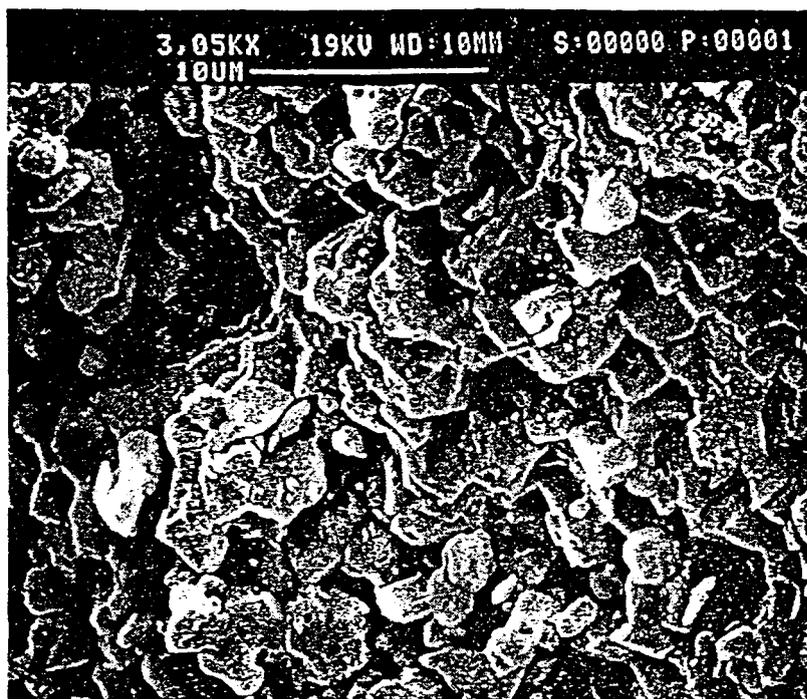
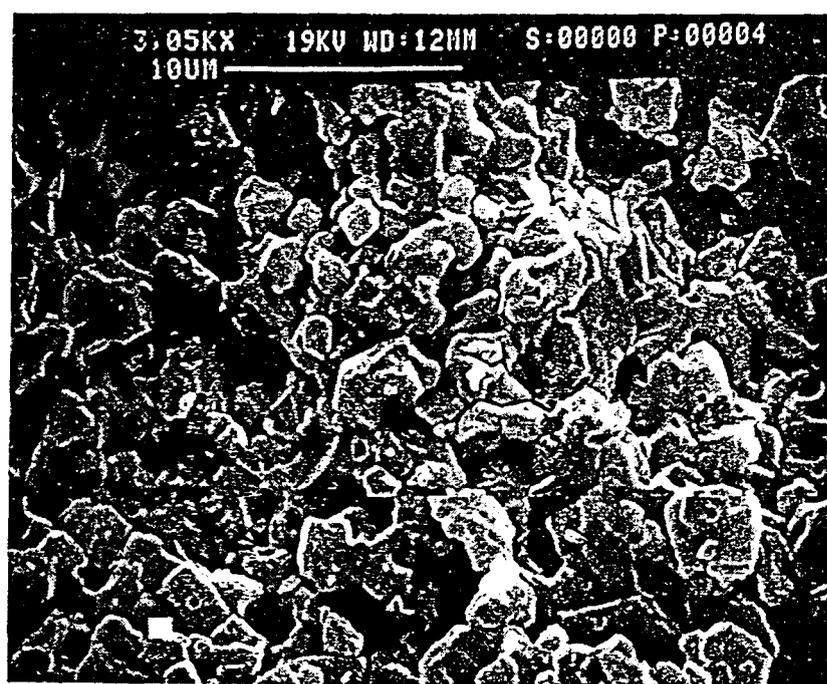
 $x = 0.02$  $x = 0.05$  $x = 0.06$

Figure 4 : Fractographies des céramiques obtenues sur la ligne 1 pour $x = 0.02, 0.05$ et 0.06



$x = 0.08$



$x = 0.09$

Figure 5 : Fractographies des céramiques obtenues sur la ligne 1 pour $x = 0.08$ et 0.09

- Ligne 2 : $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_x\text{Cu}_x\text{O}_3$

Le frittage des éléments de cette ligne débute autour de 925°C et évolue fortement en fonction du taux de substitution. Les retraits observés sont tout aussi marqués que ceux obtenus sur la ligne 1.

Après un frittage à 1000°C , les céramiques sont donc très denses et présentent une microstructure relativement grossière. Leur porosité varie de 14 à 10 % pour $0.03 \leq x \leq 0.07$.

La fractographie de l'échantillon $x = 0.03$ est présentée sur la figure 6.

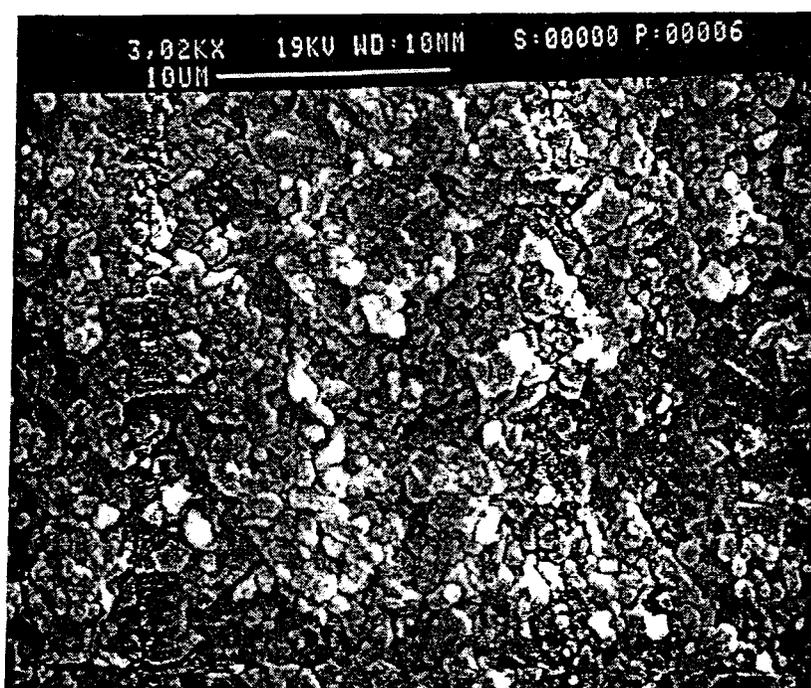


Figure 6 : Fractographie de la céramique obtenue sur la ligne 2 pour $x = 0.03$

-Ligne 3 : $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Deux compositions du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 mises en évidence sur cette ligne ont pu faire l'objet d'études dilatométriques. Il s'agit des céramiques de compositions $x = 0.03$ et 0.04 .

Les courbes obtenues montrent que pour ces composés "surlithiés", le phénomène de frittage débute à relativement basse température. Dès 800°C les échantillons commencent à se rétracter.

Dans le cas des composés préparés sur cette ligne, la température de pré-cuisson des poudres entraîne un grossissement prématuré des grains. Cette variation de la granulométrie des poudres réactives est nettement visible lors des différentes étapes de tamisage du protocole expérimental. On observe en effet, une agglomération des grains qui rend cette opération difficile. La texture grossière des poudres ainsi obtenues diminue alors fortement leur compressibilité. Dans de nombreux cas, le compact est brisé à la sortie de la presse et le frittage du barreau n'a pu être effectué.

Les céramiques que nous avons pu obtenir après frittage, sont friables et fragiles. Elles présentent une microstructure grossière avec des grains dont la taille varie de 5 à 10 μm . L'aspect des grains d'une céramique de composition $\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.04$ est représenté figure 7.



Figure 7 : Fractographies d'une céramique obtenue sur la ligne 3 pour $x = 0.04$

b)-Cas des substitutions par le magnésium

Les courbes de retrait obtenues pour une série de compositions du ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{MgO}$, sont représentées sur la figure 8. Notons que seul l'échantillon de composition $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Mg}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.01$ (ligne 1), est un élément apparaissant monophasé du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 .

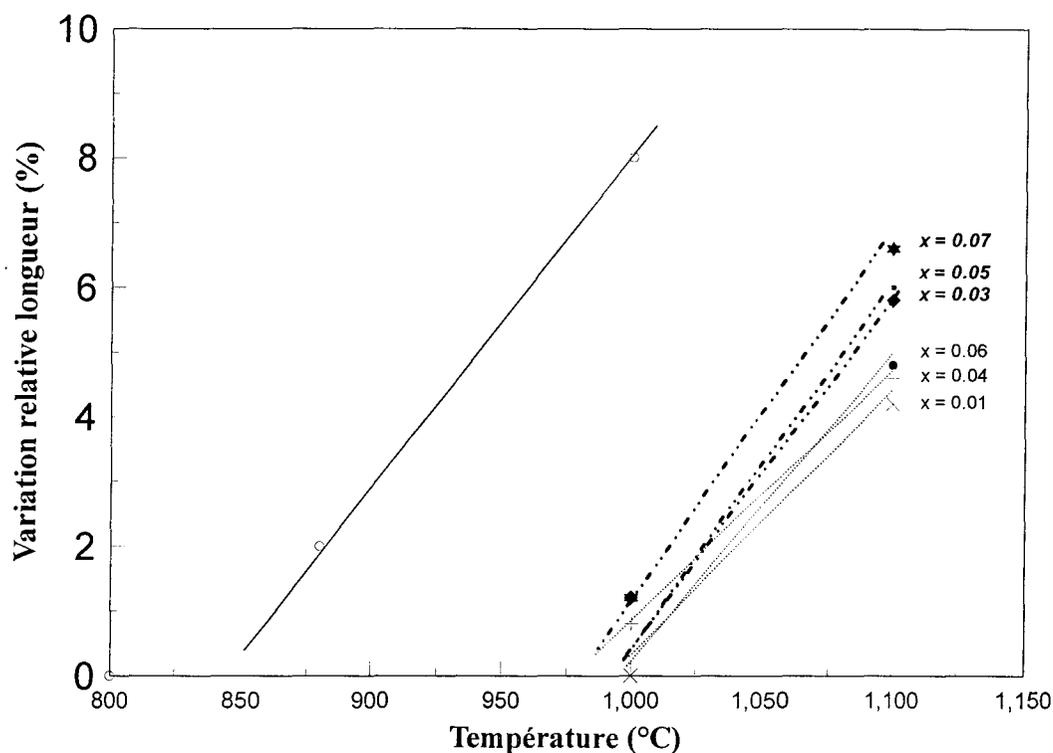


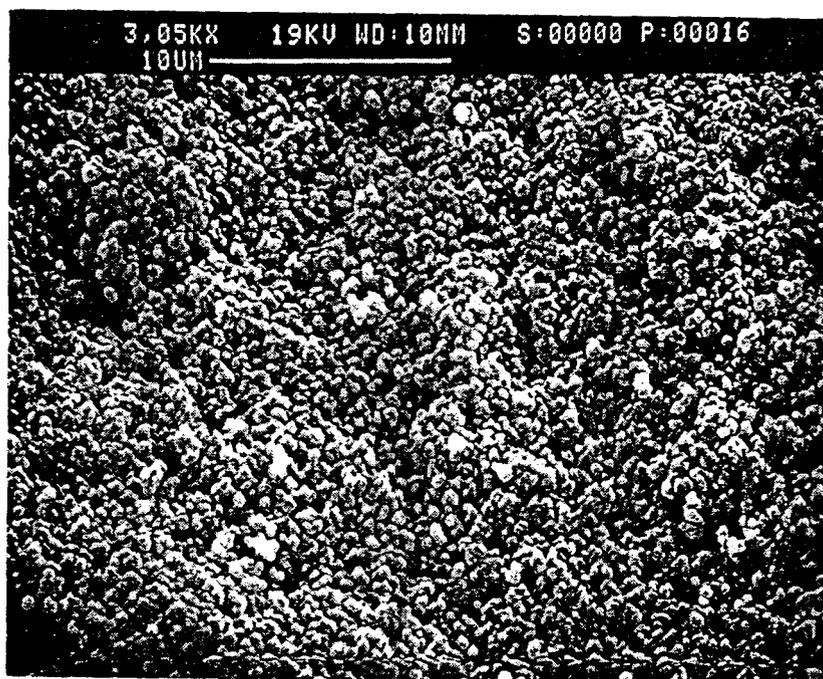
Figure 8 : Courbes de retrait en cours de frittage pour les échantillons substitués par Mg^{2+}
 traits pointillés, les éléments de la ligne 1 pour $x = 0.01, 0.04$ et 0.05
 pointillés doubles, les éléments de la ligne 2 pour $x = 0.03, 0.05$ et 0.07
 trait plein un élément de la ligne 3 : $x = 0.04$

L'addition de magnésium sur le zirconate change donc essentiellement la température de début de frittage. Pour les lignes de composition 1 et 2 cette température est relativement élevée et se situe autour de 1000°C .

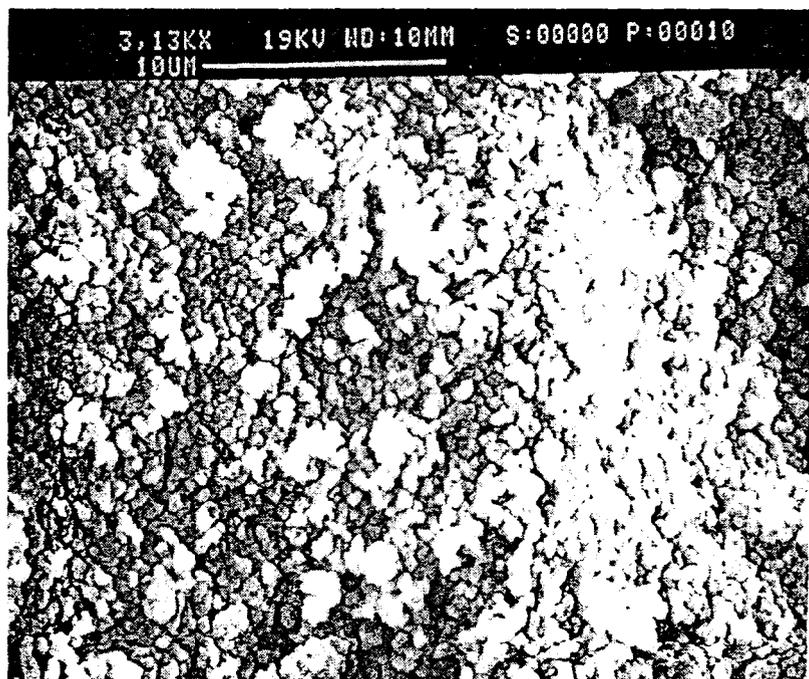
Le frittage des céramiques à cette température conduit donc à des matériaux de microstructure très fine (diamètre des grains inférieur à $1\mu\text{m}$) et de porosité importante (30-35%).

Par contre, les échantillons présentant un excès de lithium (ligne 3) sont comparables à ceux obtenus dans le cas des substitutions par Cu^{2+} . La taille de leurs grains constitutifs est d'environ $10\ \mu\text{m}$. Ce sont des céramiques d'aspect grossier dont la cohésion est faible.

L'ensemble de ces résultats est illustré par les figures 9 et 10 qui montrent les fractographies de trois échantillons représentatifs.



Ligne 1, $x = 0.01$



Ligne 2, $x = 0.03$

Figure 9 : Fractographies de deux céramiques obtenues sur les lignes 1 et 2 pour des taux de substitution respectifs de 0.01 et 0.03

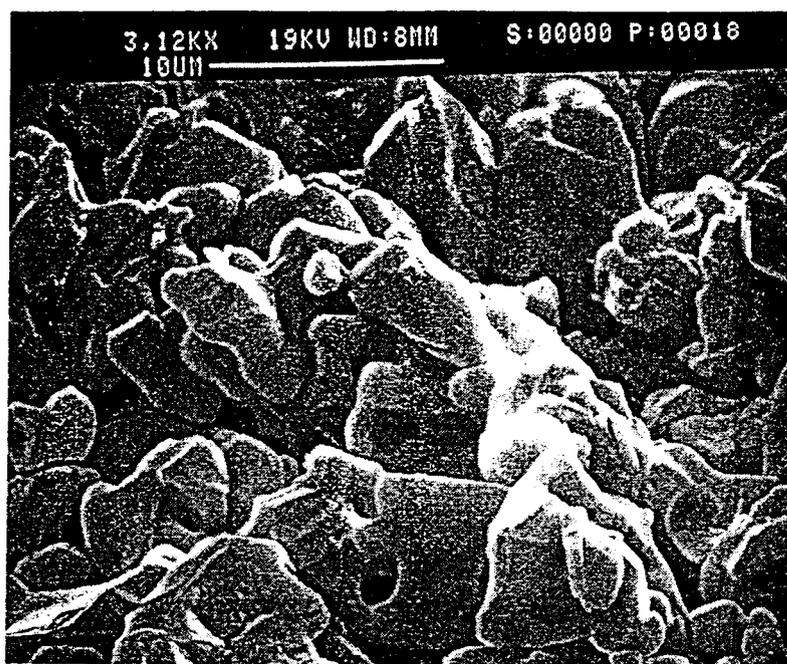


Figure 10 : Fractographie d'une céramique obtenue sur la ligne 3 pour $x = 0.04$

c)-Cas des substitutions par le nickel

Le cas des substitutions par le nickel est particulier dans le sens où sa présence ne modifie pas, ou très peu, les caractéristiques de frittabilité du zirconate stoechiométrique. La figure 11 présente les courbes de retrait obtenues.

Pour la ligne 1, $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$, seule une courbe est représentée. C'est une céramique dont la composition correspond au taux de substitution $x = 0.05$. Tous les composés obtenus sur cette ligne ont le même comportement, qui est aussi celui du zirconate stoechiométrique. Ainsi, les céramiques frittées à 1000°C présentent toutes la même microstructure. Quel que soit le taux de substitution, leur porosité est de l'ordre de 26 % et la taille de leurs grains voisine de $1\ \mu\text{m}$.

Pour la ligne 2, $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, on constate, comme dans le cas des substitutions par Cu^{2+} , une augmentation du retrait en fonction de la teneur en nickel. Il en résulte, pour une température de frittage de 1000°C , que la porosité des céramiques diminue en fonction du taux de substitution. Dans le domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 , elle varie de 30% pour $x = 0.03$ à 22% pour $x = 0.07$. Parallèlement, la taille des grains augmente de 1 à $2\ \mu\text{m}$.

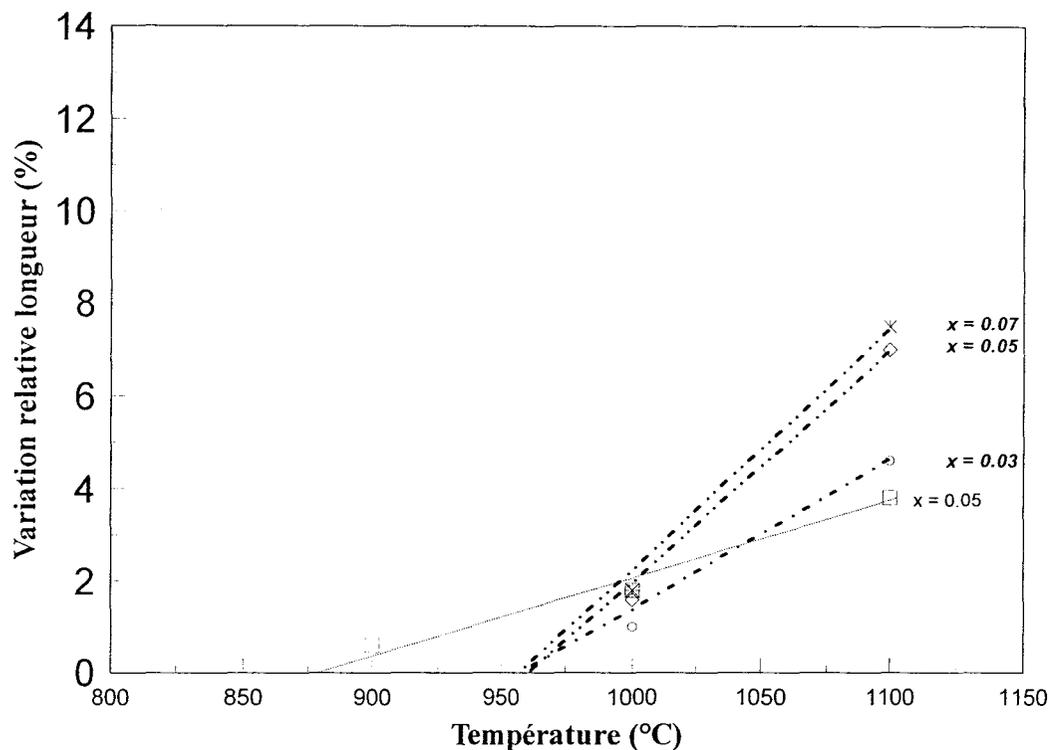


Figure 11 : Courbes de retrait en cours de frittage pour les échantillons substitués par Ni^{2+}
 traits pointillés, un élément de la ligne 1 pour $x = 0.05$
 pointillés doubles, les éléments de la ligne 2 pour $x = 0.03, 0.05$ et 0.07

Enfin, comme dans le cas des autres cations, les céramiques de composition riches en lithium (ligne 3) sont de microstructure très grossière et il n'a pas été possible d'obtenir de crus de suffisamment bonne qualité pour effectuer un essai dilatométrique.

d)-Cas des substitutions par Sn^{4+}

Ces substitutions ont été réalisées sur la ligne $Li_2Zr_{(1-x)}Sn_xO_3$. Les céramiques obtenues à la température de frittage de $1000^\circ C$ présentent exactement les mêmes caractéristiques que le zirconate pur. Quel que soit le taux de substitution considéré, on obtient dans tout le domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 un matériau dont la porosité est comprise entre 26 et 30%.

e)-Conclusion.

Afin de tenter d'interpréter les différences de frittabilité observées, deux paramètres doivent être distingués : d'une part, la ligne suivant laquelle la substitution a été réalisée et, d'autre part, le cation substituant.

Le mécanisme de frittage peut être schématisé par deux étapes successives :

- Création de ponts entre les particules
- Elimination progressive de la porosité.

Toutes deux impliquent la mobilité des atomes à la surface et dans la masse des grains. Si on considère deux grains adjacents, ces mécanismes diffusionnels peuvent être représentés de la façon suivante :

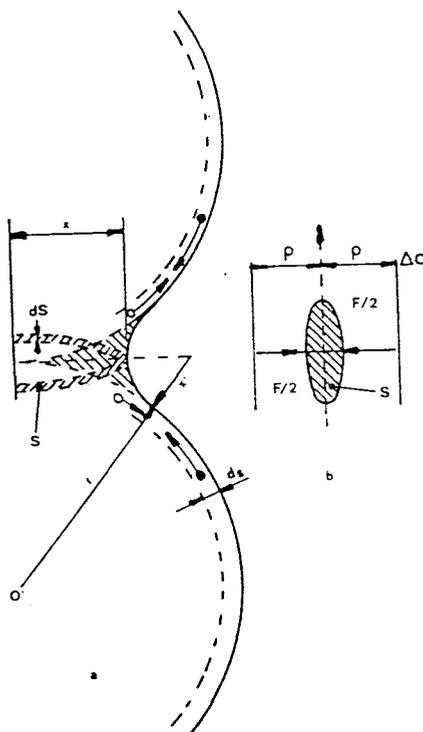


Figure 12 :représentation des mécanismes diffusionnels responsables de la création de ponts entre les particules au cours du frittage⁵

⁵Cizeron, G.
L'industrie Céramique
610, octobre 1968

Dans tout solide cristallin, il existe, à l'équilibre thermique, une concentration naturelle de lacunes. Cette concentration dépend de la température selon la relation :

$$C_0 = \frac{n}{N} \approx \exp\left(\frac{E_f}{kT}\right)$$

où n est le nombre de lacunes

N le nombre de noeuds du réseau

E_f , l'énergie de formation d'une lacune

k la constante de Boltzmann

T la température en Kelvin.

Cette expression s'applique rigoureusement pour un volume élémentaire éloigné de la surface du solide. Dans le cas contraire, on pourra observer, par rapport à la concentration d'équilibre C_0 , un excès ou un défaut de lacunes dont la valeur dépend du rayon de courbure de la surface.

On montre ainsi qu'à proximité de la surface du pont, existe un excès de lacunes tandis qu'à la surface du grain, elles sont en défaut par rapport à C_0 . Un flux volumique de lacunes s'établit alors dans la direction de la surface des grains, et, parallèlement un flux équivalent d'atomes contribue au remplissage du pont.

Ce modèle simplifié permet d'expliquer pourquoi le frittage des éléments de la ligne 2 entraîne une densification plus importante que celle observée sur les autres lignes. Les substitutions effectuées sur cette ligne entraînent, en effet, la création d'un nombre plus important de lacunes que celui qui devrait exister dans le zirconate pur à la même température.

Plus le taux de substitution est important, plus le nombre de lacunes dans le composé avant frittage augmente. Les mécanismes de transport sont donc facilités sur cette ligne de substitution.

Notons toutefois que ce phénomène devrait être particulièrement net pour des températures de frittage plus basses que 1000°C. En effet à cette température le nombre de lacunes induites par la température est déjà relativement élevé.

Cette interprétation de l'effet des substitutions sur le frittage d'une céramique est relativement classique. Jones⁶ en a par exemple donné de nombreuses preuves expérimentales en étudiant leurs influences sur le frittage de l'alumine et de la magnésie.

Dans le cas des composés de la ligne 1, les résultats obtenus pour le nickel montrent que les substitutions effectuées ne modifient pas sensiblement la capacité de frittage des céramiques. Afin d'expliquer la densification importante des échantillons contenant du cuivre, on doit, cette fois, considérer les propriétés intrinsèques des substituants. Le mécanisme de substitution mis en jeu sur cette ligne n'implique pas, en effet, la création de lacunes excédentaires.

De nombreuses études ont été effectuées concernant l'influence d'additifs sur le frittage. Elles montrent, qu'excepté le cas simple de création de défauts structuraux, l'interprétation des phénomènes observés est difficile.⁷

Une modification minime de la composition d'un échantillon peut considérablement changer la vitesse de frittage. La création des ponts entre les particules peut en effet être due à des mécanismes diffusionnels tels qu'ils ont été précédemment décrits, mais également à des phénomènes de fluages visqueux ou plastiques. L'adjonction de cations étrangers dans la structure d'un matériau peut notamment faciliter le glissement des plans réticulaires auxquels ils appartiennent. Le déplacement de matière, responsable de la densification, s'en trouve alors amélioré.

En conclusion, pour la température de frittage de 1000°C, on observe des variations importantes des caractéristiques de frittabilité des échantillons qui peuvent être résumées de la façon suivante :

- I - Les substitutions par le cuivre II entraînent une densification importante des céramiques obtenues (porosité variant de 8 à 30%)

⁶ Jones J.T., Pranab K.M., et Cutler I.B.
J. Am. Ceram. Soc. 41(9) (1958) 254-257

⁷ Layden G.K. et McQuarrie M.C.
J. Am. Ceram. Soc. 42(2) (1959) 90-93

- 2 - Les substitutions par le Nickel II et l'Etain IV ne modifient pas notablement les caractéristiques du zirconate de lithium pur.
- 3 - L'addition de magnésium inhibe le frittage et conduit à des céramiques très poreuses (30-35%), la présence d'une phase inter granulaire serait, dans ce cas, à l'origine d'un blocage de la diffusion.
- 4 - La densification des céramiques est directement fonction du taux de substitution
- 5 - Les produits surlithiés conduisent à des céramiques friables présentant une taille de grains importante. Elles sont très difficiles à mettre en forme du fait de leur mauvaise compressibilité avant frittage et n'ont pu faire l'objet d'autres caractérisations

III) MODULE D'YOUNG - CELERITE DES ULTRASONS

1)-Rappels théoriques

Les mesures de célérité des ultrasons font parties du groupe restreint des méthodes de contrôles non destructifs d'un matériau. On peut également citer la mesure de fréquence propre en vibration. Elles permettent d'examiner une pièce sans la rompre.

Les ondes sonores sont de nature mécanique ; elles se propagent en faisant vibrer les particules élémentaires autour de leur position d'équilibre. Les amplitudes des vibrations étant très réduites, les ondes se propagent en milieu isotrope élastique conformément à la relation :

$$\rho * \frac{\partial^2 \vec{MM}'}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) * \text{grad div } \vec{MM}' - \mu * \text{rot.rot } \vec{MM}' \quad (2)$$

où ρ est la densité du milieu

λ et μ sont les coefficients de LAME du milieu

\vec{MM}' est le vecteur de déplacement de l'élément de matière situé en M au repos.

Les vibrations qui s'effectuent parallèlement à la direction de propagation des ondes se propagent à travers le matériau en engendrant une distribution périodique de zones où la

matière est alternativement en état de compression ou de traction. Ce type de propagation caractérisant les ondes longitudinales est représenté schématiquement sur la figure 13. Il existe quel que soit le milieu considéré (solide, liquide ou gazeux).

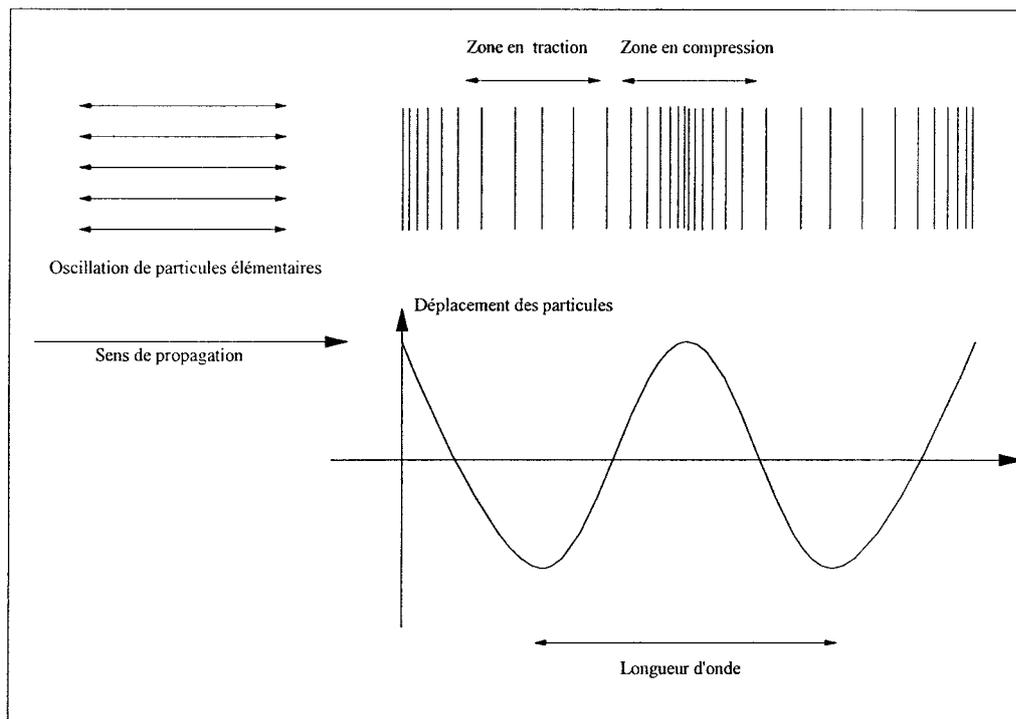


Figure 13. Propagation d'une onde longitudinale

Il est possible de déduire de la relation (2) que la vitesse des ondes longitudinales est donnée par l'expression :

$$V_l = \sqrt{\frac{\lambda + \mu}{\rho}} \quad (3)$$

Dans les milieux caractérisés par des forces d'attraction intenses entre les particules élémentaires, il existe aussi des ondes pour lesquelles les vibrations des particules élémentaires s'effectuent perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde.

Toujours de la relation (2) il est possible de déduire que la vitesse des ondes transversales est donnée par la relation :

$$V_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (4)$$

Ces vitesses d'onde transversales ou longitudinales sont des constantes du milieu considéré et permettent de calculer les constantes élastiques d'un matériau.

Le coefficient de Poisson peut s'écrire :

$$\nu = \frac{V_t^2 - 2V_l^2}{2(V_l^2 - V_t^2)} \quad (5)$$

et le module d'Young :

$$E = \rho V_l^2 \frac{3V_l^2 - V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad (6)$$

Cependant la mesure de la vitesse des ondes transversales est plus délicate que celle des ondes longitudinales et il est possible, dans le cas où la connaissance du module d'Young suffit, de ne mesurer que la vitesse des ondes longitudinales et d'utiliser en première approximation la relation :

$$E \approx \rho V_l^2 \quad (7)$$

Théoriquement, les constantes d'élasticité d'un solide sont des valeurs intrinsèques qui ne dépendent que de l'arrangement atomique qui caractérise ce solide. La porosité des céramiques induit une modification de la rigidité globale de l'édifice et il est donc nécessaire de définir des "modules apparents" d'élasticité qui, eux, varient en fonction de la porosité.

Quatre lois décrivent généralement la variation de ces modules⁸ :

- une loi linéaire : $M/M_0 = 1 - a\varepsilon$

⁸Boch, P. and Glandus, J.C.
Interceram (1983) NR 33-6

Cette loi a été développée à partir de considérations théoriques par Budiansky⁹ pour les modules d'élasticité B et G (respectivement bulk modulus et shear modulus). On démontre que, dans le cas où le module de Poisson est indépendant de la porosité, le module d'Young peut également s'exprimer par cette relation.

- une loi polynomiale du deuxième degré : $M/M_0 = 1 - b\varepsilon + c\varepsilon^2$.

Cette loi, également théorique, a été présentée par Mackenzie¹⁰ . Elle revient à la relation linéaire précédente dans le cas des porosités faibles car les coefficients a et b sont égaux.

- une loi exponentielle : $M/M_0 = \exp(-k\varepsilon)$

Cette loi empirique, suggérée par Spriggs¹¹ pour décrire la variation du module d'Young, est largement employée dans la littérature concernant les céramiques tritigènes.

- une relation homographique : $M/M_0 = 1 + A\varepsilon / [1 - (A+1)\varepsilon]$

Relation proposée par Hasselman¹² pour compléter la relation de Spriggs dans le cas des porosités élevées, que cette dernière ne pouvait décrire.

Qualitativement, ces différentes équations ont été comparées par Dean et Lopez¹³ afin de déterminer laquelle permettait, par extrapolation, de trouver la valeur du module d'Young se rapprochant le plus de celle observée sur monocristal. Les auteurs concluent que, d'une manière générale, c'est l'équation linéaire qui donne la meilleure corrélation. En fait, ils montrent que, pour une géométrie fixée des pores d'une céramique, la loi de variation des modules d'élasticité en fonction de la porosité est linéaire mais que, pratiquement, on obtient une déviation de la courbe due à l'augmentation du caractère sphérique des pores au fur et à mesure que la porosité s'accroît.

⁹Budiansky, B.

J. Mech. Phys. Solids 13[4] (1965) 223-27

¹⁰Mackenzie J.K.

Proc. Phys. Soc. 63B 2-11 (1950)

¹¹Spriggs, R.M.

J. Am. Ceram. Soc.-44[12] (1961) 628-629

¹²Hasselman, D.P.H.

J. Am. Ceram. Soc. -54[9] (1962) 452-453

¹³Dean, E.A. and Lopez, J.A.

J. Am. Ceram. Soc. -66[5] (1983) 66-70

2)-Résultats expérimentaux

a)-Principes de la mesure

Toutes les céramiques synthétisées ont été caractérisées par la mesure de célérité des ondes ultrasoniques. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un générateur d'ondes sonores longitudinales de type C.N.S. PUNDIT qui mesure par transmission le temps de transit de l'onde à travers l'échantillon. La fréquence de l'onde émise est de 1 MHz.

La métrologie des barreaux frittés permet d'accéder aux valeurs de densité apparente et en utilisant la relation (7) de déterminer le module d'Young de la céramique considérée.

Dans le cas des matériaux qui se trouvent au sein des domaines de solution solide de type Li_2ZrO_3 , la densité théorique nécessaire au calcul de la porosité ε à été déterminée en utilisant les valeurs précises des volumes de mailles élémentaires établis au chapitre II.

Pour de nombreuses compositions, la densité apparente des matériaux a été recalculée à partir des échantillons usinés pour les essais mécaniques, dont la métrologie, plus précise, permet de limiter les risques d'erreurs.

b)-Relation entre la porosité des céramiques et la célérité du son

- Comportement général :

L'ensemble des résultats, portant sur une centaine d'échantillons, est représenté sur la figure 14. On constate immédiatement que les points correspondant à des céramiques, substituées ou non, se placent relativement bien sur la droite empirique mise en évidence par B Rasneur¹⁴ pour le zirconate de lithium sous stoechiométrie (-5% en Li).

¹⁴ Rasneur, B.
Avances in Ceramics 27 (1989) 63

Cette droite, qui sert d'étalon à la qualité des céramiques synthétisées au laboratoire, a pour équation :

$$C = C_0 (1 - 9/7\varepsilon)$$

avec $C_0 = 7000 \text{ m/s}$
et ε étant la porosité

Il est reconnu par expérience, que les céramiques présentant une célérité du son se plaçant sur cette droite ou au-dessus, sont exemptes de défauts ou de fissures et sont susceptibles de posséder de bonnes caractéristiques mécaniques.

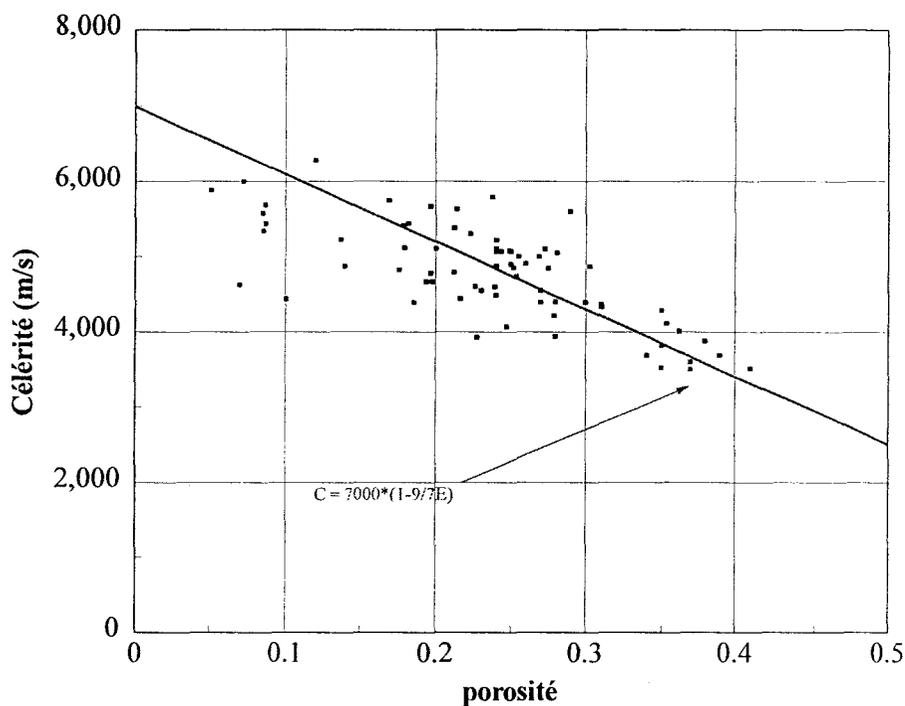


Figure 14 : Variation de la célérité des ultrasons en fonction de la porosité des barreaux synthétisés

- Comportement en fonction du cation substituant :

A priori, la célérité des ultrasons dépend à la fois de la composition chimique du matériau et de la porosité de la céramique. Or, il a été montré dans le premier paragraphe de ce chapitre que ces deux paramètres sont intimement liés. La température de frittage ayant été fixée à 1000°C, nous ne disposons pas, pour chaque composition, d'une gamme assez étendue de porosités qui aurait permis de distinguer l'influence du mécanisme et du taux de substitution sur la célérité du son.

En conséquence, les résultats obtenus ont été regroupés par cation, sans tenir compte de la composition exacte du matériau.

Excepté dans le cas des substitutions par Sn^{4+} , il est possible de placer les points expérimentaux sur des droites (figure 15 et 16) dont les coefficients respectifs sont reportés dans le tableau 2.

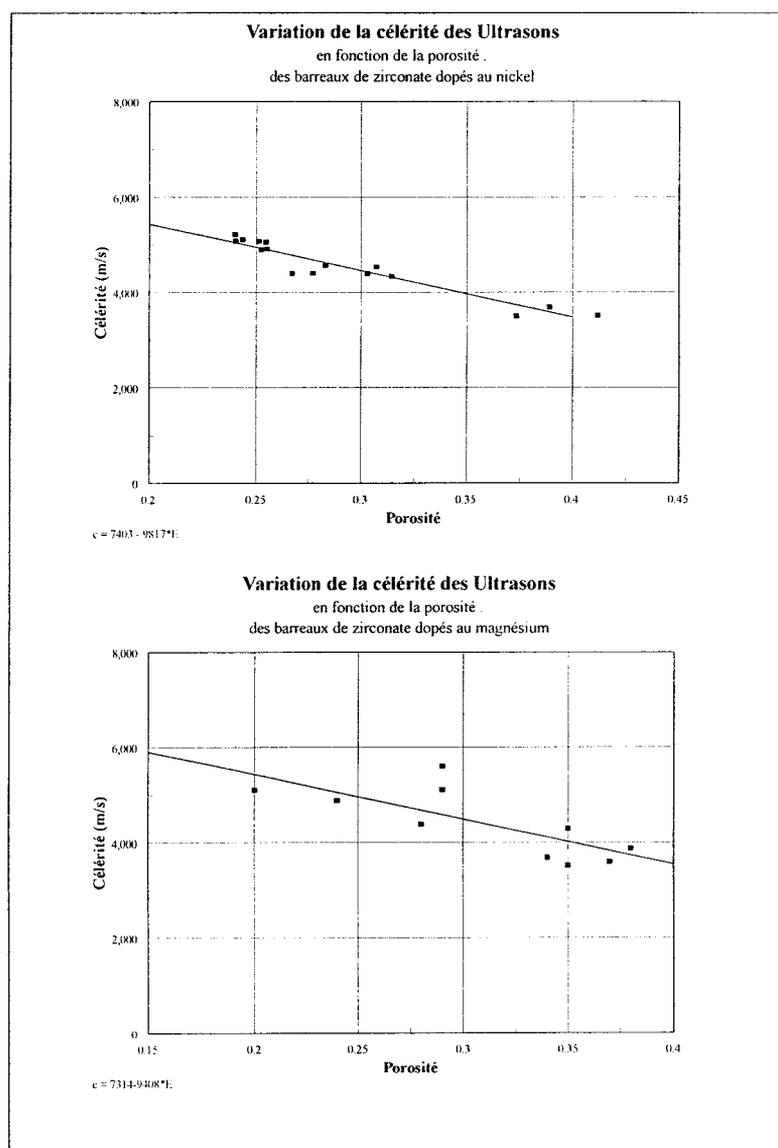
Cation utilisé	C_0	β
Zirconate stoechiométrique	6543	-0.988
Cu^{2+}	6144	-0.961
Ni^{2+}	7403	-1.326
Mg^{2+}	7314	-1.286
Sn^{4+}	4500*	

(*) : Moyenne de valeurs pour des porosités variant de 26 à 30 %

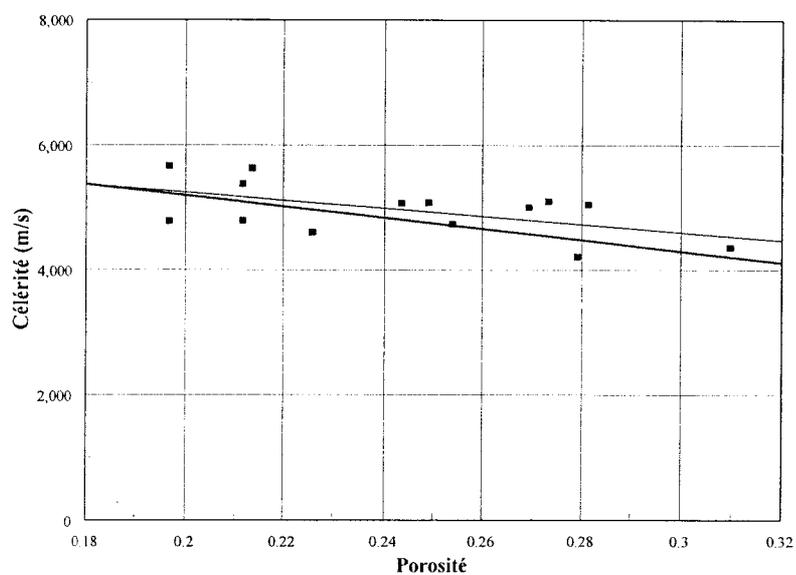
Tableau 2 : Equations des droites ($C = C_0[1-\beta\varepsilon]$) obtenues par régression linéaire pour les différents cations

On peut, dans un premier temps, remarquer que l'équation obtenue pour le zirconate de lithium stoechiométrique diffère légèrement de celle obtenue par B. Rasneur¹⁴ pour le zirconate présentant un déficit de 5 % en lithium. Cependant, il faut garder en mémoire que le domaine de porosité intéressant dans le cadre de la fusion nucléaire varie de 15 à 30 % et que, dans ce domaine, les différentes droites obtenues conduisent à des écarts peu significatifs (au plus de 400 m/s).

L'extrapolation à l'origine des valeurs ainsi obtenues pourrait fournir une indication sur la qualité d'une céramique hypothétique de porosité nulle et fournir un critère de choix du meilleur substituant. Cependant, outre le fait que cette céramique serait dans la pratique difficilement synthétisable (frittage sous pression), elle ne présenterait aucun intérêt pour la fusion. Car, afin d'assurer le relâchement du tritium dans les meilleures conditions la céramique doit présenter une porosité minimale.



Variation de la célérité des Ultrasons
en fonction de la porosité
des barreaux de zirconate



Variation de la célérité des Ultrasons
en fonction de la porosité
des barreaux de zirconate dopés au cuivre

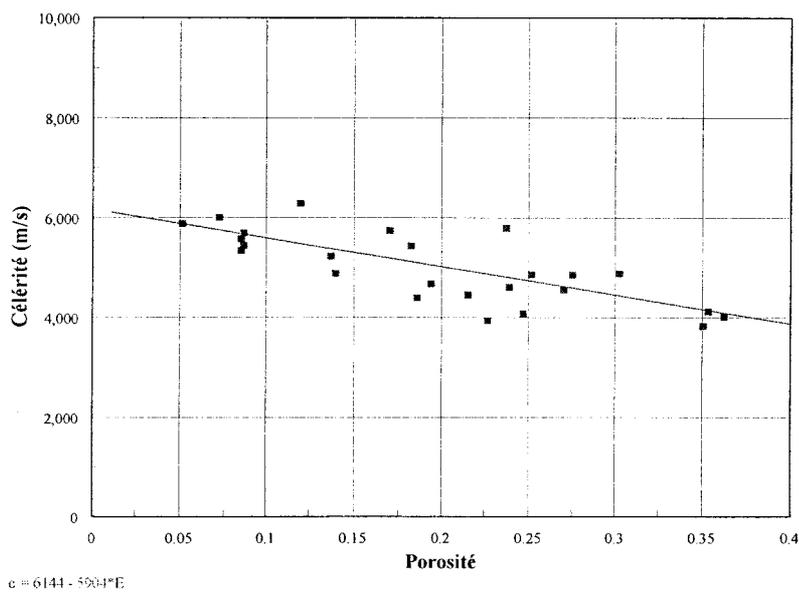


Figure 16. variation de la célérité du son en fonction de la porosité pour les céramiques de zirconate pur et celles contenant du cuivre.

c)-Détermination du module d'Young

De la relation (7) et des équations de droites obtenues précédemment, il est possible de déduire l'expression générale du module d'Young en fonction de la porosité :

$$E = \rho_0 C_0 (1-\varepsilon) (1-\beta\varepsilon)^2 \quad \varepsilon \text{ étant la porosité de la céramique}$$

ou encore : ρ_0 , la densité théorique

$$E = E_0 (1-\varepsilon) (1-\beta\varepsilon)^2$$

Les différentes équations ainsi obtenues sont reportées dans le tableau 3 et représentées sur la figure 17.

Cation employé	E_0	β
Cuivre	156	-0.961
Nickel	227	-1.326
Magnésium	222	-1.228
Déficit de 5% en Li	203	-1.286
pas de cation ajouté	177	-0.988

Tableau 3 Equations générales de variation du module d'Young en fonction de la porosité et du cation employé

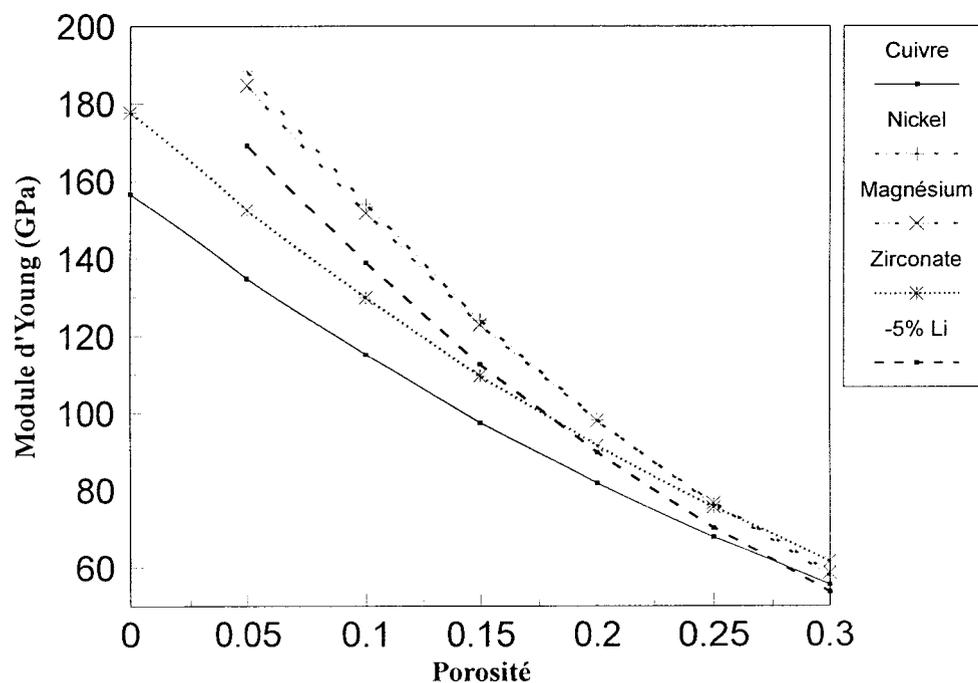


Figure 17 : Représentation de la variation du module d'Young en fonction de la porosité et du cation utilisé

Notons, de plus, que la valeur moyenne de célérité obtenue pour les échantillons substitués par Sn^{4+} conduit pour une porosité de 28% à un module d'Young de 60 GPa, équivalent à celui calculé pour les autres cations.

Ces résultats montrent assez nettement l'influence de la présence d'un cation substituant dans la structure sur les caractéristiques élastiques des céramiques.

Trois groupes sont à distinguer : un premier comprend les céramiques substituées au nickel et au magnésium. Elles présentent, dans tout le domaine de porosité considéré, des modules d'élasticité similaires ou supérieurs à ceux observés pour les autres échantillons. Un second groupe est constitué des céramiques substituées par Cu^{2+} dont les modules d'élasticité sont relativement peu élevés. Entre les deux viennent s'intercaler les échantillons de zirconate pur et "sous stoechiométriques en lithium".

Il est cependant nécessaire de relativiser ces conclusions en rappelant que les valeurs sont relativement proches, et ne tiennent pas compte du taux de substituant ajouté puisqu'ils dérivent directement des mesures de célérité ultrasoniques.

La cohésion d'une céramique est assurée par les joints entre les grains qui la constituent. Or, c'est dans ces joints que se concentrent les impuretés de la structure (lacunes, dopants...). On comprend donc aisément que la composition de ces joints puisse avoir une influence importante sur les caractéristiques mécaniques du matériau. La présence d'ions Cu^{2+} se fait au détriment de l'élasticité globale de la céramique, tandis que la présence des ions Mg^{2+} ou Ni^{2+} semble l'améliorer. Ces résultats seraient intéressants à confirmer par des mesures de module d'Young classiques dérivant d'un essai extensométrique ou de la mesure de fréquence propre de vibration.

Les équations déduites des mesures sont conformes à celles proposées par B. Rasneur¹⁴ pour décrire la variation du module d'Young d'une céramique en fonction de sa porosité par une équation polynomiale du troisième degré.

Cependant, si on développe l'expression générale (8), on obtient :

$$E = E_0 [1 - (1+2b)\varepsilon + b(1+2b)\varepsilon^2 - b^2\varepsilon^3]$$

Pour des porosités faibles, les termes d'ordre 2 et 3 deviennent négligeables et la relation précédente peut s'écrire : $E = E_0 [1-(1+2b)\varepsilon]$

ou encore, en l'identifiant comme le début d'un développement de Taylor :

$$E = E_0 \exp(-k\varepsilon)$$

$$\text{avec } k = (1 + 2b)$$

Dans le cas des porosités faibles, on retrouve une équation du même type que celle décrite par Spriggs⁵. Cette transformation nous permet donc de comparer nos résultats avec ceux annoncés dans la littérature qui, pour les céramiques tritigènes, sont souvent présentés sous forme d'exponentielles. Les valeurs de k sont reportées dans le tableau suivant :

Cation	b	k
Cuivre	0.96	2.92
Nickel	1.326	3.652
Magnésium	1.228	3.456
-5% Li	1.286	3.572
stoechiométrique	0.988	2.976

Tableau 4

Les valeurs de k observées sont inférieures à celles relevées par Moore¹⁵ pour l'oxyde de lithium dont la valeur moyenne est de quatre.

Il est nécessaire de rappeler que la forme exponentielle de variation du module d'Young n'est valable que pour des porosités faibles tandis que celle décrite ici s'applique dans un plus large domaine et s'accorde bien avec les données expérimentales.

A titre de comparaison, la figure 18 montre, pour une porosité fixée à 20%, les valeurs des modules d'Young relevées dans la littérature pour les céramiques susceptibles d'être utilisées dans les parois tritigènes.

¹⁵Moore, D.A.

United Kingdom Atomic Energy Authority
NRL-R-2014 (S)

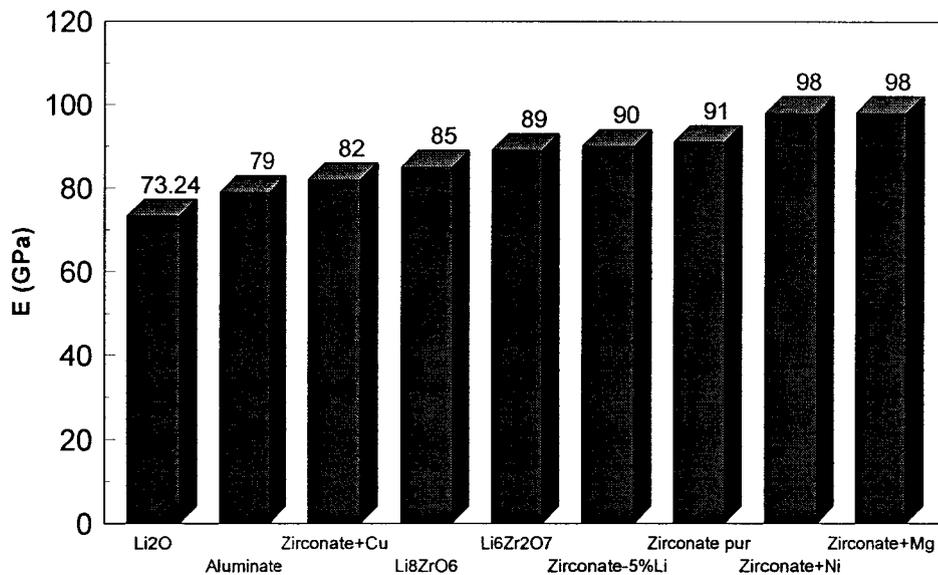


Figure 18 Valeurs de module d'Young calculées à partir des données de la littérature¹⁰ pour différentes céramiques susceptibles d'être utilisées dans les couvertures tritigènes.

En conclusion, le zirconate de lithium substitué par les ions Cu^{2+} présente un module d'Young sensiblement plus faible que les zirconates y compris Li_2ZrO_3 . Les substitutions par le cuivre sont donc à priori un facteur favorable pour une utilisation sous contraintes thermiques de ces céramiques. Rappelons, en effet que, plus le module d'Young diminue, plus la résistance à la propagation de fissures thermo induites augmente.

IV) MESURES DE RESISTANCES MECANIQUES

1)- Méthode de mesure

De nombreux types d'essais mécaniques existent et sont normalisés. Ils permettent d'appréhender la résistance d'une pièce dans ses conditions d'utilisation. On peut citer, par exemple, les mesures de traction qui fournissent les valeurs du module d'Young d'un échantillon ou les essais de torsion qui permettent d'accéder aux valeurs des coefficients de Poisson d'un matériau.

Pour les céramiques destinées à subir des contraintes thermiques qui induisent, à leur surface, des forces de tension et, à coeur, des forces de compression, le test le mieux adapté est celui de la mesure de la force de rupture à la flexion. Cette caractéristique semble donc la plus appropriée à l'évolution des caractéristiques des céramiques devant être utilisées dans les réacteurs de fusion nucléaire. Ce test s'effectue classiquement, sur des éprouvettes parallélépipédiques ou cylindriques de section 20 mm^2 et de longueur 50 mm et nécessite donc une quantité relativement importante de matériau. Dans le cas des céramiques étudiées, l'usinage de telles éprouvettes s'est révélé difficile et très long. Ces deux raisons font que ce test n'a pu être retenu dans le cadre de ce travail et que nous avons choisi le test en compression longitudinale de petits cylindres de diamètre égal à leur hauteur, plus facile à mettre en forme.

La mesure, ainsi effectuée, permet d'effectuer des comparaisons directes et relativement aisées des matériaux synthétisés.

2)- Choix du mode d'usinage des éprouvettes

Pour effectuer les tests de compression longitudinale, il était nécessaire de disposer de petits cylindres de hauteur $H = 5 \text{ mm}$ et de diamètre $\Phi = 5 \text{ mm}$. Le choix de ces valeurs a été fait en tenant compte des travaux préalablement réalisés au laboratoire du C.E.N. de Saclay et de ceux déjà relatés dans la littérature.

Trois méthodes de mise en forme des pièces ont été successivement employées. Dans un premier temps, l'usinage a été effectué au C.E.N de Saclay, où, à l'aide d'une foreuse, des carottes de diamètre 5 mm et de longueur variable ont été extraites des barreaux frittés de céramiques. Les cylindres ainsi obtenus ont ensuite été tronçonnés à la longueur voulue.

Cette méthode, qui présente l'avantage de s'effectuer à sec, entraîne néanmoins de nombreuses pertes de matériaux et, d'une manière générale, elle est relativement traumatisante pour l'échantillon et risque de fragiliser l'ensemble de la céramique avant les tests.

Afin de remédier aux différents problèmes rencontrés lors du forage, une seconde méthode a été employée. Des barreaux de petit diamètre ont été réalisés en utilisant des gaines

de mise en forme de section réduite (7 à 8 mm), les barreaux étant alors frittés normalement puis tronçonnés pour obtenir des petits cylindres tels que $\Phi = H$.

Cette méthode qui pouvait présenter un intérêt dans le cadre de l'étude d'une composition unique ou celui d'essais en flexion, s'est révélée particulièrement inefficace dans notre cas. En effet, les différentes céramiques synthétisées ne possédant pas les mêmes caractéristiques de frittabilité, des barreaux de sections finales nettement différentes sont obtenus en fonction de la composition. Ceci rend illusoire toute tentative de comparaison des résultats.

Nous nous sommes tournés finalement vers un usinage industriel par un prestataire extérieur (Sté METACERAM) pour la mise en forme des éprouvettes. Celui-ci, outre le fait qu'il implique des délais relativement longs (six semaines), paraissait également sujet à controverses du fait qu'il est effectué sous courant d'eau distillée. Or, le zirconate de lithium et ses dérivés sont particulièrement sensibles à l'humidité et une fragilisation en surface des échantillons était à craindre du fait d'une possible infiltration d'eau dans les pores des céramiques. De plus, une étude parallèle, réalisée au laboratoire et illustrée par la figure 19, montre que la vitesse d'extraction du lithium d'une poudre de zirconate finement divisée est très rapide dans l'eau.

Cependant, nous avons pu montrer qu'un traitement thermique des échantillons à 800°C, après usinage, suffisait pour éliminer toute trace d'hydroxydes de surface résiduels. Nous avons, de plus, vérifié par diffraction des rayons X que la composition des échantillons n'était pas modifiée au cours de cet usinage.

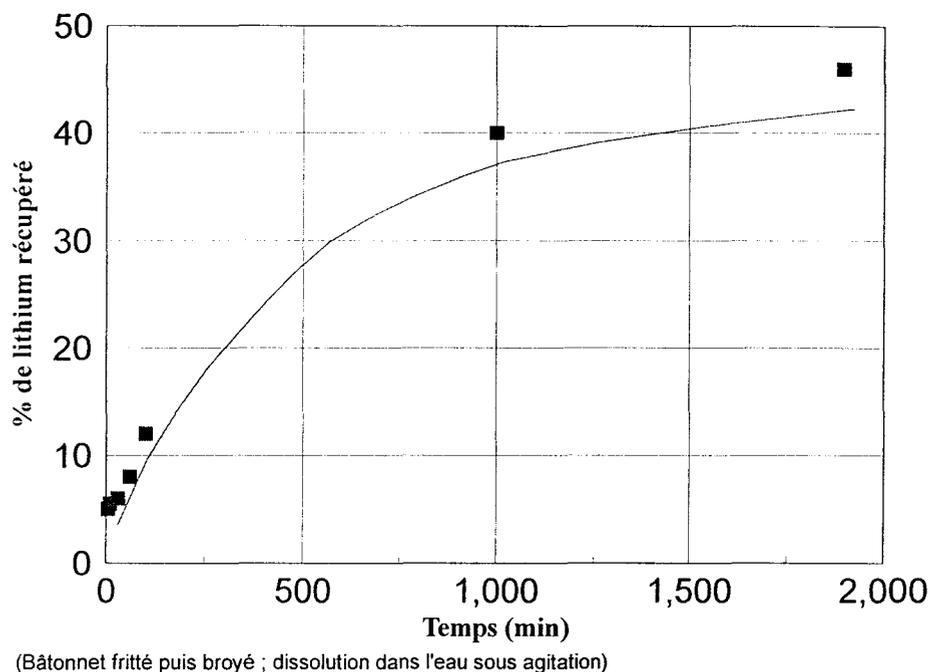


Figure 19. Cinétique de dissolution du zirconate dans l'eau¹⁶

Le choix définitif du mode de mise en forme des éprouvettes de mesure s'est effectué à partir de la comparaison des résultats de compression sur des éprouvettes réalisées selon les trois méthodes décrites précédemment.

La figure 20 montre l'un de ces tests effectué sur une céramique de composition $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.1$ dont la porosité était de 14% environ. On constate, de façon évidente, que les échantillons obtenus par frittage d'un barreau de petit diamètre présentent des résistances à la compression largement inférieures à ceux obtenus par une autre méthode.

¹⁶ Dillesenger, A.
Stage DEA CEN Saclay (1992)
(Communication interne)

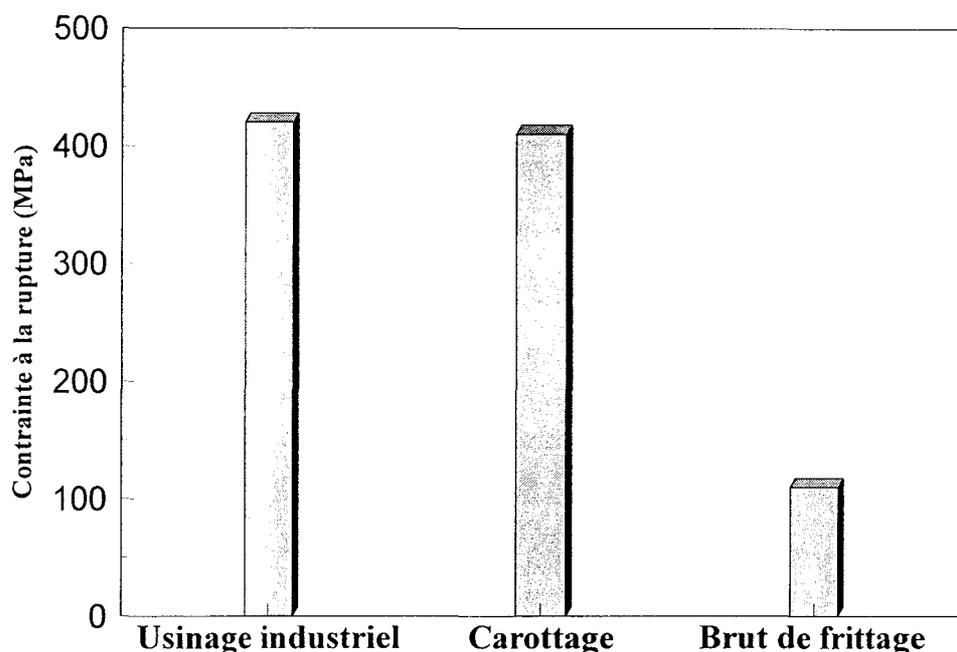
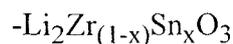
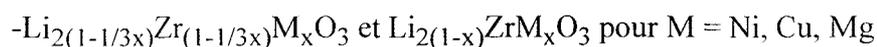


Figure 20 : Comparaison des résultats de compression obtenus selon différents types d'usinage sur une céramique de composition : $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.1$

Ce résultat, prévisible, est dû à l'état de surface des éprouvettes. En effet, d'une part, la surface des échantillons a été en contact avec l'atmosphère du four et, d'autre part, la mise en forme du barreau ne peut assurer une géométrie parfaite à l'échantillon, faussant ainsi la mesure. Les deux autres méthodes donnent des résultats comparables.

Finalement, pour des raisons pratiques, c'est la méthode d'usinage industriel qui a été retenue. Les céramiques de compositions les plus riches en lithium, qui sont à la fois très friables et très sensible à l'eau, n'ont ainsi pas pu être mises en forme, tous les barreaux envoyés à l'usinage étant revenus brisés.

Les résultats présentés ici concernent donc uniquement les échantillons de composition :



3)- Principe de la mesure

Les mesures de la résistance à la compression longitudinale ont donc été effectuées sur des cylindres de dimension $\Phi = 5\text{mm}$ et $H = 5\text{mm}$ usinés industriellement à partir de barreaux frittés.

La compression à été réalisée sur une presse Adamel Lhomargie possédant un détecteur de 1000 dNa qui mesure, à la rupture, la force appliquée F .

La contrainte en compression à la rupture est alors donnée par la simple relation :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

où S est la surface de l'éprouvette.

4)- Résultats concernant le zirconate de lithium

Avant d'aborder les tests en compression longitudinale des céramiques substituées, il était indispensable de déterminer la valeur de la résistance en compression du zirconate pur et sous stoechiométrique, longuement étudié par B Rasneur¹⁴.

La figure 21 présente les résultats obtenus pour trois séries d'échantillons ayant servi d'étalons dans la suite de cette étude.

Sur l'échelle de porosité obtenue, on remarque, ce qui n'est pas surprenant, une augmentation de la contrainte à la rupture lorsque la porosité diminue. De plus, on constate que le zirconate de lithium pur présente une résistance à la compression légèrement inférieure à celle des échantillons moins riches en lithium.

Malgré la dispersion importante des résultats obtenus, une référence a été estimée correspondant à:

- la droite d'équation $C_0 = 514 - 925 \epsilon$ pour toute la gamme de porosités

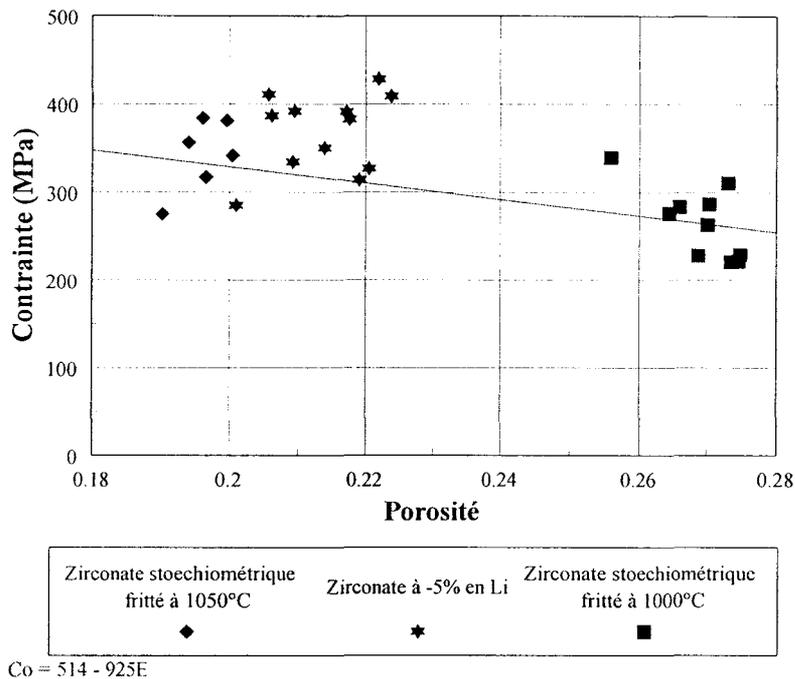
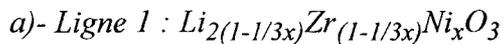
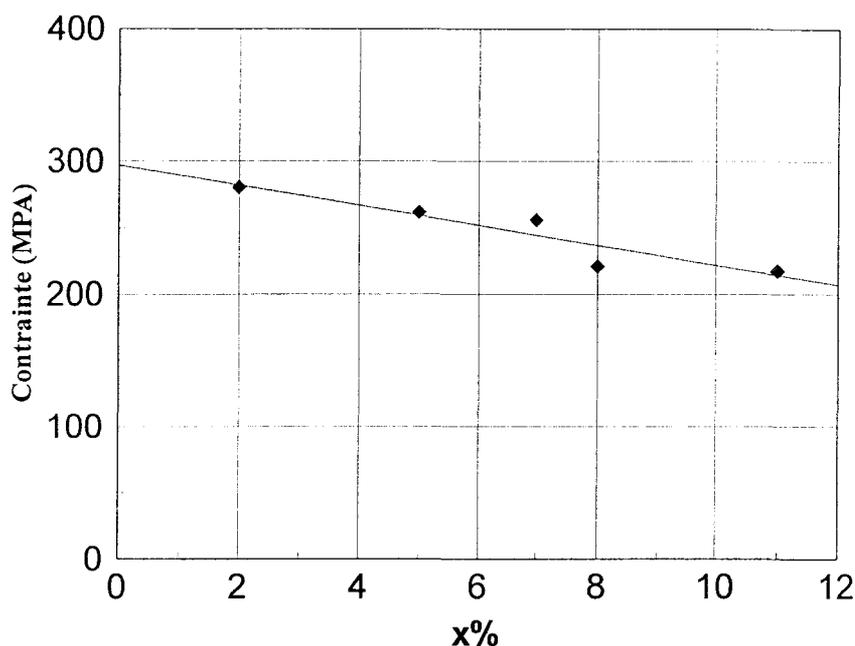


Figure 21 Variation de la contrainte à la rupture en compression du zirconate stoechiométrique et du zirconate présentant un déficit de 5% en lithium en fonction de la porosité des échantillons.

5)- Substitutions par Ni²⁺

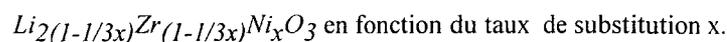


Il a été montré que la substitution par le nickel sur cette ligne ne modifie pas la porosité du zirconate de lithium pur fritté à 1000°C. Il est donc possible, dans ce cas où tous les échantillons sont de porosité équivalente, de représenter la variation de la contrainte à la rupture en compression en fonction du taux de substitution x (figure 22).



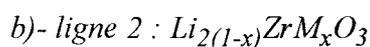
Tous les barreaux présentent une porosité de 25% (+2.5%)

Figure 22. Variation de la contraite en compression des échantillons de composition



On constate, dans le domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 , une diminution de la résistance en compression en fonction de l'augmentation du taux de substitution.

On peut également noter que l'extrapolation de la droite $\text{contraite} = f(x)$ à $x=0$, se place exactement sur la droite qui a été choisie comme référence. En conclusion on peut affirmer que les substitutions effectuées selon cette ligne de composition, se font globalement au détriment de la tenue mécanique de la céramique.



Les substitutions sur cette ligne entraînent une diminution de la porosité quand le taux de substitution augmente. La résistance mécanique en compression augmente donc, elle aussi, en fonction de x . Les valeurs moyennes obtenues, pour des éléments du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 , sur cette ligne, montrent que la contraite à la rupture est légèrement supérieure à la droite choisie comme référence (figure 23).

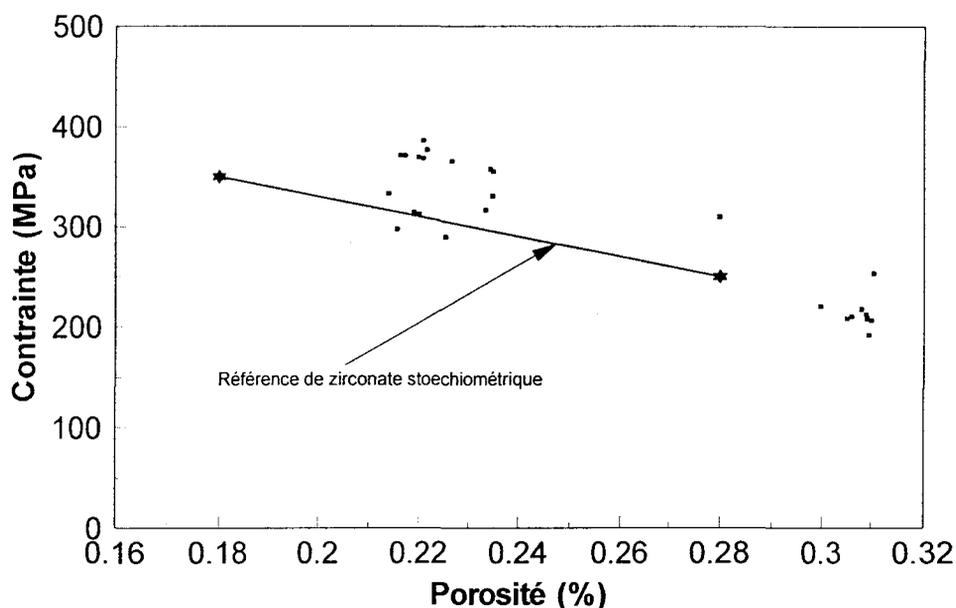


Figure 23. Variation de la contrainte en compression des échantillons de composition

$Li_2(1-x)ZrNi_xO_3$ en fonction de la porosité

6)- Résultats concernant le zirconate dopé au magnésium

La figure 24 présente les résultats des essais de compression sur les céramiques de zirconate de lithium substitué par Mg^{2+} . Rappelons que le domaine d'existence de Li_2ZrO_3 dans le ternaire Li_2O-ZrO_2-MgO est très restreint. En conséquence la majorité des matériaux considérés sont biphasés.

On constate, une nouvelle fois, la forte dépendance de la porosité des échantillons sur la contrainte à la rupture obtenue.

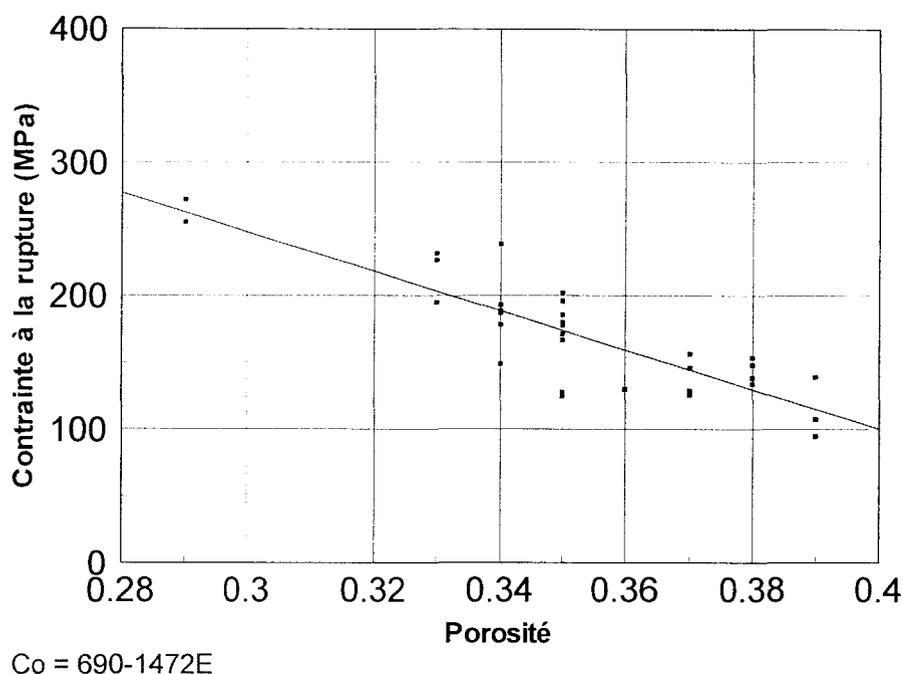


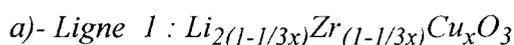
Figure 24. Variation de la contrainte à la rupture en compression pour les échantillons dopés au magnésium

Les domaines de porosité sont largement plus élevés que ceux observés dans le cas de substitutions effectuées par d'autres cations. Ceci résulte de l'effet défavorable dû à la présence de MgO sur la frittabilité des céramiques obtenues.

Il n'a pas été possible, sur un domaine plus restreint de porosité, de mettre en évidence une relation entre la quantité de magnésium et la résistance en compression.

En conclusion l'addition de magnésium permet d'obtenir artificiellement des céramiques de haute porosité. Cette augmentation de la porosité s'accompagne alors d'une diminution nette de la résistance mécanique de la céramique.

7)- Substitutions par Cu²⁺



La figure 25 présente les variations de la contrainte à la rupture en compression obtenue en fonction du taux de substitution. Elle varie inversement à la porosité des échantillons.

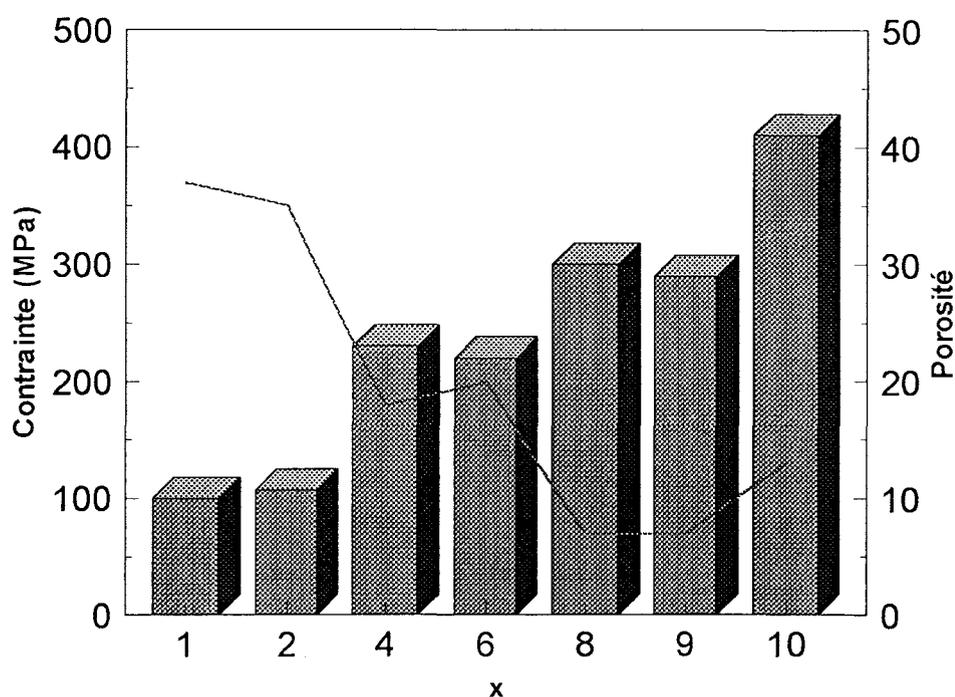


Figure 25 : Evolution de la contrainte en compression des céramiques dopées au cuivre en fonction du taux de substitution

Pour les éléments du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 , ($0.01 \leq x \leq 0.08$), les valeurs obtenues sont en moyenne inférieures de 50 MPa à celles prises comme référence.

Par contre la céramique de composition $x = 0.1$, présente une résistance mécanique comparable à celle du zirconate stoechiométrique. Ce comportement est très certainement dû au caractère biphasé de ce matériau. En effet, il est constitué à la fois de solution solide limite de type Li_2ZrO_3 , largement majoritaire et de traces de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

Une étude montrant la variation de la contrainte à la rupture en fonction de la porosité de cette céramique a pu confirmer ce résultat. Elle est illustrée par la figure 26. Dans la gamme de porosités explorée, les valeurs de résistance mécanique en compression sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour le zirconate de lithium pur.

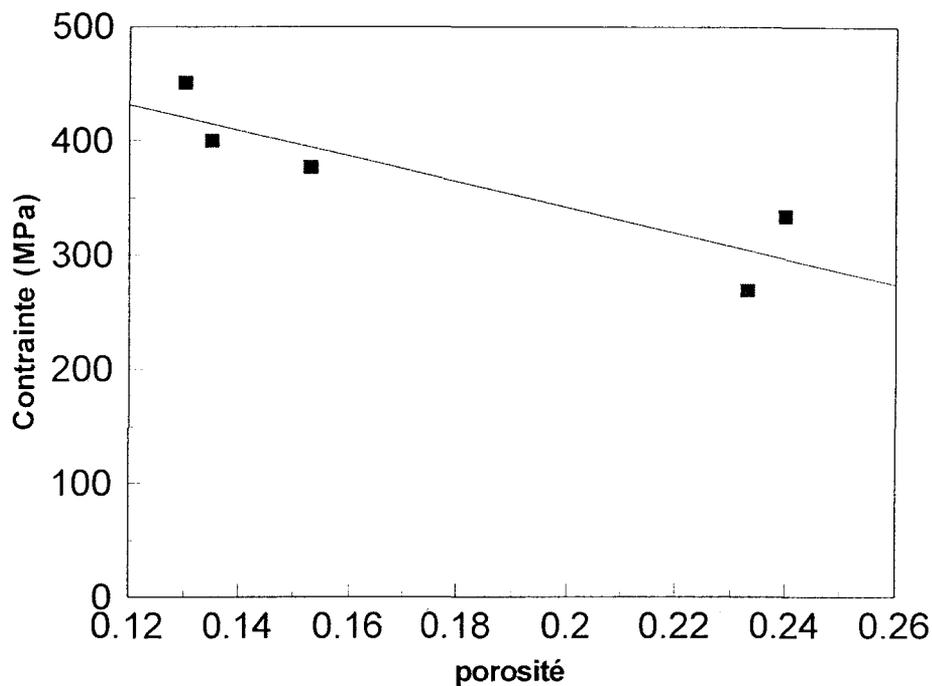
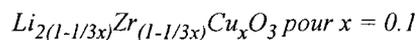


Figure 26. Evolution de la contrainte à la rupture en compression des céramiques de composition



b)- Ligne $Li_{2(1-x)}ZrCu_xO_3$

Comme dans le cas des substitutions par Ni^{2+} , les matériaux obtenus ici présentent une résistance mécanique légèrement supérieure à celle du zirconate stoechiométrique.

8)- Substitutions par Sn^{4+} : $Li_2Zr_{(1-x)}Sn_xO_3$

Dans l'ensemble du domaine des matériaux monophasés de type Li_2ZrO_3 ($0.01 < x < 0.15$), les céramiques obtenues après frittage à $1000^\circ C$ présentent des porosités variant de 26 à 30%. Les valeurs de contrainte à la rupture en compression s'échelonnent alors de 150 à 250 MPa.

Les substitutions effectuées entraînent donc une légère diminution (50 MPa en moyenne) de la résistance mécanique par rapport au zirconate de lithium.

9)- Conclusion

Les résultats concernant la résistance mécanique des céramiques de zirconate substitué montrent que :

- la résistance mécanique des matériaux étudiés dépend très fortement de leur porosité.
- les substitutions effectuées sur les lignes $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{M}_x\text{O}_3$ pour $M = \text{Ni}, \text{Cu}$ et sur la ligne $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ s'accompagnent, dans tous les cas, d'une diminution de la résistance à la compression du matériau. Cette variation est cependant faible (en moyenne de 50 MPa) et doit, de plus, être relativisée du fait de la forte dispersion des résultats.
- les substitutions suivant les lignes $\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrM}_x\text{O}_3$ pour $M = \text{Ni}, \text{Cu}$, conduisent à des matériaux dont la résistance mécanique est légèrement supérieure à celle observée pour le zirconate de lithium.
- tous les matériaux synthétisés présentent une résistance mécanique convenable pour les applications en réacteurs de fusion nucléaire.

V) COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE

Ce coefficient est une des caractéristiques essentielles qui entre dans la relation donnant le facteur de résistance à la propagation de fissures thermo-induites R_i (Equation 1). Un faible coefficient de dilatation thermique engendre une meilleure résistance aux chocs thermique et aux gradients de température importants.

La valeur de ce paramètre a été déterminée au Centre d'Etude Nucléaire de Saclay pour le zirconate de lithium. Il vaut $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans le domaine de température de fonctionnement des céramiques tritigènes : $300\text{-}800^\circ\text{C}$, ce qui constitue une valeur satisfaisante.

Le but des mesures présentées ici a consisté à vérifier que les substitutions effectuées dans le zirconate de lithium n'entraînaient pas de dégradation de cette caractéristique.

1)- Principe de la mesure.

Les mesures dilatométriques ont été réalisées sur le dilatomètre NETZSCH-E402, déjà utilisé lors de l'étude de frittabilité des composés de zirconate de lithium substitués.

Cependant, dans le cas de la détermination du coefficient de dilatation thermique, on utilise pour la mesure, des barreaux de céramique préalablement frittés à la température de 1000°C. Ceci permet de s'affranchir de phénomènes propres au frittage. Les variations dimensionnelles observées proviennent alors uniquement de la dilatation ou de la contraction de l'échantillon sous l'effet de la température.

Les bâtonnets sont soumis à six cycles thermiques entre 200 et 800°C sous air statique. La vitesse de variation linéaire en température est fixée à 5°C/min. La figure 27 présente la courbe obtenue pour l'échantillon de composition $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.08$. Elle montre l'évolution de la variation dimensionnelle relative du barreau en fonction de la température et est représentative de celles obtenues pour les autres compositions.

Excepté dans le cas de la première montée en température, les courbes obtenues, après correction de la dilatation du poussoir et du porte échantillon, sont linéaires et superposables. La détermination de la pente de ces droites fournit la valeur du coefficient de dilatation.

2)- Courbe de première montée en température

On constate que la première montée en température présente un comportement non linéaire, plus ou moins important selon les échantillons, qui se différencie notablement de celui observé sur les autres segments du cycle.

Ce phénomène particulier peut s'interpréter aisément sur la base de résultats de la littérature qui décrivent les effets de l'atmosphère de stockage sur les céramiques lithiées¹⁷⁻¹⁸. Celles ci sont particulièrement réactives vis à vis de l'humidité et du dioxyde de carbone. Or

¹⁷F. Tancret

Rapport de stage de D.E.A
1994-C.E.A / DTM / SERC

¹⁸C. Alvani, M.R. Manchini, F. Alessandrini et S. Casadio

Proceeding of The International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interaction
Paris, sept 1993, 369-78

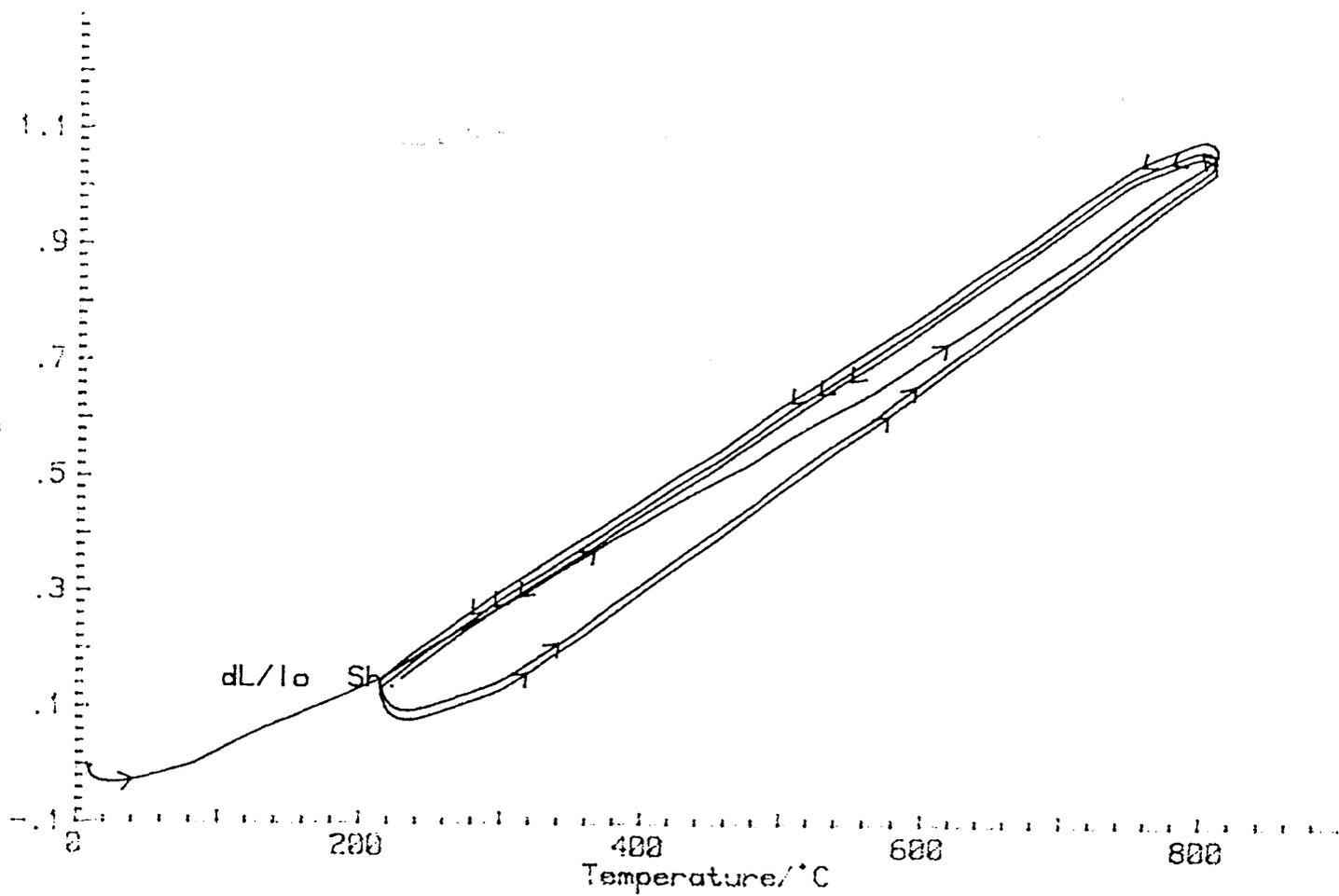


Figure 27 : Courbe dilatométrique de l'échantillon de composition : $\text{Li}_2(1-1/3x)\text{Zr}(1-1/3x)\text{Cu}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.08$
Fritté à 1000°C

avant la mesure, les échantillons restent, pour une période plus ou moins longue, en contact avec l'atmosphère du laboratoire où leur surface se charge d'espèces hydrolysées ou carbonatées.

Une analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle d'un barreau fritté de zirconate de lithium, stocké quelques heures à l'air, montre que le matériau présente une perte de masse jusqu'à 650°C qui correspond à un mécanisme exothermique complexe de décomposition-désorption des espèces de surface.(figure 28).

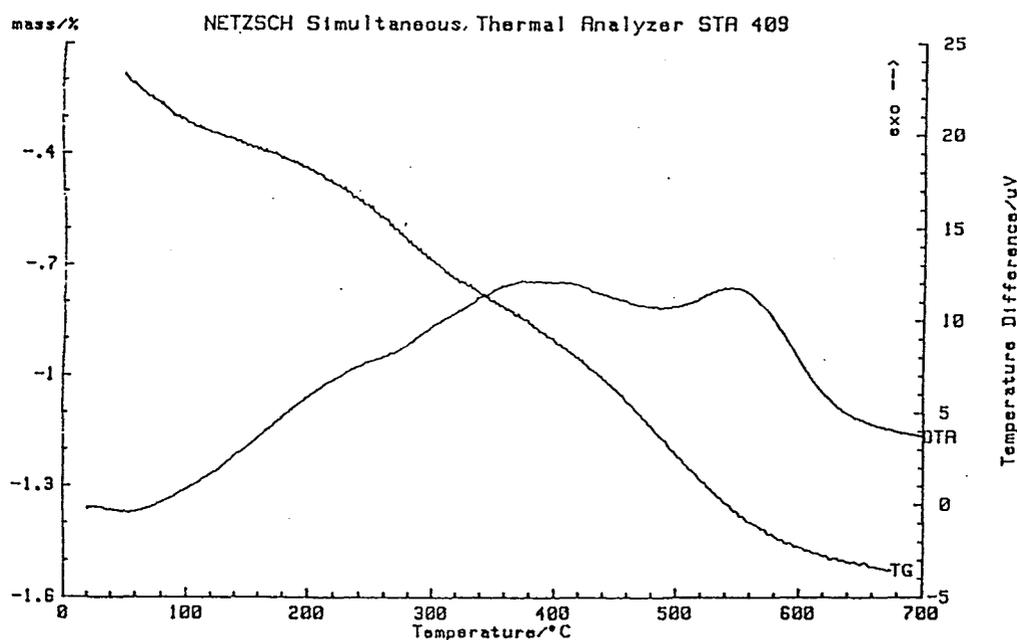


Figure 28 : Analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique d'un échantillon de zirconate fritté à 1000°C et stocké dans l'atmosphère du laboratoire.

La déviation par rapport à la linéarité de la première montée en température des courbes dilatométriques se termine également vers 600°C. Elle correspond vraisemblablement aussi à la désorption des espèces adsorbées à la surface des grains. L'apport calorifique et la poussée des gaz sortant, contribue à l'accentuation de la dilatation de l'échantillon.

Compte tenu de ces remarques, les coefficients de dilatation ont été déterminés uniquement sur les courbes consécutives à la première montée.

3)- Résultats et conclusion

Un nombre important de céramiques de zirconate de lithium substitué ont été testées. Cependant toutes les valeurs obtenues s'échelonnent entre $14,5 \cdot 10^{-6}$ et $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

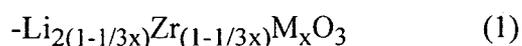
Les différences observées par rapport au zirconate pur sont donc peu importantes. Elles sont proches de la limite de précision de la mesure ($0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et tendraient plutôt pour certains échantillons vers une très légère amélioration de la stabilité dimensionnelle.

VI) CONDUCTIVITE IONIQUE

1)- Introduction

L'un des buts de ce travail était d'examiner, dans les dérivées des zirconates l'existence d'une possible corrélation entre les capacités de relâchement du tritium et la mobilité ionique des ions Li^+ au sein de la structure. S'il est parfaitement établi que les processus de relâchement du tritium mettent en jeu des phénomènes complexes impliquant notamment la taille des grains, leur état de surface, la nature, la dimension et la répartition des joints de grain, l'examen du paramètre conductivité nous est apparu important; son incidence peut en effet dans certaines conditions être directe (dans le cas de grains de taille importante notamment), mais aussi indirecte au travers des phénomènes de surface. Il est en effet maintenant bien établi que de nombreux conducteurs ioniques manifestent des propriétés catalytiques spécifiques, liées à la mobilité des ions au sein du matériau. En outre les travaux réalisés antérieurement par H. Ohno⁴ ont montré l'existence d'une corrélation relâchement-mobilité dans le cas de l'oxyde de lithium.

Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées uniquement sur des composés monophasés mis en évidence dans le chapitre II. Plus précisément, nous nous sommes limité aux éléments des domaines de solution solide de type Li_2ZrO_3 suffisamment étendus appartenant aux lignes :



ainsi qu'à l'étude de la conductivité d'échantillons $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ et du composé $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

Logiquement, la conductivité des composés appartenant aux lignes (1) et (3) ne devrait pas varier de manière importante par rapport à celle du zirconate de lithium. En effet, ce type de substitution n'entraîne pas de diminution de l'occupation des sites cationiques.

Par contre, le mécanisme de substitution mis en jeu sur la ligne (2) est, a priori plus favorable à l'augmentation de la conductivité par ion Li^+ puisqu'il implique la formation de lacunes cationiques dans la structure du zirconate.

2)- Mesure de la conductivité des échantillons

a)- Principe de la mesure.

La conductivité ionique d'un matériau ne peut être mesurée en courant continu par application directe de la loi d'ohm. Compte tenu du caractère bloquant ou semi-bloquant de la plupart des électrodes vis à vis des espèces ioniques, il se produit sous l'action du champ électrique, une accumulation de charges aux électrodes. Cette polarisation qui s'oppose au champ initial entraîne une diminution progressive de l'intensité rendant toute mesure impossible.

L'utilisation d'un courant alternatif de fréquence variable permet d'accéder à l'impédance équivalente de l'échantillon. Dans ces conditions, les conducteurs ioniques peuvent, en effet, être assimilés à un circuit R-C dont l'impédance est donnée par la relation :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega, \quad \text{ou encore :}$$

$$Z = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - j \frac{R^2 C \omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

et en posant $Z = Z' + jZ''$ et $\omega_0 = \frac{1}{RC}$

$$\text{on a : } Z' = \frac{R}{1 + \left(\frac{Z''}{Z'}\right)^2}$$

et donc $(Z' - R/2)^2 + Z''^2 = R^2/4$

Ainsi, lors d'un balayage en fréquence, les points représentatifs de l'impédance de l'électrolyte se répartissent dans le plan complexe, formant un arc de cercle. L'extrapolation du cercle coté basses fréquences permet d'obtenir la résistance de l'échantillon.

En réalité, les phénomènes sont souvent plus complexes et d'autres contributions viennent se superposer à la réponse proprement dite de l'électrolyte. Elles proviennent notamment de la résistance due aux joints de grains et de l'interface électrolyte-électrode.

L'intérêt de la méthode est qu'elle permet, sous réserve que les fréquences de résonance soient suffisamment différenciées, d'accéder à la conductivité vraie de l'électrolyte ("bulk conductivity") même en présence d'échantillons de compacité médiocre.

Les diagrammes d'impédance ou diagrammes de Nyquist, obtenus expérimentalement, comportent donc en fait, une succession d'arc de cercles (figure 28a). Une représentation schématique d'un tel diagramme est donnée sur la figure 28b:

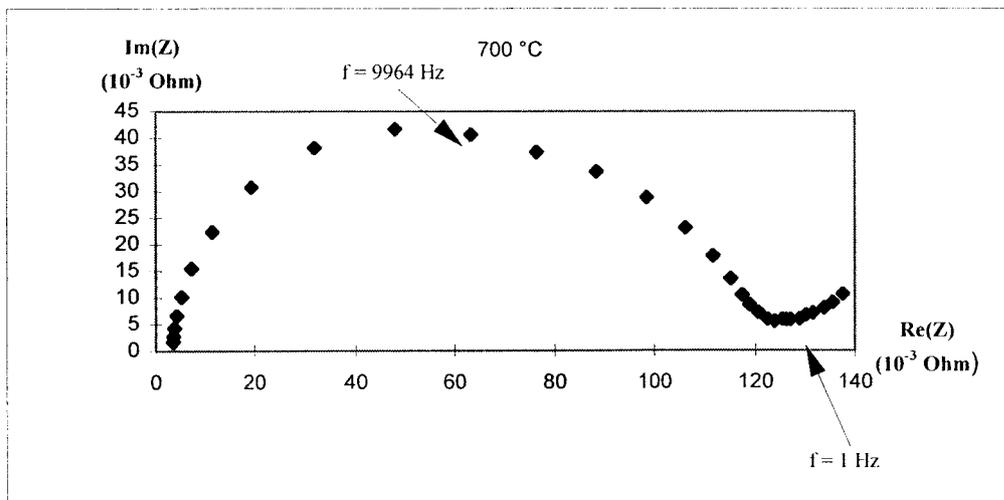
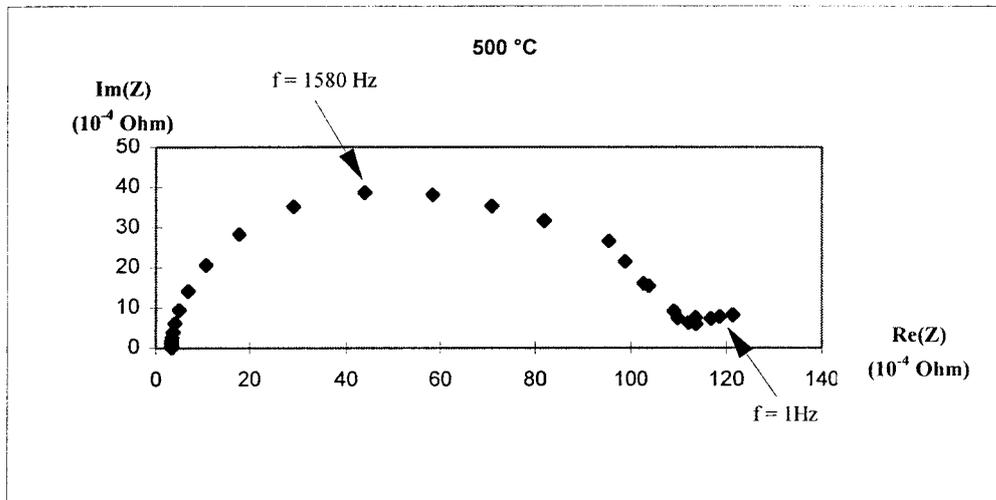
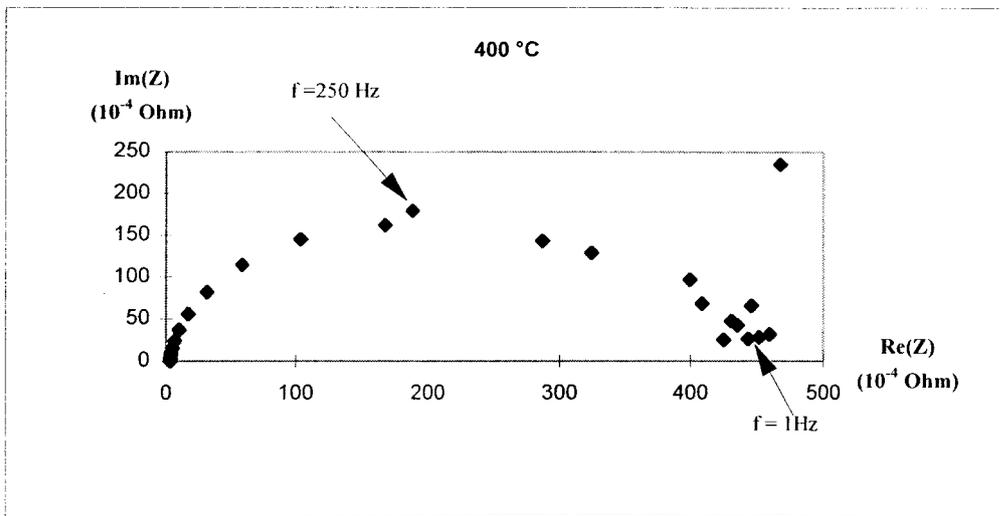


Fig 28a : Diagrammes d'impédance complexe expérimentaux pour le zirconate de lithium

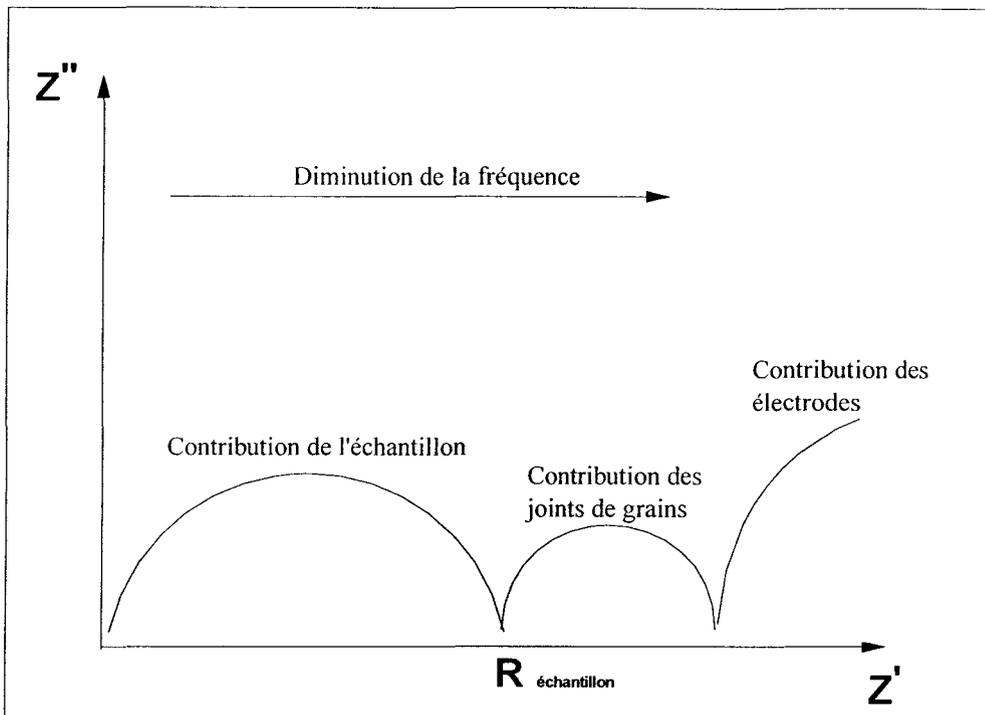


Figure28b : Diagramme de Nyquist montrant les arcs de cercles obtenus en mesure de conductivité ionique

Dans la pratique il est nécessaire d'extrapoler le premier arc de cercle pour accéder à la résistance, R de l'échantillon. Un fois cette valeur déterminée à l'aide d'un programme informatique de déconvolution, la conductivité est aisément calculée à l'aide de la relation :

$$\sigma = \frac{e}{RS} \quad \text{où } \sigma \text{ est la conductivité de l'échantillon (S.cm}^{-1}\text{)}$$

e , son épaisseur (cm)

S , sa surface (cm²)

La conductivité ionique est un phénomène thermoactivé. Les mesures sont donc effectuées à différentes températures. On montre alors que dans le cas où le nombre de porteurs de charge est indépendant de la température, la conductivité suit une loi d'Arrhénius du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où E_a est l'énergie d'activation du phénomène
et T la température.

b)- Préparation des échantillons pour la mesure

Les poudres sont mises en forme dans des moules de diamètre 5 mm et comprimées à l'aide d'une presse hydraulique. Les cylindres ainsi obtenus sont ensuite frittés à 950°C pendant trois heures. Cette étape permet de conférer aux pastilles de mesure une compacité de l'ordre de 70 à 80%. Il faut de plus, noter que leur refroidissement se fait librement dans l'atmosphère du four afin d'éviter au maximum la trempe de défauts.

Les échantillons sont alors pesés et mesurés avec précision pour obtenir la valeur du paramètre e/S nécessaire à la détermination de la conductivité.

Enfin, un dépôt d'or par évaporation sous vide est effectué sur chaque face de la pastille. Ce dépôt permet d'assurer un bon contact électrique entre l'échantillon et les électrodes de mesure de la cellule.

c)- Mesures

La cellule de mesure est constituée d'une électrode en or sur laquelle viennent reposer trois pastilles. Sur chacune d'entre elles, est appliquée une contre-électrode en or. L'ensemble de ce dispositif est relié à un analyseur de réponse en fréquence de type Solartron 1170, piloté par un ordinateur. Ce dernier permet d'entrer les paramètres de l'expérience (plage de fréquences explorée et tension d'attaque) et de réguler la température du four dans lequel vient se loger la cellule de mesure.

Le balayage en fréquence a été réalisé dans la gamme de 1Hz à 10⁶ Hz. Le programme de température comporte une montée jusqu'à 700°C et une descente jusqu'à 200°C répétées à trois reprises. Les mesures sont effectuées tous les 25°C. Afin d'éviter des problèmes de

stabilisation thermique des échantillons la vitesse de montée en température est très lente : 25°C/ heure, un temps de stabilisation d'une heure est assuré avant chaque mesure.

3)-Résultats

a)- Exploitation des résultats

La figure 29 présente la variation, en coordonnées d'Arrhénius, de la conductivité d'un composé substitué à 2% en cuivre sur la ligne 1. Elle est représentative de l'ensemble des courbes que nous avons obtenues. Cette représentation des résultats montre clairement que la conductivité suit une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Cependant on constate que la droite caractéristique de la première montée en température se situe au dessus de celles obtenues pour les cycles thermiques suivants. La variation de $\log(\sigma)$ est linéaire jusque vers 560°C ($1000/T = 1.2 \text{ K}^{-1}$) environ puis chute brutalement. Cette diminution ne peut s'expliquer par une variation de la composition des échantillons. En effet, les spectres de diffraction des rayons X réalisés avant et après les expériences sont absolument identiques.

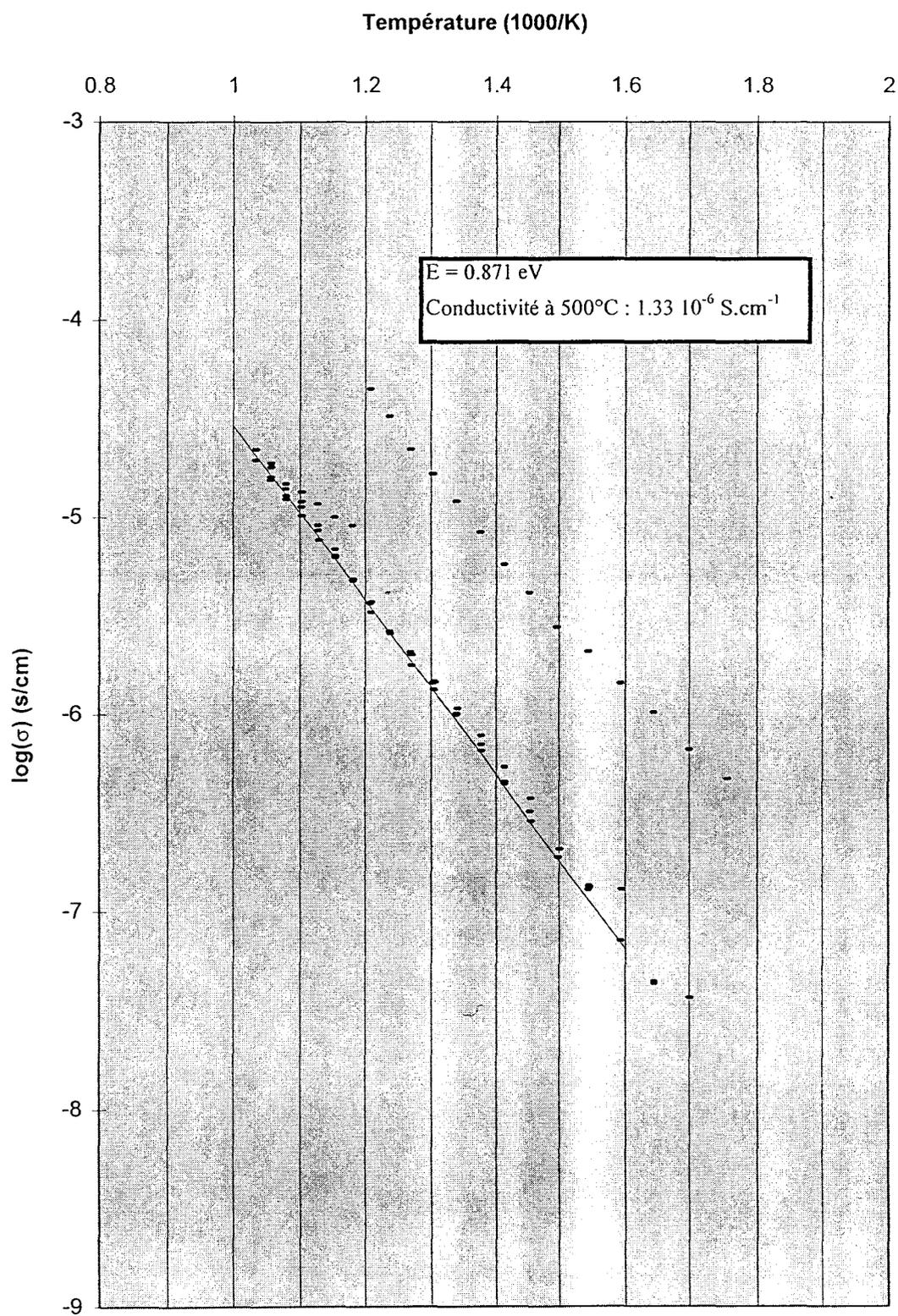
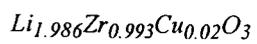


Figure 29 : Variation en fonction de la température de la conductivité du composé



Plusieurs explications peuvent être envisagées. La première suppose que la vitesse de refroidissement utilisée, bien que relativement faible ($\cong 80^\circ\text{C}/\text{heure}$), est encore trop importante pour ne pas tremper de défauts.

La seconde hypothèse résulte des observations faites au cours des mesures dilatométriques. Nous avons montré en effet que la première montée en température présente un comportement non linéaire attribuable à la présence d'espèces hydrolysées ou carbonatées à la surface des grains de la céramique. Leur présence doit naturellement modifier notablement la conductivité des échantillons. De plus les analyses thermiques que nous avons réalisées montrent que leur désorption est difficile et qu'elle se termine vers 600°C , température à laquelle la conductivité décroît brutalement.

En conséquence, seules les courbes correspondant aux montées et descentes suivantes, et, qui sont cette fois parfaitement superposables, seront utilisées pour la détermination de la conductivité de nos échantillons.

b)- Conductivité du zirconate de lithium substitué par Ni^{2+}

Le tableau 5 rassemble les résultats des mesures de conductivité obtenues sur les échantillons de zirconate de lithium substitué par le nickel.

x*100	Formule	Conductivité (S.cm^{-1}) à 500°C ($\times 10^6$)	Energie d'activation (eV)
0	Li_2ZrO_3	1.0	0.75
1	$\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$	1.2	0.70
4	„	1.9	0.84
5	„	2.8	0.81
6	„	2.7	0.89
7	„	2.0	0.89
11	„	1.5	0.87
1	$\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrNi}_x\text{O}_3$	1.4	0.75
2	„	2.3	0.72
5	„	2.7	0.77
7	„	2.5	0.75

Tableau 5 : Mesures de conductivité effectuées sur des échantillons de zirconate substitué par Ni^{2+}

Quelle que soit la composition des échantillons, la conductivité des matériaux obtenus varie assez peu par rapport à celle du zirconate de lithium pur. Dans tous les cas, à 500°C, elle reste modeste $\cong 3 \times 10^{-6}$ S/cm pour les plus conducteurs.

c)- Conductivité des composés substitués par Sn⁴⁺

Les mesures effectuées portent sur les échantillons de composition $\text{Li}_2\text{Zr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_3$ pour $x = 0.02, 0.09$ et 0.15 . Elles couvrent donc l'ensemble du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 mis en évidence sur cette ligne.

A 500°C, les valeurs de conductivité obtenues sont dans les trois cas proches de 10^{-6} S/cm et l'énergie d'activation du phénomène est de l'ordre de 0,73, 0,8 et 0,75 eV.

d)-Conductivité des échantillons substitués par Cu²⁺

Le tableau 6 rassemble les résultats de conductivité obtenus à 500°C. L'ensemble des mesures effectuées couvre le domaine d'existence de Li_2ZrO_3 dans le ternaire $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-CuO}$.

x*100	ligne	Conductivité (Scm⁻¹) à 500°C (x 10⁶)	Energie d'activation (eV)
0	Li_2ZrO_3	1.0	0.75
2	$\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$	1.3	0.87
6	„	1.4	0.80
7	„	1.2	0.87
9	„	6.7	0.80
75	$\beta\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$	46.7	0.80
1	$\text{Li}_{2(1-x)}\text{ZrCu}_x\text{O}_3$	2.4	0.74
2	„	2.5	0.77
5	„	2.4	0.75
1	$\text{Li}_{2(1+x)}\text{Zr}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$	0.7	0.79
2	„	1	0.8
4	„	0.9	0.9

Tableau 6 : Mesures de conductivité effectuées sur des échantillons de zirconate substitué par Cu²⁺

Comme dans le cas des autres éléments la conductivité des échantillons varie peu en fonction du taux de substitution cationique pour le domaine Li_2ZrO_3 . Le tableau 6 met par contre en évidence une conductivité nettement plus importante dans le cas du composé $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

L'énergie d'activation est un peu inférieure à celle mesurée pour Li_2ZrO_3 .

4)- Discussion des résultats

L'ensemble des mesures effectuées montre que, pour tous les échantillons, excepté $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, les valeurs de conductivité demeurent assez faibles. Il est intéressant de comparer les résultats obtenus à ceux publiés par Carrilo-Lazo et al¹⁹. Ces auteurs se sont intéressés au comportement de la solution solide $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Ils indiquent que la conductivité diminue lorsque x augmente, c'est à dire avec la teneur croissante en titane. La comparaison des valeurs de conductivité proposées pour Li_2ZrO_3 à celles obtenues dans notre travail montre une différence très significative. En fait, les valeurs de Carrillo-Lazo sont proches de celles que nous mesurons lors du premier cycle de chauffage. Il faut aussi souligner que leur température maximale de mesures est inférieure à celle pour laquelle nous observons une nette diminution de conductivité. Si comme l'indiquent nos mesures, les valeurs de conductivité obtenues lors du premier chauffage intègrent une contribution importante vraisemblablement due à des espèces adsorbées (conductivité d'origine protonique), les valeurs rapportées par Carrillo-Lazo ne seraient pas représentatives de la véritable conductivité du matériau. Afin de confirmer nos conclusions, une nouvelle série de mesures a été effectuée sur un échantillon déjà étudié puis laissé à l'air quelques jours. Dans ce cas, on observe à nouveau une conductivité nettement plus élevée lors du premier chauffage. Toutefois, la chute de conductivité accompagnant la disparition des espèces adsorbées se produit à une température un peu plus basse que lors de la première série de mesures effectuées sur le même échantillon. Ceci peut être imputé à la modification de la granulométrie, la pastille ayant subi, dans l'intervalle, plusieurs cycles thermiques favorisant une augmentation de la taille des grains.

¹⁹J.J. Carrilo-Lazo, P. Quintana, E. Amano, A. Huanosta
S.S.I 73 (1994) 169-173

Les valeurs modestes de conductivité observées se justifient aisément à partir de l'analyse de la structure des phases concernées. Li_2ZrO_3 , comme les solutions solides qui en dérivent, est constitué d'un empilement compact d'ion O^{2-} dans lequel les cations occupent les sites octaédriques. En l'absence de lacunes dans le sous-réseau cationique, la conductivité ne peut résulter que de la présence de lithium en sites interstitiels et demeure nécessairement faible. Dans le domaine où la substitution cationique engendre des lacunes, ces dernières, qui demeurent en nombre limité, sont distribuées de manière statistique. La présence d'ions Zr^{4+} sur tous les chemins de conduction possibles limite fortement les possibilités de migration des ions Li^+ . Le cas de $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ est sensiblement différent. Compte tenu de la présence des ions Cu^{2+} , la structure est d'abord beaucoup plus déformée. Il existe, en outre, un ordre cationique faisant alterner, selon la direction 221, des canaux Li^+ , Cu^{2+} d'une part et Li^+ , Zr^{4+} , d'autre part. A cause de la diminution importante de la répulsion électrostatique, le passage d'un ion Li^+ au voisinage d'un ion Cu^{2+} est facilité. Les canaux Li^+ , Cu^{2+} offrent donc des chemins de migration préférentiels. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité, en présence d'un taux important d'ions Cu^{2+} , d'une contribution de nature électronique, les courbes d'impédance complexe ne montrant qu'une faible polarisation d'électrodes. Seules une étude comparative avec $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ ou mieux, des mesures directes de nombre de transport, permettraient de préciser les contributions respectives.

Enfin, compte tenu du but poursuivi, il faut aussi souligner qu'une information sur la mobilité du lithium n'a qu'une valeur indicative. En effet le processus de relâchement implique, avant tout, la mobilité d'espèces tritiées, T^+ notamment, dont la mobilité est nécessairement plus importante, compte tenu de la taille très réduite de cet ion.

VII) CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons pu vérifier que la substitution de Li^+ (et/ou) Zr^{4+} par les cations sélectionnés s'effectue sans affecter profondément les caractéristiques de base des matériaux.

Les modifications de composition influencent surtout la frittabilité des échantillons. Selon le cation employé et le mécanisme de substitution considéré, des densités différentes sont obtenues pour une même température de frittage. En particulier, la présence de lacunes cationiques ainsi que l'introduction d'ions Cu^{2+} dans la structure, accélèrent les mécanismes de frittage.

Une évolution du module d'Young a pu également être détectée en fonction du cation substituant. Les valeurs les plus attractives sont obtenues dans le cas des composés contenant des ions Cu^{2+} . Ils présentent donc un intérêt particulier pour une utilisation sous contraintes thermiques telle qu'elle est envisagée dans les réacteurs de fusion.

Les tests de rupture sous pression longitudinale doivent être analysés avec prudence compte tenu de leur précision limitée. Ils montrent cependant que l'introduction des cations étrangers dans la structure des zirconate se font sans altérer les caractéristiques mécaniques. Tous les matériaux étudiés sont donc, de ce point de vue, susceptibles d'être utilisés dans les réacteurs de fusion nucléaire.

Nous avons de plus vérifié que le coefficient de dilatation thermique des composés obtenus restait très proche de celui observé pour le zirconate.

Enfin les variations de conductivité observées restent limitées. Seul le composé défini $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$, présente une valeur de conductivité beaucoup plus importante que le zirconate de lithium Li_2ZrO_3 .

En conclusion toutes les céramiques étudiées présentent des caractéristiques fondamentales proches de celles de Li_2ZrO_3 . Les compositions situées au sein des domaines de solution solide les plus vastes (substitutions par Ni^{2+} et Cu^{2+}) devront faire l'objet d'une attention toute particulière car elles permettent d'envisager la consommation du lithium au cours de l'irradiation sans que celle-ci n'entraîne de modifications structurales du matériau.

CHAPITRE IV : ETUDE DU RELACHEMENT DU TRITIUM PAR DES CERAMIQUES A BASE DE ZIRCONATE DE LITHIUM

I INTRODUCTION

La capacité d'une céramique tritigène à relâcher le tritium formé in situ est naturellement un paramètre clef du choix du matériau constitutif de la couverture des futurs réacteurs de fusion. Différents tests peuvent être réalisés en vue de quantifier cette caractéristique. On distingue deux types principaux d'expériences : les tests "en pile" et les tests "hors pile". Les résultats qu'ils fournissent sont très différents les uns des autres.

- Les tests en pile : ces expériences sont relativement délicates à mettre en oeuvre. Les échantillons sont irradiés au coeur d'un réacteur nucléaire et l'extraction du tritium formé dans le matériau est effectuée en continu. Les conditions se rapprochent alors de celles qui existeront dans les réacteurs de fusion. L'examen de transitoires de température permet d'accéder au "temps moyen de résidence" des espèces tritiées dans la céramique. Ce paramètre qui est fonction de la température, permet de classer les différents matériaux selon le type de réacteur considéré et le mode de refroidissement envisagé. Par exemple le refroidissement du réacteur de démonstration, DEMO, sera assuré par de l'hélium gazeux conduisant à des températures de fonctionnement de l'ordre de 400 à 700°C. Dans le projet ITER, l'eau sera utilisée et induira des températures de fonctionnement plus basses. La connaissance des caractéristiques de relâchement permet aux concepteurs de couverture de choisir le matériau présentant le meilleur potentiel.

- Les tests hors pile : Ces expériences sont réalisées sur des échantillons irradiés en réacteur nucléaire dans des conditions plus douces que celles des tests en pile. Le tritium formé en quantité finie reste ainsi capturé au sein du matériau et son extraction s'effectue par chauffage en dehors du réacteur. c'est ce type d'expériences qui est effectué au C.E.N. de Saclay et que nous avons utilisées. Elles permettent d'obtenir une estimation de la capacité de relâchement des matériaux étudiés. On peut, ainsi, effectuer un premier classement des échantillons en mesurant la température à laquelle le relâchement est maximum. On ne dispose dans ce cas que d'une évaluation relative.

II DESCRIPTION DU PHENOMENE D'EXTRACTION

Après sa formation au coeur d'une céramique, le tritium est extrait sous l'action de la chaleur, selon un mécanisme qui peut être décrit par les cinq étapes suivantes :¹⁻²

- 1- Migration du tritium atomique par diffusion intragranulaire
- 2- Migration intergranulaire vers le réseau de porosité
- 3- Réactions de désorption-adsorption à l'interface solide-gaz
- 4- Diffusion des espèces moléculaires formées, le long des pores
- 5- Entraînement par le gaz vecteur

Ces étapes successives sont schématisées³ sur la figure (1) :

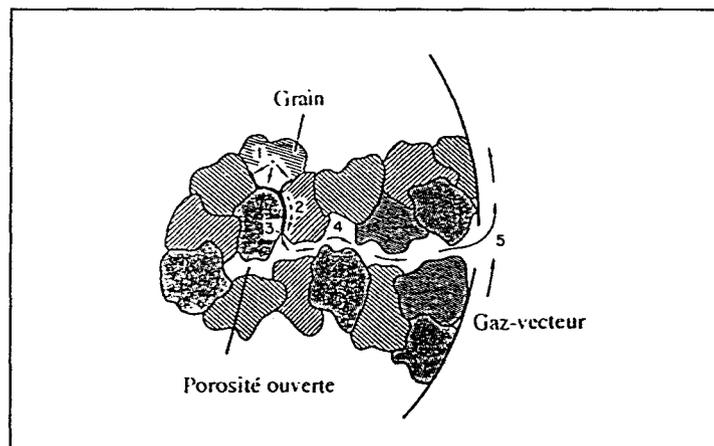


Figure 1 : Etapes du relâchement du tritium d'une céramique tritigène

Différents modèles ont été développés afin d'interpréter les expériences de relâchement. Les plus simples considèrent que l'extraction est gouvernée par un unique processus (diffusionnel ou désorptionnel) et les plus complexes tentent de décrire l'ensemble des phénomènes.

¹Breitung H. et Werle H.
J. Nuclear materials 155-158 (1988) 507-512

²Ficher, A.K. et Johnson, C.E.,
Advances in ceramics 25 (1989) 29-32

³Federici, G., Raffray A.R. et Abdou M.A.
J Nuclear Materials 173 (1990) 185-213

III EXPERIENCE HORS-PILE DE RELACHEMENT DU TRITIUM.

1)-Choix des matériaux.

Parmi les matériaux obtenus au cours de l'étude des différents diagrammes, seul un petit nombre a été retenu pour faire l'objet de tests en irradiation. En effet, uniquement deux cations, le cuivre II et le nickel II, permettent d'engendrer, par substitutions cationiques, des domaines de solution solide de type Li_2ZrO_3 suffisamment étendus pour assurer à la céramique une stabilité structurale tout au long de l'irradiation et de la consommation du lithium.

Les premières études ont eu pour objectif de déterminer l'influence de la nature du cation sur la capacité de relâchement de la céramique. Pour cela, deux matériaux ont été sélectionnés. Ils appartiennent à la ligne : $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{M}_x\text{O}_3$ avec $x = 0.1$ et $M = \text{Cu}, \text{Ni}$. Afin d'observer le plus nettement possible l'influence du cation, la valeur de x a été choisie au voisinage de la limite maximale de stabilité. Ils seront notés Ni10P et Cu10P. Leur porosité est de 26 et 21% respectivement.

Outre les paramètres cristallographiques, des caractéristiques microstructurales, comme la porosité et la taille des grains, modifient la cinétique d'extraction du tritium⁴. Afin de mesurer l'influence de ces facteurs, un matériau plus dense de composition identique à Cu10P a été synthétisé. Sa porosité est de 14%. Il sera noté Cu10D.

Les compositions précédemment décrites, se situant en limite de solution solide sur la ligne médiane des diagrammes ternaires, ne permettent pas d'envisager une consommation significative du lithium sans modification structurale. Deux autres matériaux ont donc été sélectionnés. Il s'agit, d'une part, d'une céramique substituée à 5 % en cuivre sur la ligne $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$ et, d'autre part, d'une céramique de composition $\text{Li}_{2(1-y)}\text{ZrCu}_y\text{O}_3$ avec $y = 5 \%$. Ces deux matériaux se situent au sein du domaine de solution solide de type Li_2ZrO_3 sur la même ligne de consommation du lithium. Leur comparaison doit permettre

⁴Briec, M. ; Abassin, J.J. ; Masson, M. ; Roth, E. ; Sciens P. ; Werle, H.
J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) p549

d'évaluer le devenir de l'extraction du tritium après un burn-up de 5 % sans modification structurale. Ces deux échantillons seront notés Cu5P et LacCu5D.

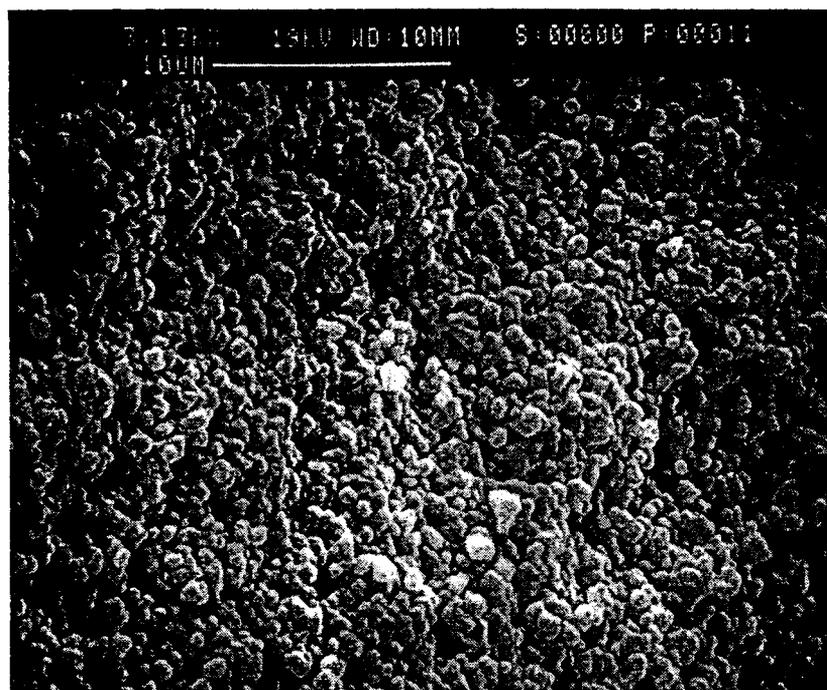
Enfin, après avoir obtenu les premiers résultats des tests OSI, il nous est apparu intéressant d'évaluer l'influence du taux de cuivre dans la céramique. Pour cela, deux matériaux présentant chacun une teneur élevée ont été choisis. Il s'agit d'une céramique de composition $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ et d'un matériau substitué à 20% en cuivre sur la ligne médiane du ternaire. Ce composé, nommé Cu20P est donc un matériau biphasé, constitué d'un mélange de solution solide limite de type Li_2ZrO_3 et du composé défini $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$.

Tous ces échantillons ne présentant pas exactement les mêmes caractéristiques microstructurales, des matériaux témoins de zirconate ont également été irradiés. Ces céramiques notées Li_2ZrO_3 P et Li_2ZrO_3 D, suivant la valeur de leur porosité, nous serviront donc de références dans nos interprétations.

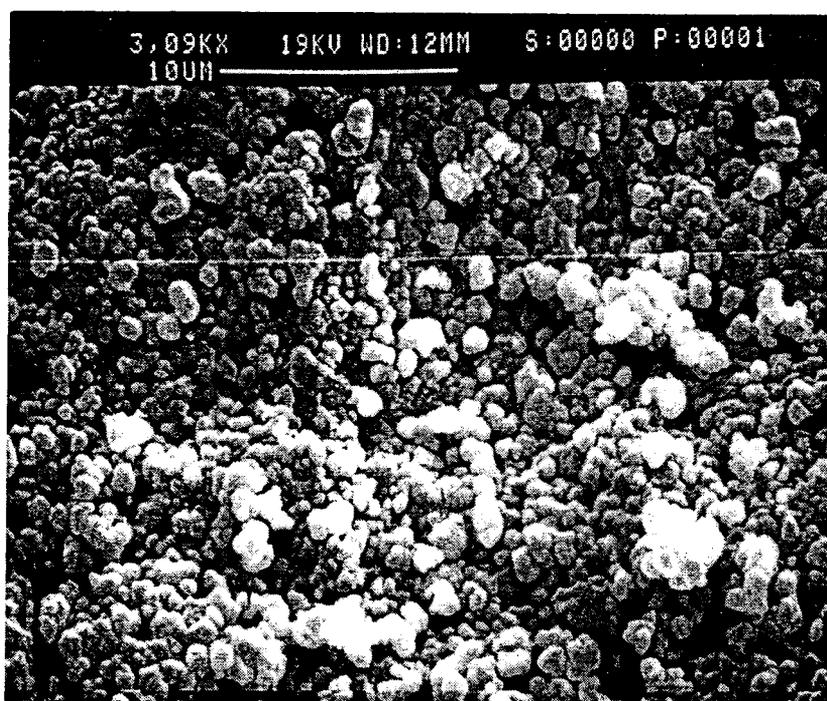
Le tableau (1) présente les caractéristiques des différents matériaux sélectionnés ayant pu être irradié dans le cadre de cette étude et les figure (2) et (3), des exemples de fractographies obtenues par microscopie électronique à balayage qui ont permis de déterminer la taille des grains.

Substituant	Notation	composition	Température de frittage	Porosité	Taille de grain (μm)
Sans	Li_2ZrO_3 P	Li_2ZrO_3	1000	27	1
Sans	Li_2ZrO_3 D	Li_2ZrO_3	1050	21	2
Cuivre	Cu10D	$\text{Li}_{1,933}\text{Zr}_{0,9666}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	1000	14	5
Cuivre	Cu10P	$\text{Li}_{1,933}\text{Zr}_{0,9666}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$	925	21	2
Nickel	Ni10P	$\text{Li}_{1,933}\text{Zr}_{0,9666}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	1000	27	1

Tableau 1 :Caractéristiques des céramiques testées en extraction du tritium.

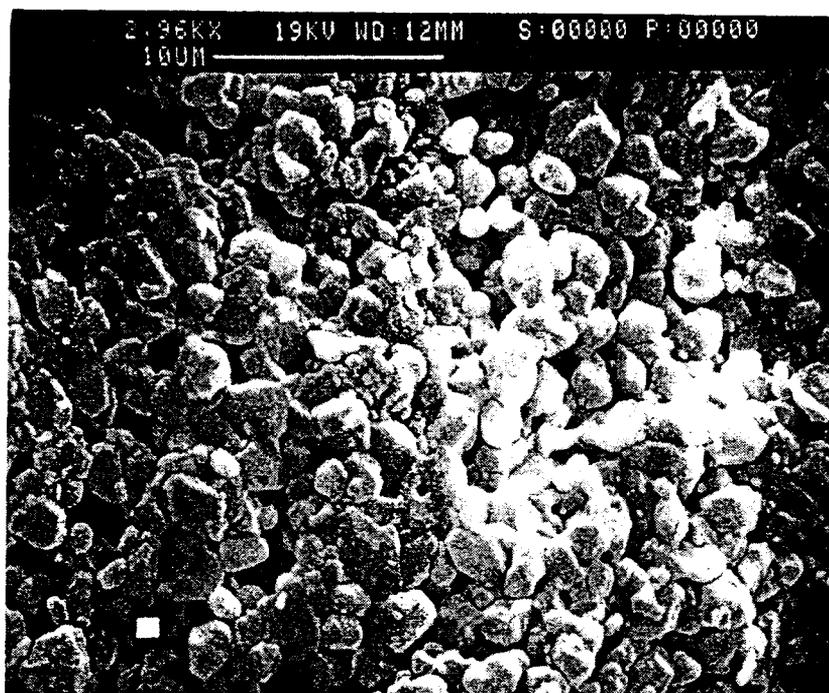


Fractographie de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$ P = 27%



Fractographie de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ P = 21 %

Figure 2 : Exemples de Photographies au Microscope Electronique à Balayage pour des échantillons présentant des porosités de 27 % et 21 %



Fractographie de Cu10D P = 14 %

Figure 3 : Exemple de Photographies au Microscope Electronique à Balayage pour les échantillons présentant une porosité de 14 %

2)-Préparation des échantillons pour irradiation.

A partir des barreaux céramiques obtenus par la méthode d'imprégnation décrite au chapitre II, des cylindres de diamètre 3 mm et de hauteur 3 mm, sont réalisés par usinage sous courant d'eau distillée. Ces cylindres sont ensuite, par abrasion, mis sous forme de billes régulières dont la masse finale est proche de 50 mg.

Cette méthode est celle couramment employée au C.E.N de Saclay pour la mise en forme des échantillons de zirconate.

Chaque bille est ensuite introduite dans des tubes de quartz et dégazée à 650°C pendant trois heures. Les tubes sont alors remplis d'hélium sous 200 tors puis scellés. Ils sont ensuite placés dans des conteneurs en aluminium pouvant contenir douze échantillons.

L'irradiation s'effectue en position périphérique du réacteur OSIRIS de Saclay où le flux neutronique varie de $2.5 \cdot 10^{13}$ n/cm²/s, au centre du conteneur d'aluminium, jusqu'à une

valeur moitié aux extrémités. Cette donnée est essentielle car, de la valeur du flux neutronique, dépend la quantité de tritium produite dans les échantillons. La position des douze échantillons est donc repérée dans le conteneur par une cote variant de A2 à A13. L'irradiation est maximale pour les positions A7 et A8 et minimale pour les positions A2 et A13 (Figure 4).

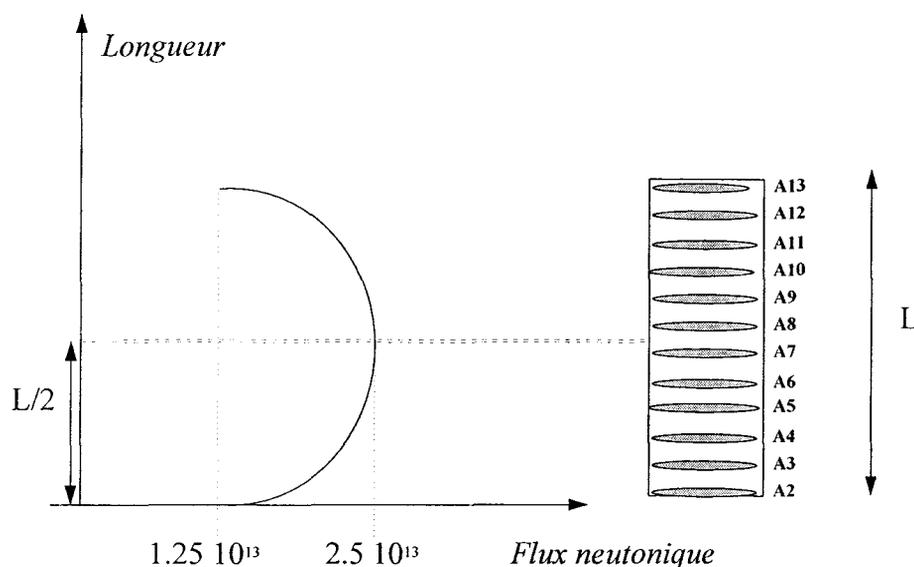


Figure 4 : Schéma représentant les conteneurs d'aluminium et le flux neutronique qui les atteint

Les échantillons sont ensuite irradiés pendant 24 heures. Ces conditions d'irradiation sont relativement douces. Elles ont été optimisées de façon à ne pas induire dans le matériau des températures susceptibles d'entraîner l'extraction in situ du tritium formé. La majorité du tritium reste ainsi confiné dans la bille avant les tests de relâchement.

Les échantillons sont enfin retirés du réacteur puis stockés pour une période de refroidissement destinée à laisser décroître l'activité. Elle doit être adaptée au matériau étudié. Dans le cas du zirconate de lithium et de ses dérivés, ce refroidissement dure environ six semaines.

3)-Appareillage et déroulement d'une expérience de relâchement.

a)-Appareillage

Les mesures d'extraction ont été réalisées par J. Mougin dans les laboratoires chauds du C.E.N. de Saclay. L'activité résiduelle des échantillons de zirconate ne permet pas, en effet, de les traiter en laboratoire classique.

L'appareillage utilisé est schématisé sur la figure (5)

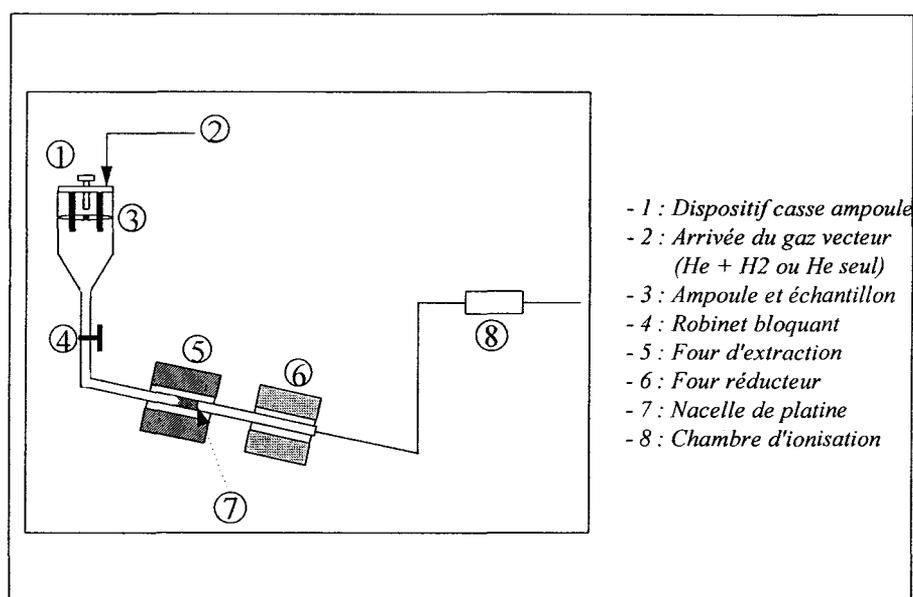


Figure 5 : Dispositif d'extraction du tritium en laboratoire chaud

L'ampoule contenant l'échantillon irradié est cassée dans le dispositif. Les gaz tritiés éventuellement déjà relâchés sont entraînés dans le circuit par le gaz vecteur (He + 0.1 % H₂ ou He seul) tandis que la bille reste bloquée par le robinet (4). Les gaz passent par un four réducteur au zinc porté à 370°C où l'eau tritiée, éventuellement formée lors de l'irradiation, est réduite en T₂ ou HT. Cette réduction évite tout risque de condensation sur les parois des canalisations du dispositif qui entraînerait une sous estimation des quantités de tritium détectées. Le mélange formé par les gaz vecteurs et les espèces tritiées passe alors par la chambre d'ionisation qui détecte par comptage des paires (He⁺, e⁻), l'émission β-

caractéristique de la radioactivité du tritium. Cette chambre permet donc de suivre à tout moment, la quantité de tritium présente dans le gaz vecteur.

Cette première mesure détermine la quantité de tritium contenue dans l'ampoule avant l'extraction du tritium piégé dans l'échantillon.

Une fois que le signal est revenu à son niveau initial, la bille est libérée et roule vers la nacelle de platine située au centre d'un four dont la température est régulée, soit à 35°C pour les expériences en rampes linéaires, soit à la température choisie pour les extractions isothermes.

Les gaz relâchés sont, comme dans le cas de la première phase, entraînés vers le four réducteur et la chambre d'ionisation par le gaz vecteur.

b)-Les rampes en température

A partir d'une température initiale donnée T_0 , fixée généralement à 35°C, l'échantillon subit une montée linéaire en température selon la relation : $T = T_0 + \beta t$ où β est la vitesse de rampe et t le temps.

La mesure de la quantité de tritium contenue dans le gaz vecteur est effectuée toutes les minutes. Les courbes obtenues présentent un pic d'extraction du tritium plus ou moins large et symétrique. Pour un matériau donné, différentes vitesses de rampe sont typiquement utilisées : 0.2, 0.5, 1 et 2 °C/ min. Celle-ci influence essentiellement la température T_m à laquelle le maximum de relâchement est observé.

La figure (6) présente un exemple de courbes correspondant à l'extraction du tritium d'un échantillon de zirconate de lithium stoechiométrique $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$.

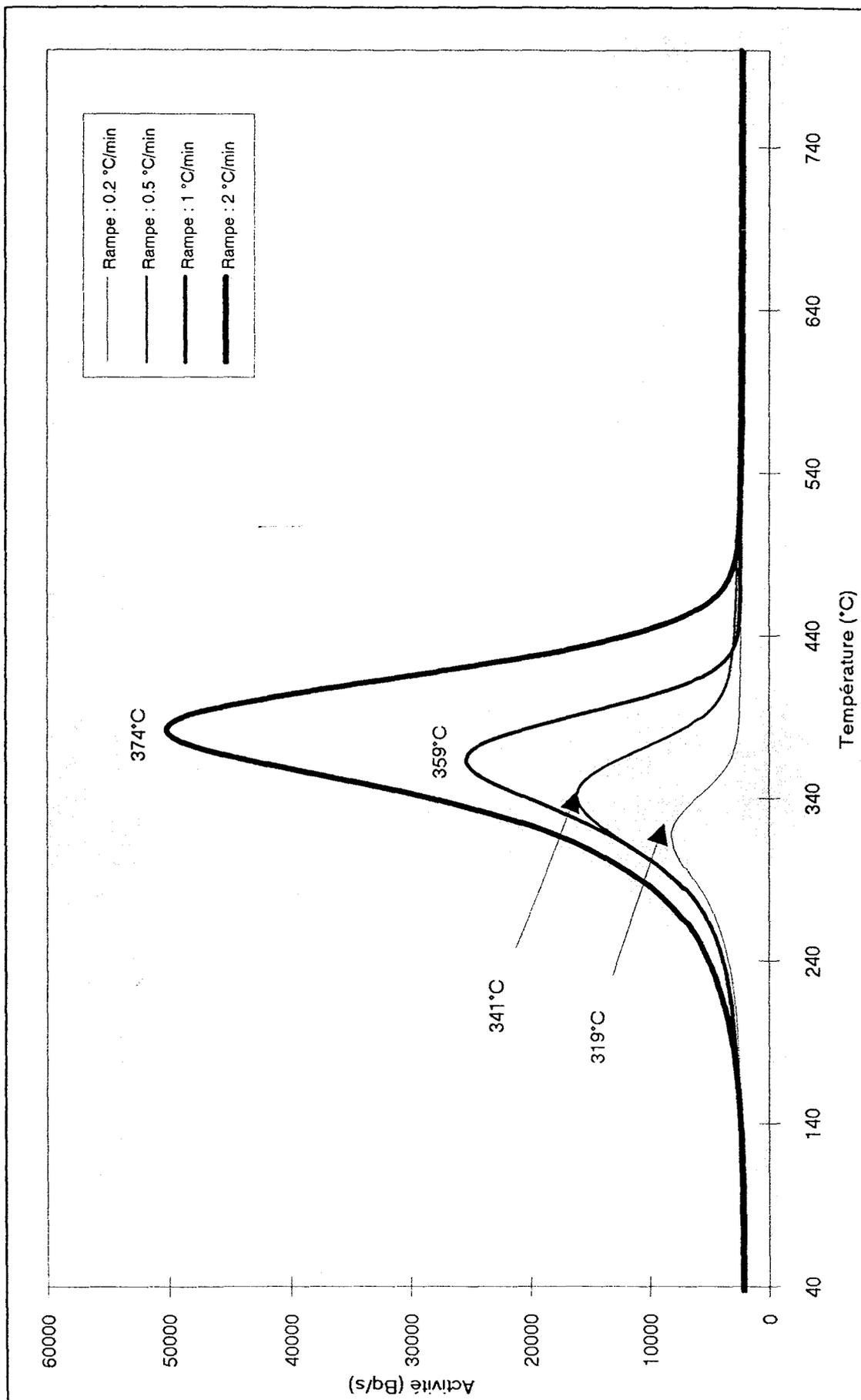


Figure 6 : Courbes d'extraction du tritium obtenues pour l'échantillon $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ en fonction de la vitesse de rampe.

En effet, l'option qui consiste à représenter en abscisse la température, afin de permettre la visualisation aisée des évolutions de T_m , entraîne une multiplication par β de ces aires.

On constate que la température T_m augmente avec la vitesse de rampe. Si la quantité totale extraite, donnée par l'aire sous les courbes, semble également varier en fonction de β , ceci n'est dû qu'au mode de représentation choisi

Classiquement, la variation de la température du maximum de relâchement en fonction de la vitesse de rampe est interprétée en utilisant un modèle cinétique dont l'étape limitante est un processus de désorption du tritium à la surface des grains de la céramique⁵.

En supposant que toutes les espèces formées (HT, T₂, HTO, T₂O) désorbent selon le même mécanisme et en négligeant les phénomènes de ré-adsorption, le flux d'espèces relâchées peut être décrit suivant une loi d'Arrhénius de type :

$$N(t) = -\frac{d\theta}{dt} = \gamma_n \theta^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Où, $N(t)$ est le flux de désorption (molécule/cm²/s)

θ est le taux de recouvrement de la surface (molécules/cm²)

n , l'ordre de la réaction

E_a , l'énergie d'activation de la réaction

γ_n , le facteur de fréquence de désorption

Cette relation décrit assez bien les courbes obtenues. En effet, quand la température augmente selon $T = T_0 + \beta t$, le taux de recouvrement diminue tandis que le terme exponentiel augmente. $N(t)$ présente donc un maximum au temps t_m tel que $T_m = T_0 + t_m$. Il en résulte donc que :

$$\frac{dN(t)}{dt} = 0 \text{ pour } T = T_m.$$

En supposant également que E_a et γ_n sont indépendant de θ , on obtient :

⁵Kwast, H
Second Work shop on ceramic breeder interactions
November 22 23
Clear water, Florida

$$\frac{E_a}{RT_m^2} = \frac{n\gamma_n \theta_m^{n-1}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right)$$

ou encore

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_m} + Cste$$

Si toutes les hypothèses cinétiques décrites précédemment sont vérifiées, en représentant la variation de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_m}$, on obtient une droite dont la pente fournit l'énergie d'activation du phénomène de désorption.

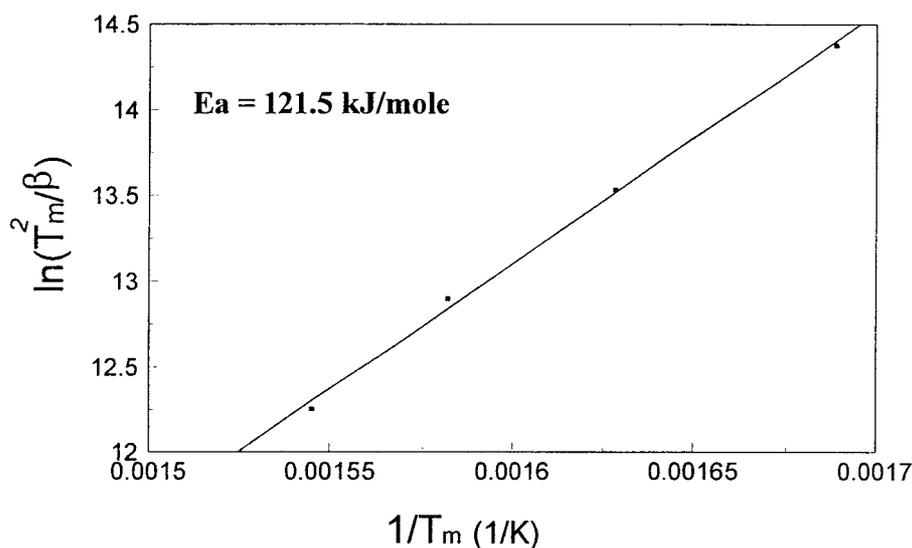


Figure 7 : Détermination de l'énergie d'activation du phénomène de désorption responsable du relâchement du tritium de l'échantillon $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$.: méthode de la droite

La figure (7) montre la droite ainsi obtenue dans le cas de l'échantillon $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$. L'énergie d'activation calculée par cette méthode est de 121,5 kJ/mole.

En conclusion, ce type d'expérience permet, à la fois de classer les capacités relatives de relâchement des différents matériaux étudiés et, dans chaque cas, de déterminer l'énergie d'activation du phénomène de désorption.

c) Les extractions isothermes

Dans ce cas, la bille roule jusqu'au four d'extraction préalablement porté à la température désirée. Si cette température est correctement choisie, l'extraction débute quasi-immédiatement.

Ces expériences décrivent la variation de la quantité de tritium relâché en fonction du temps pour une température donnée. Elles permettent donc, de manière plus aisée que dans le cas des expériences en rampe de température, de déterminer les mécanismes cinétiques gouvernant le relâchement.

En considérant uniquement des modèles cinétiques simples, l'extraction du tritium peut être décrite par les équations suivantes :

- Dans le cas où le relâchement du tritium, d'une sphère de rayon a , est contrôlé par un unique phénomène de diffusion, l'application de la première loi de Fick conduit à⁶ :

$$f(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 D \pi^2 \frac{t}{a^2})$$

où f est la fraction de tritium relâchée

D le coefficient de diffusion de T^+ à la température T

Cette expression peut être simplifiée dans le cas où $f \leq 0.95$ et on obtient⁷ :

$$f(t) = 6 \left(\frac{Dt}{\pi a^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{3Dt}{a^2}$$

- Quand les phénomènes de désorption sont limitants, les expressions de la fraction de tritium en fonction du temps t peuvent alors s'écrire⁸ :

⁶J. Crank, Mathematics of diffusion
Clarendon press, Oxford 1975

⁷H.S., Carslaw et J.C., Jaeger, Conduction of heat in solids
Clarendon press, Oxford 1959

⁸J.T., Yates
Methods of Experimental physics
Vol 22 (1985), 430

$f(t) = 1 - e^{-kt}$ pour une cinétique de premier ordre

et $f(t) = \frac{kt}{1+kt}$ pour une cinétique de deuxième ordre

où k est le coefficient de désorption (s^{-1}).

Quel que soit le modèle envisagé le temps de résidence σ est défini par :

$$\sigma = \frac{1}{k} \text{ ou } \sigma = \frac{1}{D} \text{ en seconde}$$

avec k et D s'exprimant selon une relation de type Arrhenius : k ou $D = A \exp(-E/RT)$

La présentation des résultats d'extraction isotherme se fait idéalement en donnant l'expression générale de σ en fonction de la température. Par convention, un matériau est caractérisé par la température qui correspond à un temps de résidence de 24 heures. C'est cette donnée qui permet de comparer les différentes céramiques tritigènes.

Accéder à l'expression générale de σ suppose, néanmoins, d'avoir effectué des expériences de relâchement isotherme pour un grand nombre de températures et d'être parvenu à définir le modèle qui représente le mieux les courbes obtenues.

Dans le cas où le nombre de données est insuffisant, il est convenu de déterminer le temps tel que $f(t) = 65\%$. Cette valeur est, en effet proche de celle obtenue pour une désorption du premier ordre en posant $t = \sigma$. On dispose ainsi d'une estimation du temps de résidence pour la température d'extraction. C'est alors cette donnée qui permet la comparaison des différents matériaux étudiés.

IV RESULTATS

1)-Influence du gaz vecteur

Les travaux réalisés antérieurement ont permis de montrer que la présence d'hydrogène dans le gaz vecteur favorise le relâchement du tritium.⁹

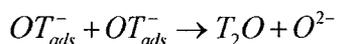
⁹Briec, M. ; Abassin, J.J. ; Johnson, C. ; Masson, M ; Roux, N. ; Watanabe, H.
Proceedings 15th Soft, Fusion technology
(1988) p 1105

Nous avons confirmé ce résultat dans le cas des zirconates dopés sur un échantillon Cu10P par des extractions en rampe de température en utilisant des gaz vecteurs de compositions différentes. La figure (8) présente les courbes qui ont été obtenues pour une vitesse de rampe de 0.5°C/min.

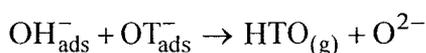
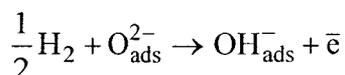
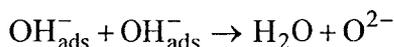
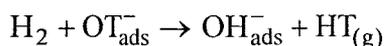
La température du maximum de relâchement est de 316°C quand le gaz vecteur est constitué d'hélium pur et seulement de 295°C quand celui-ci est additionné de 0.1 % d'hydrogène. On constate bien une diminution de la température T_m en présence d'hydrogène.

Il est important de noter, de plus, que la symétrie du pic est modifiée et que sa largeur diminue fortement, traduisant une accélération du phénomène d'extraction.

La variation de la température T_m avec la teneur en hydrogène peut être interprétée en considérant un modèle cinétique où la désorption des espèces tritiées est l'étape limitante. En présence d'hélium pur, on admet généralement que la réaction de désorption prédominante est:



Dans le cas où de l'hydrogène est présent, les réactions suivantes deviennent également possibles :



La présence d'hydrogène multiplie donc les voies de désorption des espèces tritiées, améliorant ainsi la cinétique d'extraction.

Ces hypothèses cinétiques peuvent être confirmées en effectuant l'inventaire des espèces tritiées après relâchement. O. Renoult¹⁰ a ainsi montré que, sous hélium pur, la totalité du tritium est extraite sous forme d'eau et que, dans le cas d'une addition de 0.1 % d'hydrogène

¹⁰Renoult, O;
Thèse - Ecole Polytechnique
1994

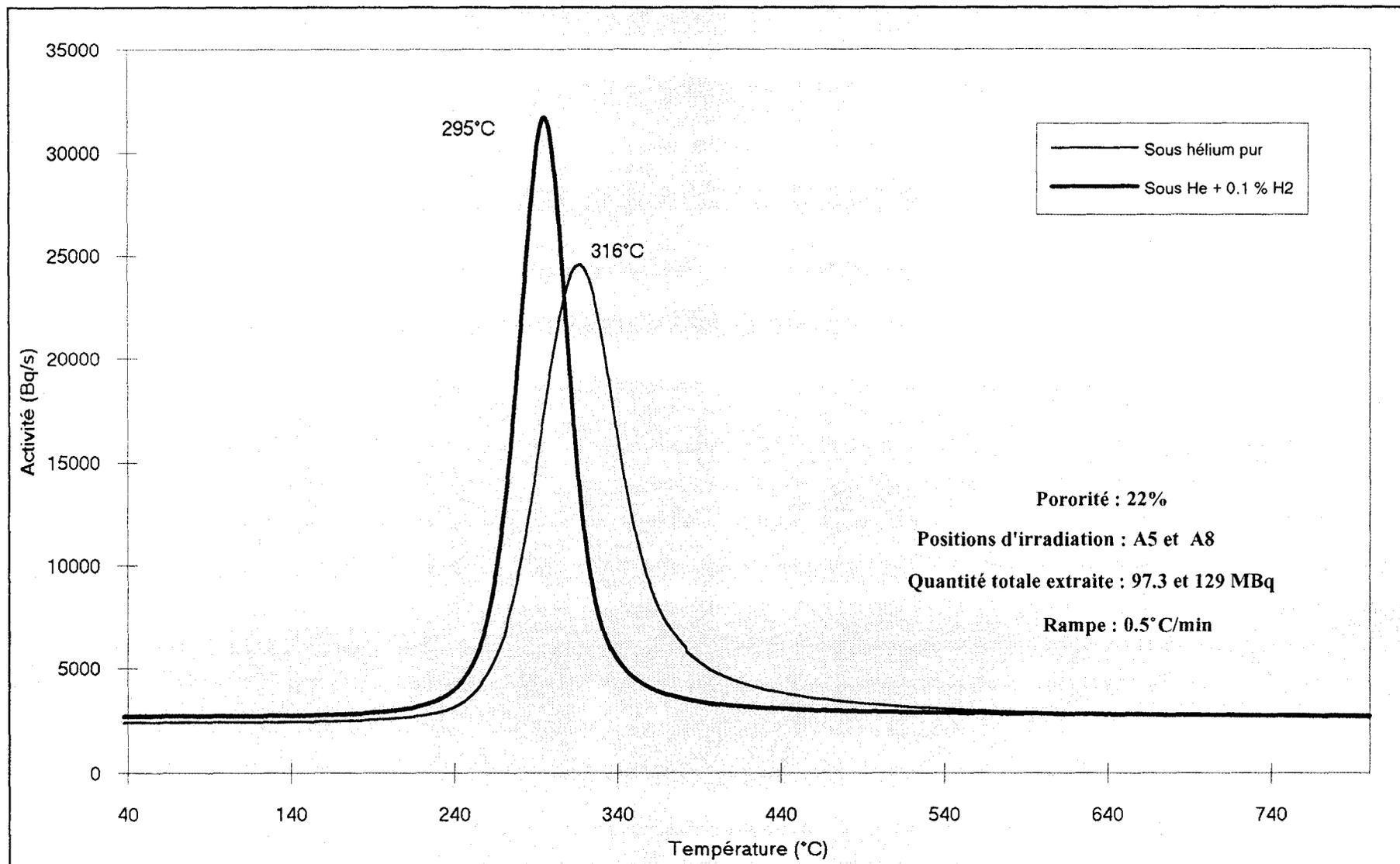


Figure 8 : Courbes d'extraction du tritium obtenues pour l'échantillon Cu10P montrant l'influence de la présence d'hydrogène dans le gaz vecteur.

au gaz vecteur, une proportion importante de molécule HT est présente dans le mélange gazeux.

Remarquons qu'il ne servirait à rien d'augmenter la teneur en hydrogène dans le gaz vecteur pour diminuer la température d'extraction. En effet, pour une valeur de 0.1 %, la concentration en hydrogène est déjà largement excédentaire par rapport à la quantité de tritium présent dans la céramique. Son augmentation ne modifierait pas la cinétique de désorption.

Toutes les expériences ultérieures ont donc été réalisées en présence de 0.1 % d'hydrogène dans le gaz vecteur. Ces conditions sont optimales pour obtenir la température d'extraction la plus basse.

2)-Influence de la microstructure de l'échantillon.

Toutes les études effectuées sur les céramiques tritigènes montrent qu'il existe un lien étroit entre la microstructure d'une céramique et sa capacité à relâcher le tritium. H. Kwast,⁹ a montré que la température correspondant à un temps de résidence de 24 heures varie de 295°C à 410°C pour des échantillons de zirconate présentant des tailles de grains de 1 et 20 µm. (expérience réalisée en pile). Plus généralement, l'ensemble des modèles cinétiques décrivant la fraction de tritium relâché au temps t , intègre un terme inversement proportionnel au rayon des grains de la céramique.

Cette influence de la microstructure sur l'extraction du tritium a été confirmée sur les échantillons Cu10P et Cu10D. Pour une vitesse de rampe fixée à 1°C/min, la figure (9) présente les courbes obtenues. On constate que, quand la taille des grains augmente de 2 à 4 µm, la température du maximum de relâchement varie de 303 à 336°C.

De même, des expériences isothermes à la température de 300°C effectuées sur les échantillons $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ et $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$ confirment la diminution de la vitesse de relâchement quand la taille de grains augmente. La figure (10) présente les courbes ainsi obtenues. Le temps de résidence, calculé pour $f = 0.65$ est respectivement pour les échantillons $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$ et $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ de 2,54 et 3.01 heures

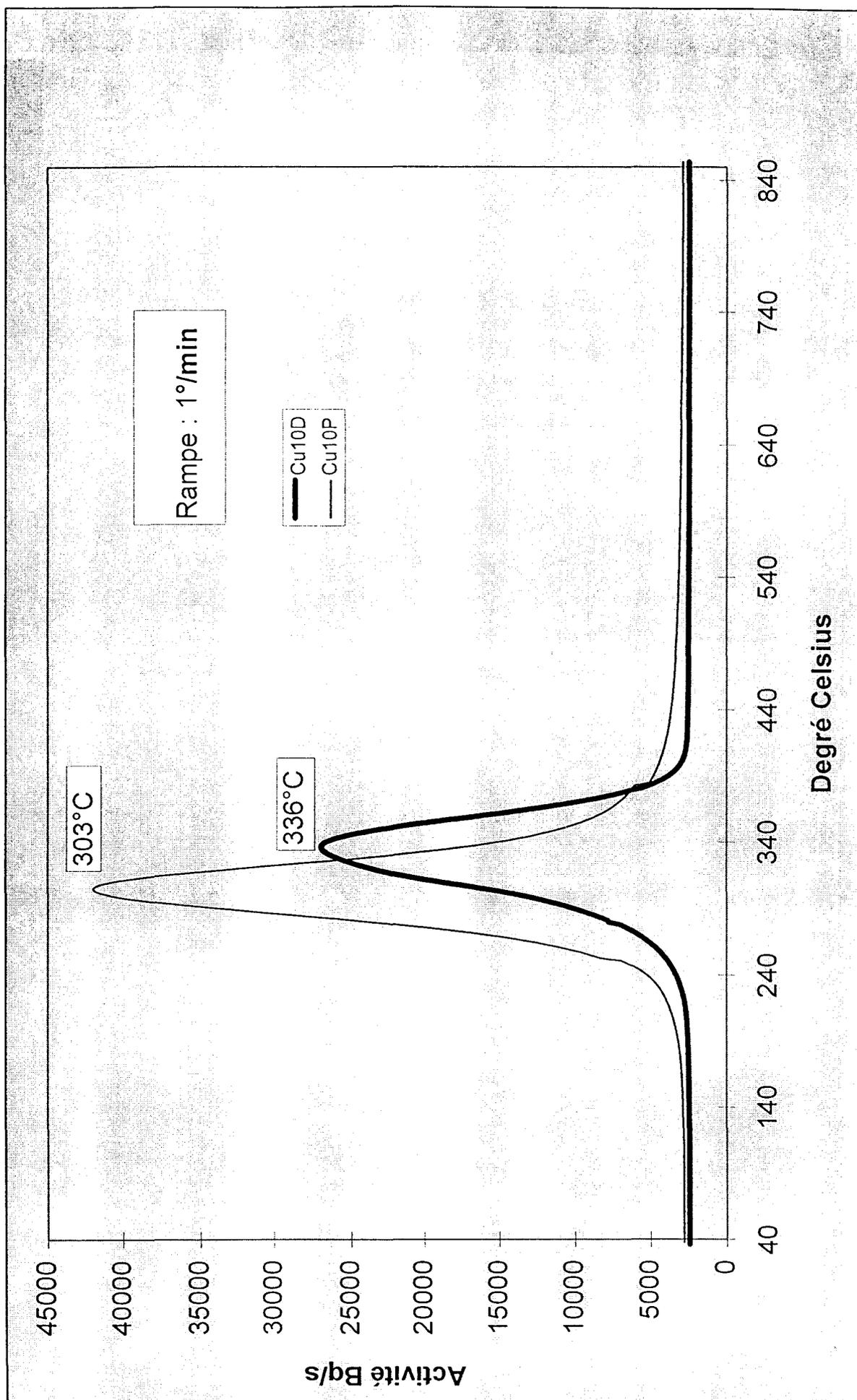


Figure 9 : Courbes d'extraction du tritium obtenues pour les échantillons Cu10P et Cu10D montrant l'influence de la microstructure

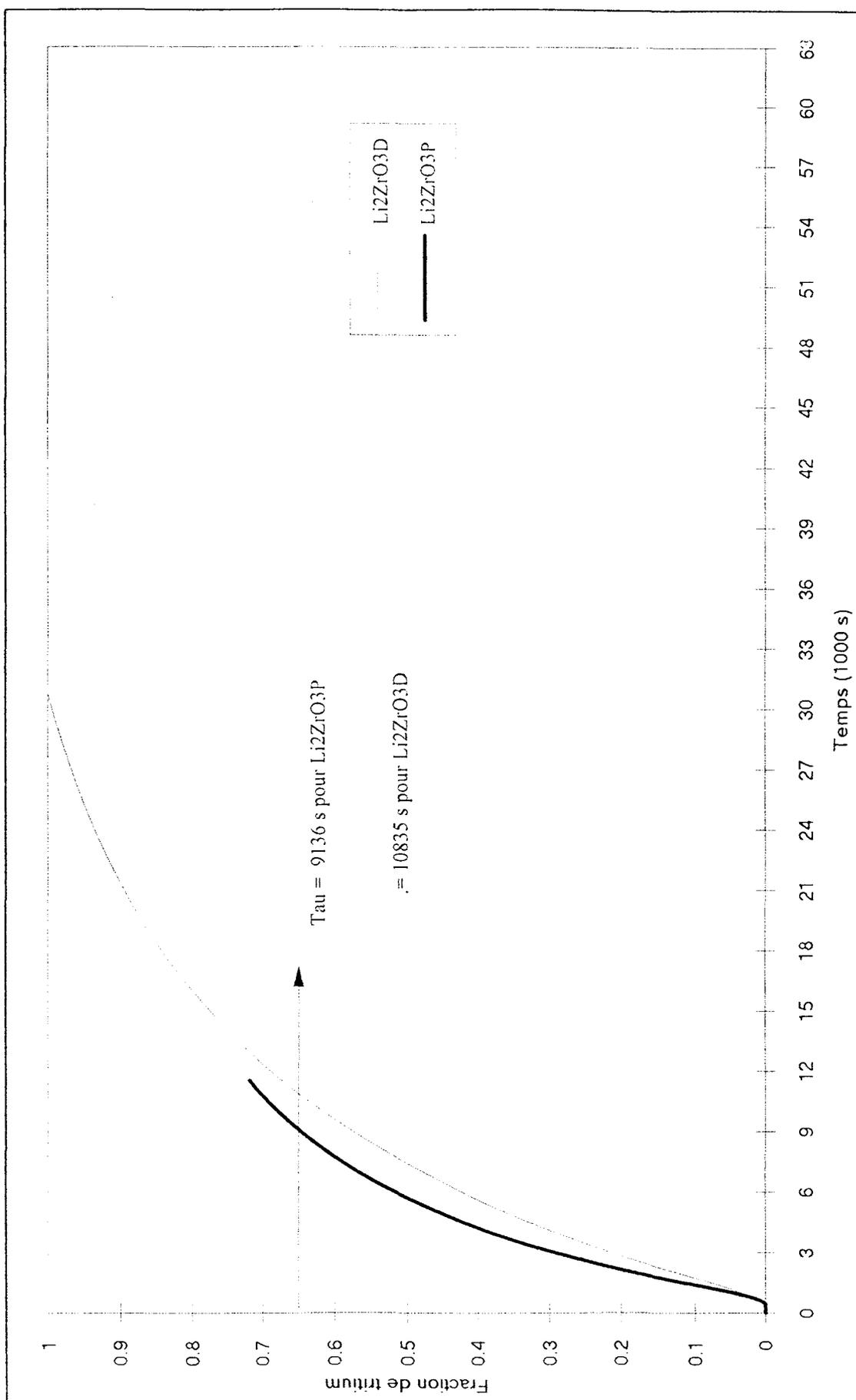


Figure 10 : Courbes d'extraction isotherme (300°C) pour les échantillons $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ et $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$

La microstructure d'une céramique est un paramètre fondamental de l'extraction du tritium. Les expériences présentées ici semblent être en faveur d'une diminution de la taille de grain pour obtenir des températures de relâchement plus basses. Elles mettent de plus en avant la nécessité de comparer uniquement des matériaux de microstructure rigoureusement identique.

3)-Influence des substitutions par le nickel

Un seul échantillon contenant du nickel a été irradié : Ni10P. C'est une céramique de microstructure fine qui doit être comparée au zirconate pur $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$. Trois vitesses de rampes ont été utilisées au cours des expériences de relâchement : 0.2, 0.5 et 1°C/min.

Le tableau (2) rassemble les températures de maximum de relâchement obtenues pour ces deux matériaux. Leur comportement est semblable et les légères différences observées ne sont pas significatives.

	0.2°C/min	0.5°C/min	1°C/min
Li ₂ ZrO ₃ P	307	329	352
Ni10P	297	330	346

Tableau 2 : Variation de la température de maximum de relâchement en fonction de la vitesse de la rampe pour les échantillons Ni10P et Li₂ZrO₃P

Le taux de nickel choisi était assez élevé pour pouvoir affirmer que sa présence ne modifie pas ou très peu la cinétique d'extraction du tritium. Les substitutions effectuées avec ce cation conservent, néanmoins, leur intérêt. Elles se font en effet sans détérioration des capacités de relâchement du zirconate et, permettent en outre, de garantir la stabilité structurale du matériau au cours de la consommation de lithium.

4)-Influence des substitutions par le cuivre

a)-Echantillon Cu5P

Cette céramique est un élément de la solution solide de type Li_2ZrO_3 situé sur la ligne $\text{Li}_{2(1-1/3x)}\text{Zr}_{(1-1/3x)}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Elle présente une porosité de 26 % et doit donc être comparée au zirconate stoechiométrique $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$. La figure (11) présente les courbes d'extraction obtenues pour une vitesse de rampe de 1°C/min.

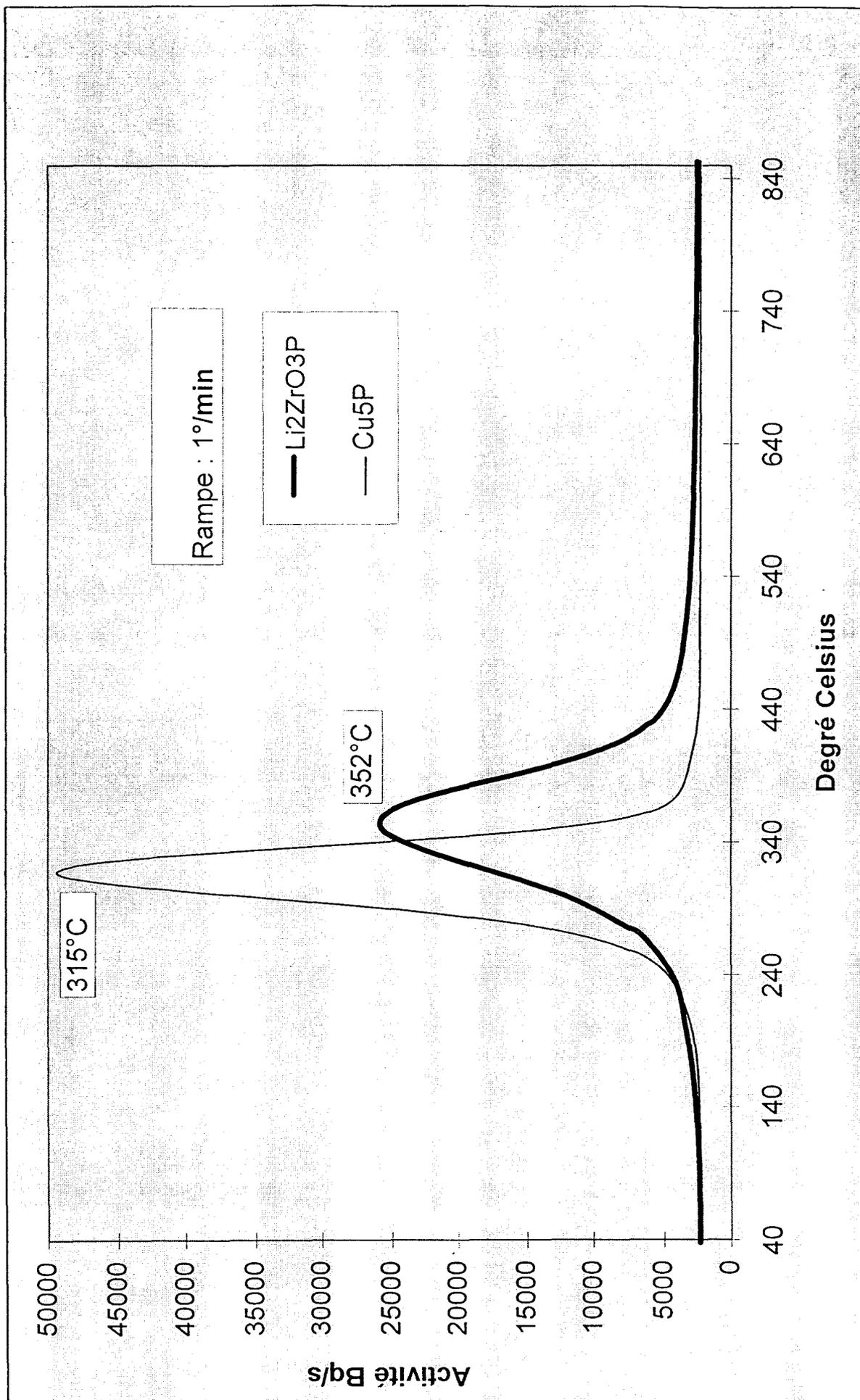


Figure 11 : Courbes d'extraction du tritium obtenues pour les échantillons Cu_5P et $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{P}$ montrant l'influence de la substitution par 5 % de cuivre

Le maximum de relâchement pour la céramique substituée apparaît à 315°C, soit 37° au-dessous de celui observé pour le zirconate pur. On constate donc clairement que la présence du cuivre favorise l'extraction du tritium.

Les énergies d'activation calculées par la méthode de la pente sont, respectivement pour Cu5P et Li₂ZrO₃P, de 75 et 88 kJ/mole.

b)-Echantillon Cu10P

Ce matériau est essentiellement constitué de solution solide limite de type Li₂ZrO₃ mis en évidence sur la ligne médiane du ternaire. Des traces de Li₂CuZrO₄ sont visibles par diffraction des rayons X mais le relâchement du tritium formé dans les grains de cette phase n'est pas détectable. Les courbes d'extraction présentent en effet, un pic unique.

La porosité de cet échantillon est de 21% et il a donc été comparé à Li₂ZrO₃D de microstructure voisine.

La figure (12) donne l'évolution de la température T_m pour ces deux compositions en fonction de la vitesse de rampe β .

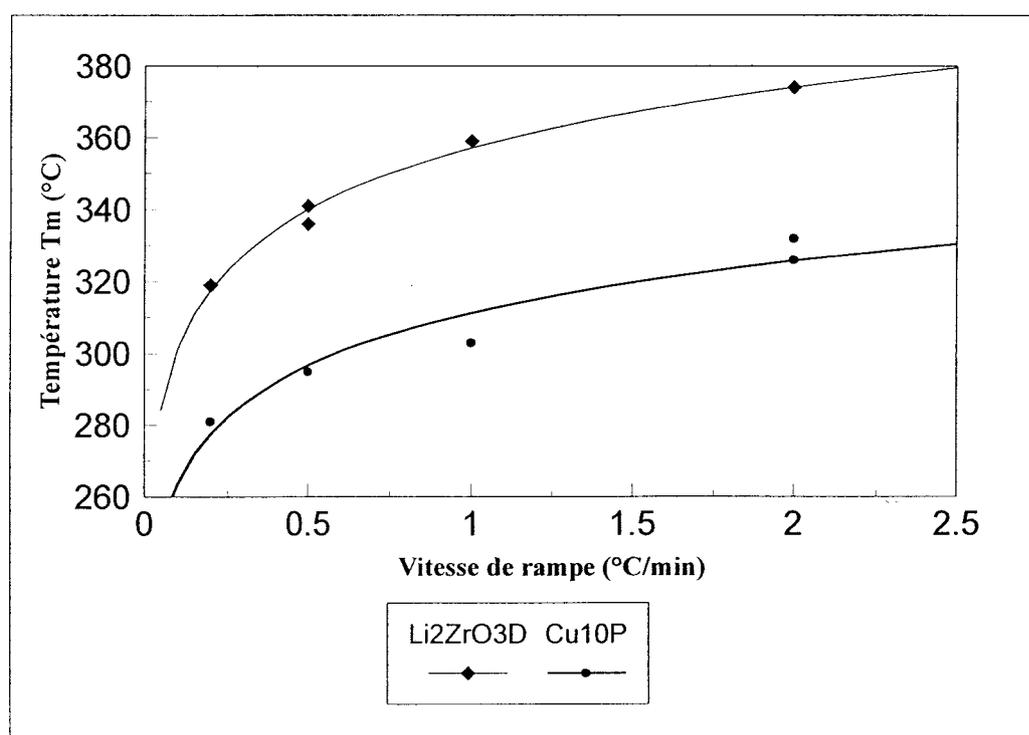


Figure 12 : Variation de la température de maximum de relâchement en fonction de la vitesse de rampe pour les échantillons Li₂ZrO₃D et Cu10P

L'écart observé entre les deux courbes augmente avec β . Pour une vitesse de rampe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, on constate que le gain en température d'extraction est de 56°C , contre 37°C obtenu précédemment dans le cas de l'échantillon Cu5P. Le déplacement du pic de relâchement du tritium augmente donc avec le taux de substitution en cuivre.

Les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur pour les deux échantillons : 118 kJ/mole pour $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ et 114 kJ/mole pour Cu10P.

Afin de confirmer le caractère bénéfique de la présence de cuivre dans la structure du zirconate, des expériences d'extraction isothermes à 300°C , ont été réalisées.

La figure (13) présente les variations de la fraction de tritium extrait en fonction du temps.

A la température de 300°C , on visualise clairement sur ces courbes que le phénomène de relâchement est beaucoup plus rapide pour la céramique dopée au cuivre. Cette accélération peut, de plus, être quantifiée en déterminant le temps de rétention du tritium à cette température. Celui-ci, correspondant à la fraction de relâchement de 65%, est respectivement pour Cu10P et $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{D}$ de 4320 et 10835 secondes.

A 300°C , la présence de 10 % de cuivre dans la céramique diminue d'un facteur 2 le temps de rétention du tritium.

c)-Interprétation

H., Ohno¹¹. a montré, par analyse en Résonance Magnétique Nucléaire et mesures de conductivité ionique, que les phénomènes de diffusion du tritium et du lithium sont intimement liés. Or, nous avons prouvé que la conductivité ionique du zirconate de lithium n'était aucunement modifiée par la présence d'ions Cu^{2+} en solution solide. Il est donc raisonnable d'affirmer que les mécanismes de diffusion ne sont pas dans notre cas à l'origine de la variation de la cinétique de relâchement qui a été observée.

¹¹Ohno, H., Konishi, T., Kurasawa, T., Katsuta H. et Watanabe H.
J. Nuclear Mater. 133-134 (1985) 181-5

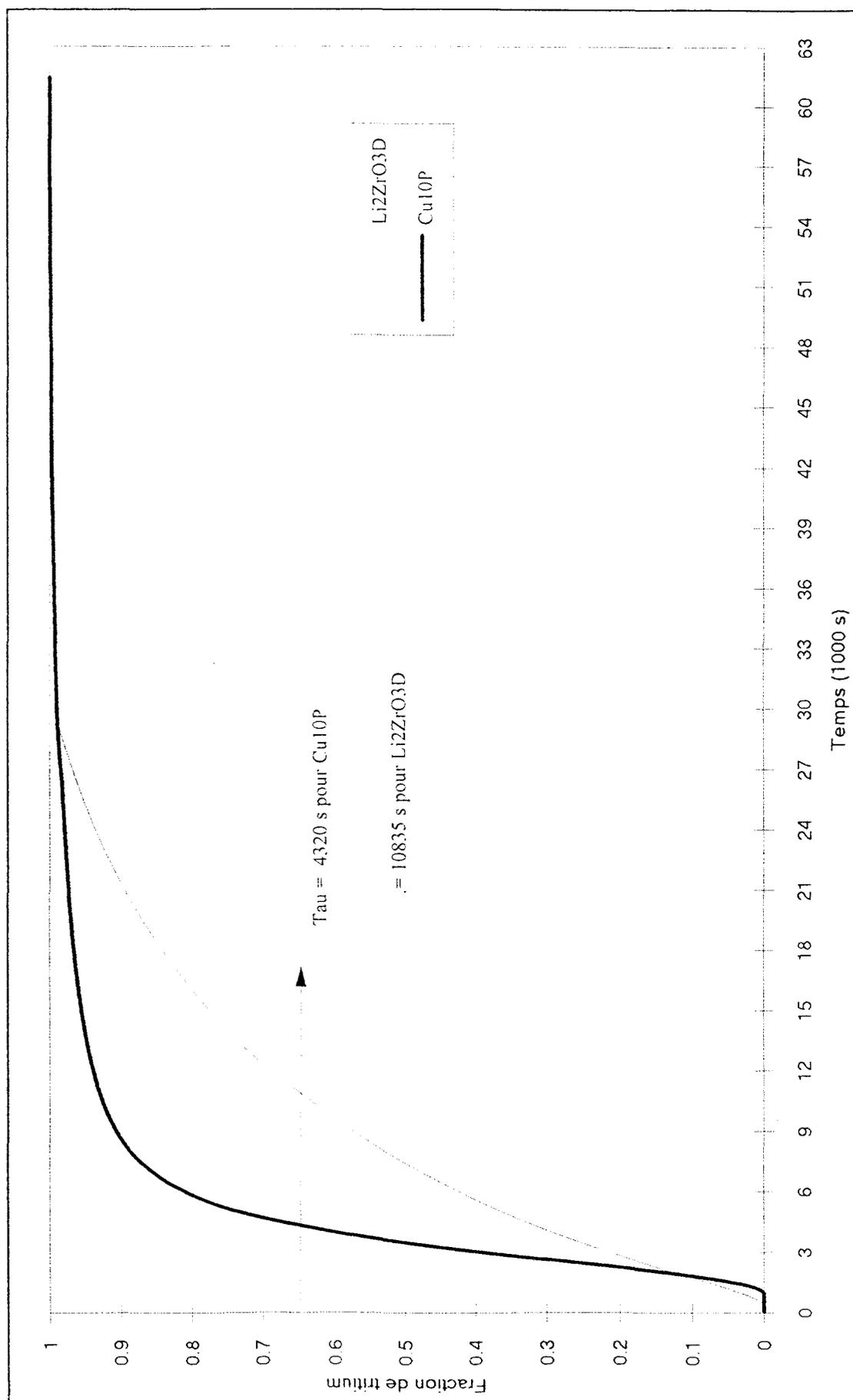


Figure 13 : Extraction isotherme (300°C) de Cu10P et Li₂ZrO₃D

En conséquence, seule une modification des mécanismes de désorption à l'interface solide-gaz peut expliquer les phénomènes mis en évidence. Pourtant, le calcul des énergies d'activation montre qu'elles ne varient pas de façon significative entre les échantillons de zirconate pur et ceux contenant du cuivre.

Cette apparente contradiction peut être levée en reconsidérant totalement les mécanismes d'extraction du tritium. La détermination des énergies d'activation a été effectuée sur la base d'un modèle simple de désorption pur qui a l'avantage de décrire mathématiquement la variation de T_m en fonction de la vitesse de rampe β . Il est cependant possible, en s'appuyant sur des modèles cinétique différents, d'obtenir une expression de même type mais qui dépend, cette fois, de l'énergie de diffusion.

O., Renoult¹⁰ a par exemple réussi à modéliser l'extraction du tritium de l'aluminate de lithium par un mécanisme cinétique dans lequel, les phénomènes de diffusion et de désorption sont corrélés. Ce modèle suppose l'existence d'une source localisée ou non de tritium qui diffuse dans un domaine limité, aux bords duquel, les espèces tritiées désorbent selon un mécanisme de premier ordre. Une représentation schématique en est fournie sur la figure (14).

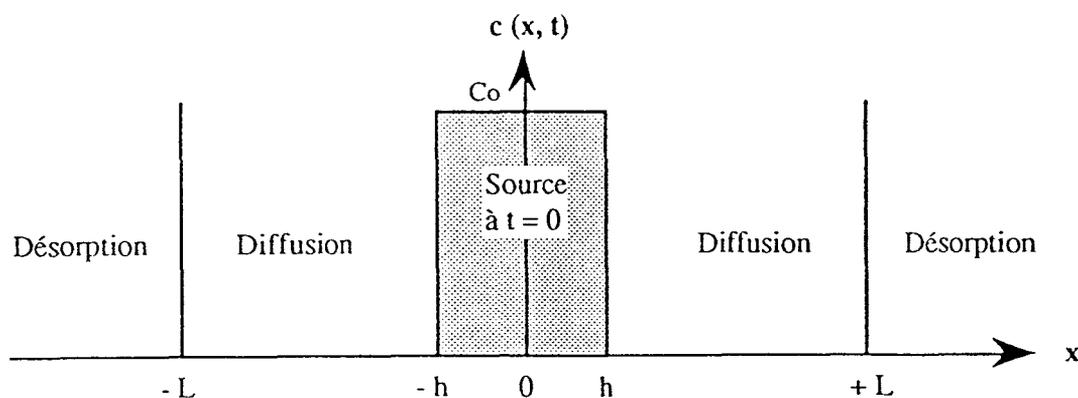


Figure 14 : Modèle d'extraction où diffusion et désorption sont corrélés

Sans détailler les équations qui régissent ce modèle, il est possible de démontrer que la variation de T_m en fonction de β s'exprime par :

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_m} + \ln\left(\frac{u[T_m]E_d}{RD_0}\right)$$

où E_d est l'énergie d'activation du phénomène de diffusion

$$u[T_m] = \int_0^{T_m} D(T') dT'$$

$$\text{et } D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

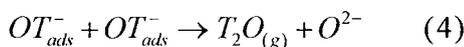
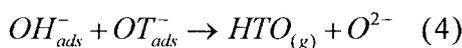
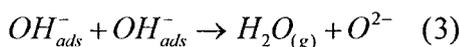
En considérant de plus que, sur le domaine de variation de β , considéré lors des expériences de relâchement, $u[T_m]$ varie très peu, on obtient une équation linéaire décrivant la

variation de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ en fonction de $1/T_m$. Elle est du même type que celle obtenue pour un modèle de désorption pur mais, cette fois, la pente dépend de l'énergie de diffusion E_d .

Selon ce modèle, les énergies d'activation qui ont été précédemment déterminées sont des énergies de diffusion. Le fait de considérer que la présence de cuivre dans la structure ne modifie pas, ou peu, les mécanismes de transport intragranulaire, explique pourquoi aucune variation significative de ces énergies n'ait été observée.

On peut donc supposer que la variation de la cinétique d'extraction du tritium est due à une modification des mécanismes de désorption, sans que cela soit contradictoire avec le calcul des énergies d'activation.

En présence d'hydrogène, il a déjà été signalé que les principales équations qui gouvernent la désorption sont :



L'extraction des espèces tritiées est donc favorisée par la présence des ions OH^- en surface. Une partie de ces ions peut éventuellement provenir de la décomposition d'eau à la surface de la céramique (résidu de la synthèse ou sous forme de traces dans le gaz vecteur)

mais ils sont essentiellement issus des réactions 1 et 2 de dissociation de la molécule d'hydrogène.

La présence à la surface des grains d'ions Cu^{2+} , accepteurs d'électrons, augmente la vitesse de la réaction 2, entraînant l'amélioration globale de la vitesse de désorption, qui a été observée.

V CONCLUSION

Les différentes expériences réalisées ont permis de mettre en évidence le rôle très favorable joué par la présence d'ions Cu^{2+} dans les phases dérivées de Li_2ZrO_3 . Ce phénomène semble spécifique. Il n'est pas retrouvé avec le nickel. L'importance jouée par la nature du cation substituant apparaît donc primordiale. Il sera intéressant, dans cette perspective, d'analyser le comportement de la phase $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$, plus riche en ions Cu^{2+} .

CONCLUSION

Le but de notre travail consistait à examiner la possibilité de stabiliser à l'aide de différents cations, des solutions solides dérivées des zirconates de lithium, essentiellement Li_2ZrO_3 , ceci afin de disposer de domaines homogènes, suffisamment étendus, pour permettre d'accommoder une variation de la concentration en lithium significative, sans changer de structure. Les limites obtenues devraient être compatibles avec le taux de consommation du lithium dans le processus de génération de tritium par bombardement neutronique dans un réacteur de fusion nucléaire, soit environ 10% de la concentration initiale.

Pour cela différents diagrammes ternaires ont été explorés en sélectionnant comme substituants des oxydes de métaux présentant une bonne compatibilité cristallographique avec la structure des zirconates ainsi qu'un faible pouvoir d'activation sous rayonnement. Les résultats obtenus montrent que, lorsque le substituant est un oxyde de cation tétravalent (Sn^{4+} , Ti^{4+}), le domaine de solution solide de structure type Li_2ZrO_3 est limité à une fraction de la ligne pseudo-binaire $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 - \text{Li}_2\text{MO}_3$. Avec les oxydes de cation divalents, deux comportements différents ont été observés : le domaine de stabilité est particulièrement réduit avec Mg^{2+} alors qu'avec les cations Ni^{2+} et Cu^{2+} , une extension importante de la solution solide a pu être mise en évidence.

Afin de s'assurer de la préservation des caractéristiques thermomécaniques des céramiques synthétisées, l'influence sur ces propriétés des différents cations a été évaluée. L'étude des conditions de frittage a permis de montrer que la présence des ions Cu^{2+} accélérerait le processus de densification alors que Ni^{2+} et Sn^{4+} n'avaient que peu d'influence. A l'opposé, l'addition de

MgO conduit, dès les faibles pourcentages, à un matériau polyphasé, avec inhibition du mécanisme de frittage. La céramique obtenue dans ces conditions présente une porosité importante, voisine de 30%. Pour un même cation dopant, la qualité de la céramique est nettement meilleure dans le domaine lacunaire des solutions solides. Les compositions les plus riches en lithium présentent, en effet, des grains de taille importante manifestant une faible cohésion. Ce paramètre implique de limiter pratiquement à la ligne médiane Li_2ZrO_3 -oxyde dopant des diagrammes ternaires, le choix de la composition initiale d'un matériau tritigène. Dans ces conditions, les propriétés mécaniques restent très voisines de celle de Li_2ZrO_3 pur. En outre, les mesures de conductivité, réalisées par spectroscopie d'impédances montrent, pour toutes les phases appartenant à ce type structural, l'existence de valeurs de σ proches de 10^{-6} s.cm⁻¹ à 500°C

Au cours de l'étude du diagramme ZrO_2 - Li_2O -CuO une nouvelle forme du zirconate mixte $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ dénommée γ a été caractérisée. Nous avons pu montrer que celle-ci était en fait la variété stable à température ambiante de ce composé, la forme β , décrite antérieurement, étant métastable. La résolution de la structure des formes haute et basse température a pu être menée à bien, par diffraction des rayons x sur monocristal pour β et sur poudres pour γ . Les mesures de conductivité réalisées sur ce composé montre une nette augmentation de celle-ci, σ atteignant la valeur de $4,67 \cdot 10^{-5}$ à 500°C

Les études de relâchement du tritium, réalisées sur les installations du C.E.N de Saclay, ont permis de montrer l'excellent comportement de la solution solide au cuivre. Un abaissement de la température d'extraction de plusieurs dizaines de degrés a été observé. Ce phénomène peut

être imputé, au moins partiellement, à la présence des ions Cu^{2+} , ceux-ci favorisant les échanges électroniques nécessaires au mécanisme de désorption des espèces tritiées. Ce paramètre, allié aux autres spécificités de ce matériau (important domaine de stabilité en composition, excellente frittabilité, bonne résistance thermomécanique...) fait de ce dernier le meilleur candidat pour la réalisation d'une couverture tritigène parmi les différentes phases étudiées.

Il serait, en outre, intéressant d'évaluer la capacité de relâchement de la phase $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$. Bien qu'il s'agisse d'un composé défini, ce matériau, qui n'a pu être testé compte tenu des contraintes temporelles très importantes pour la programmation des expériences d'irradiation, présente une teneur élevée en ions Cu^{2+} ainsi qu'une valeur de conductivité dépassant celle des autres de phases de près de deux ordres de grandeur, deux paramètres susceptibles d'influencer favorablement la température de relâchement.