

Les oxydes pyrochlores comme céramiques nucléaires

G. SATTONNAY¹, N. Sellami¹, C. Legros¹, F. Brisset¹, L. Thomé²

¹ ICMMO, Univ. Paris Sud, Orsay, France

² CSNSM-IN2P3, CNRS Orsay, France

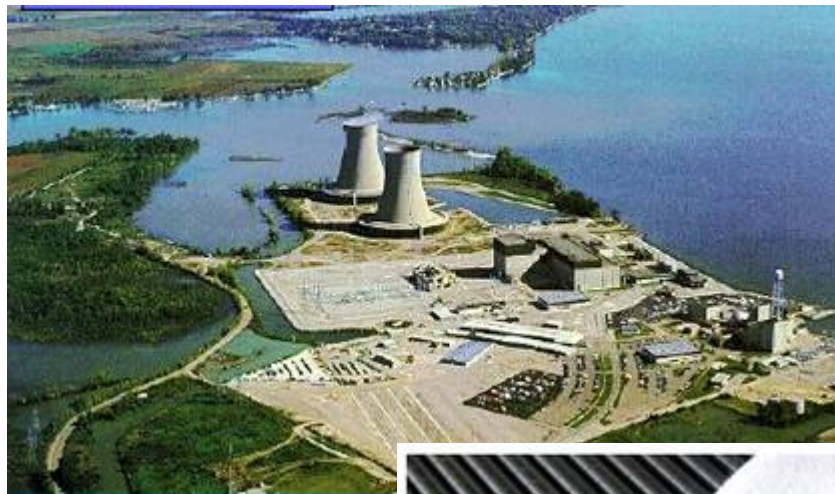
Collab. CIMAP-GANIL Caen, ITME Varsovie, Pologne



**Journées thématiques : Les céramiques et les matériaux minéraux
6-7 juin 2013**

Contexte: les oxydes iono-covalent dans le nucléaire

Oxydes iono-covalent : applications dans le domaine de l'énergie nucléaire

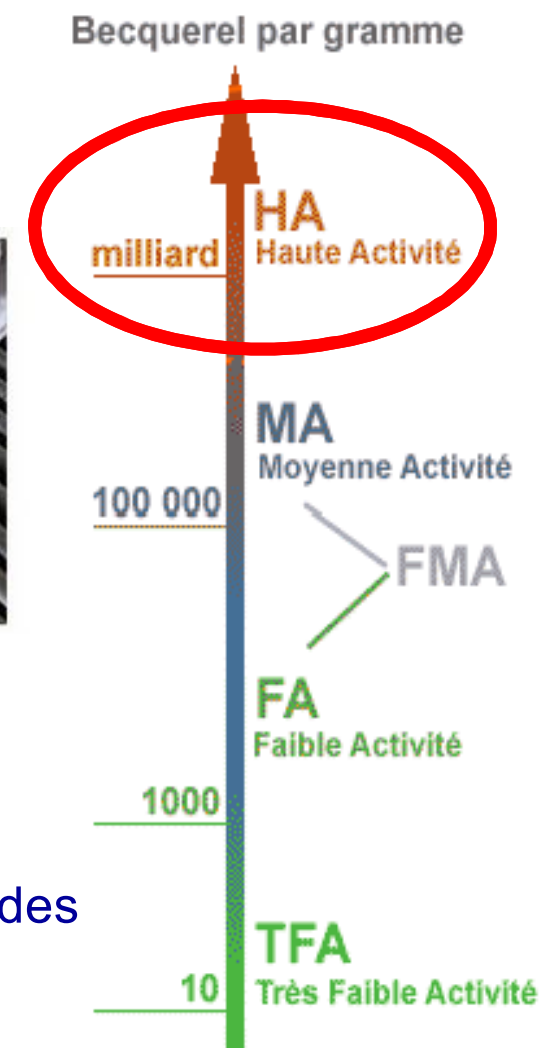


⇒ Combustibles nucléaires: UO_2 , PuO_2

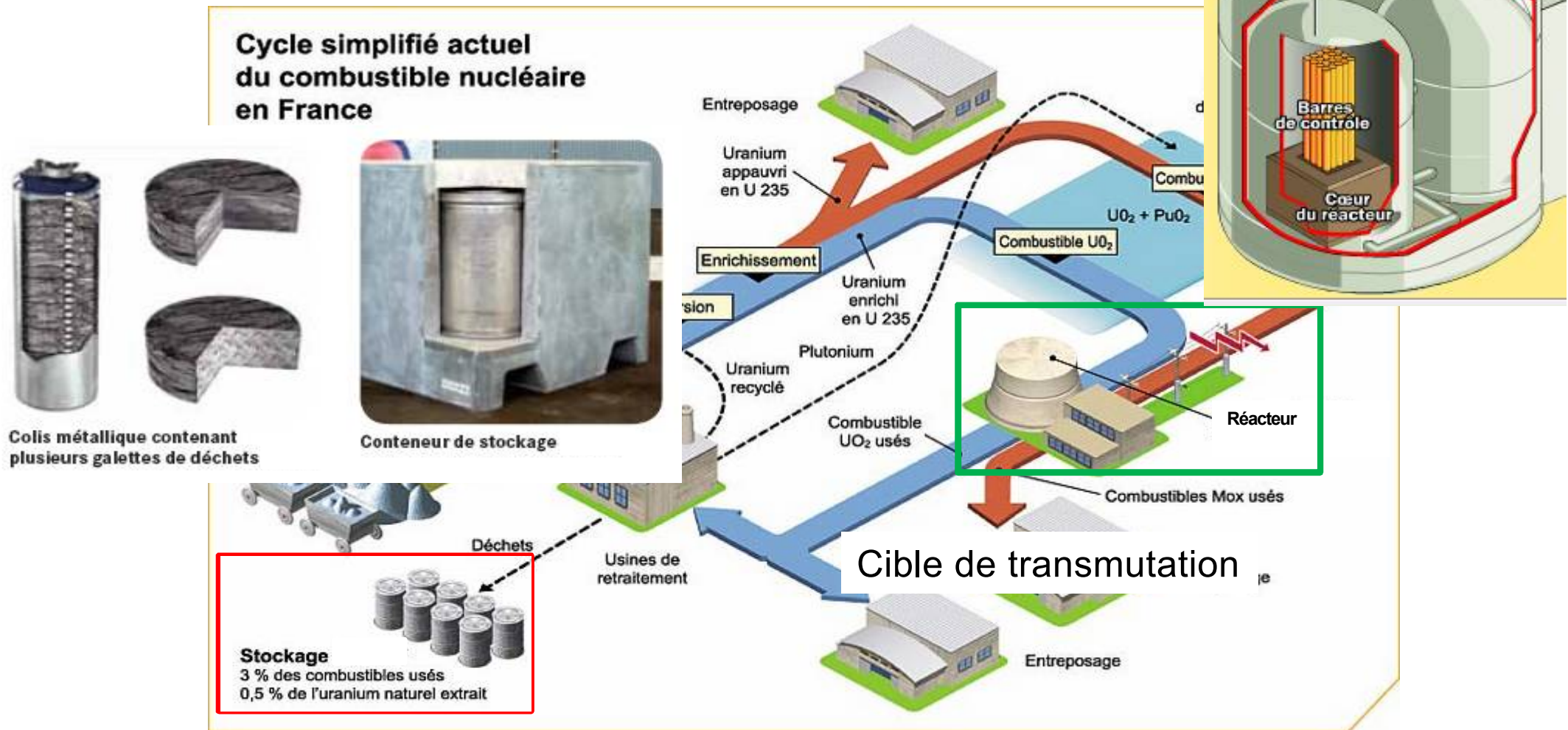


⇒ Absorbants de neutron (Gd_2O_3 , Eu_2O_3 ,...)

⇒ Matrices inertes pour la transmutation ou l'immobilisation des actinides



MATÉRIAUX POUR LE NUCLÉAIRE



Matrice d'immobilisation

CRITÈRES DE SÉLECTION DES MATRICES POUR LA TRANSMUTATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES

- ✓ Température de fusion élevée
 - ✓ Stabilité chimique
- ✓ Possibilité d'incorporer des radioéléments
 - ✓ *Résistance à l'irradiation*



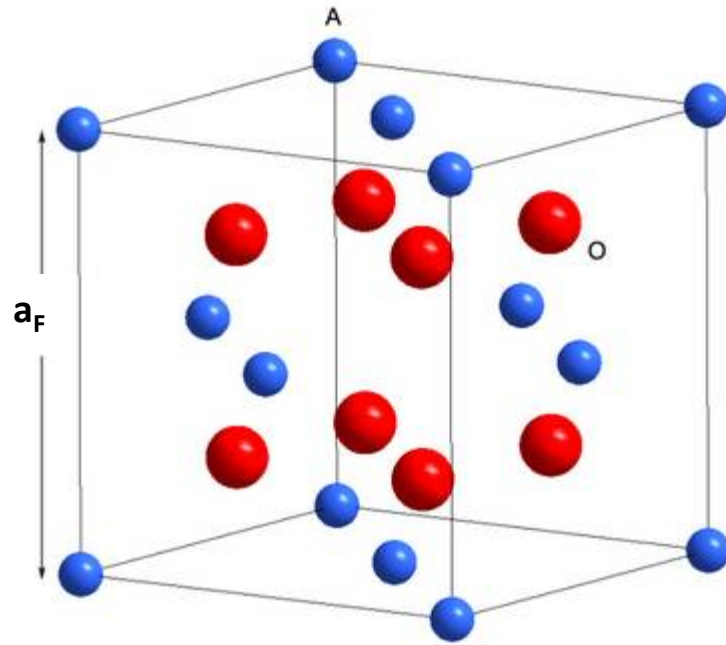
Oxydes potentiels

AO (MgO), AO₂ (fluorine), AB₂O₄ (spinnelle), A₂B₂O₇ (pyrochlore)

La structure pyrochlore $A_2B_2O_6O'$

Pyrochlore = minéral de formule chimique $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F,O)$

Fluorine

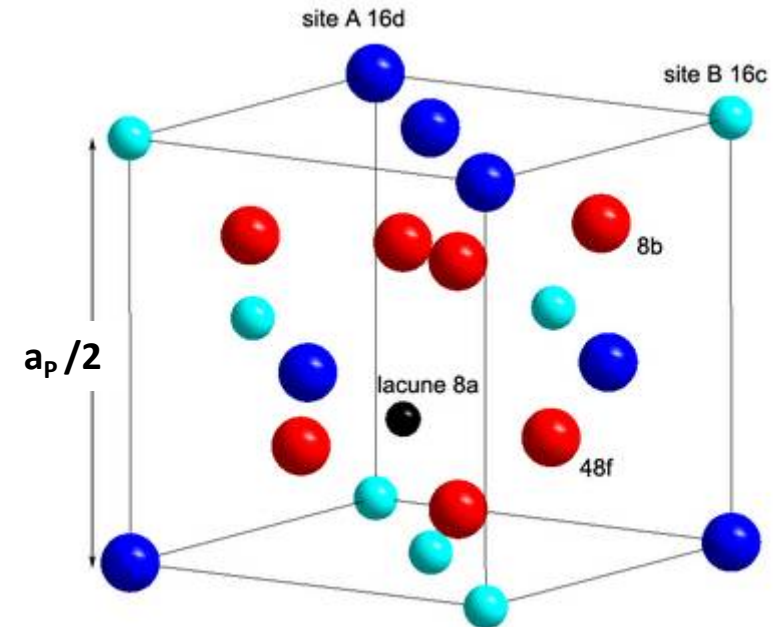


AO_2

Fm-3m

Ion	Site	Coordonnées
A	4a	(0, 0, 0)
O	8c	(1/4, 1/4, 1/4)

Pyrochlore

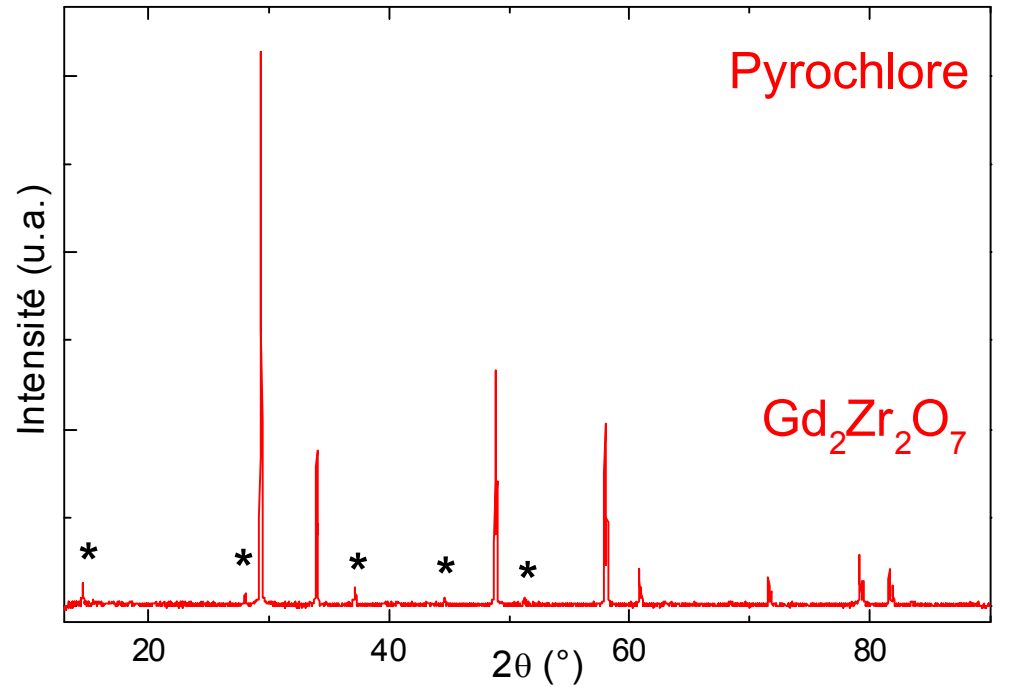
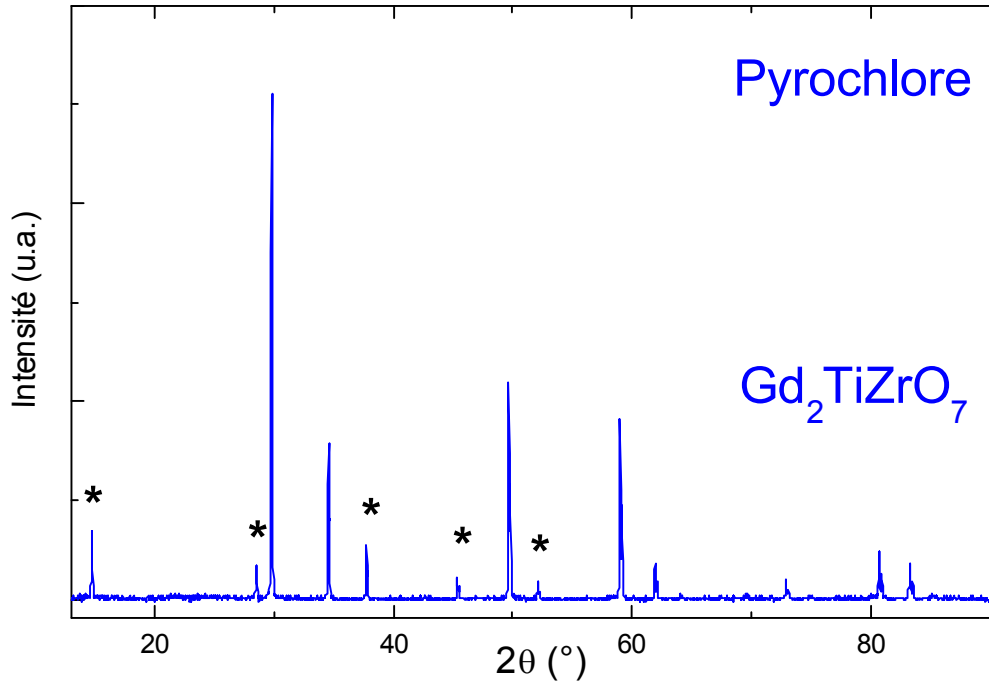
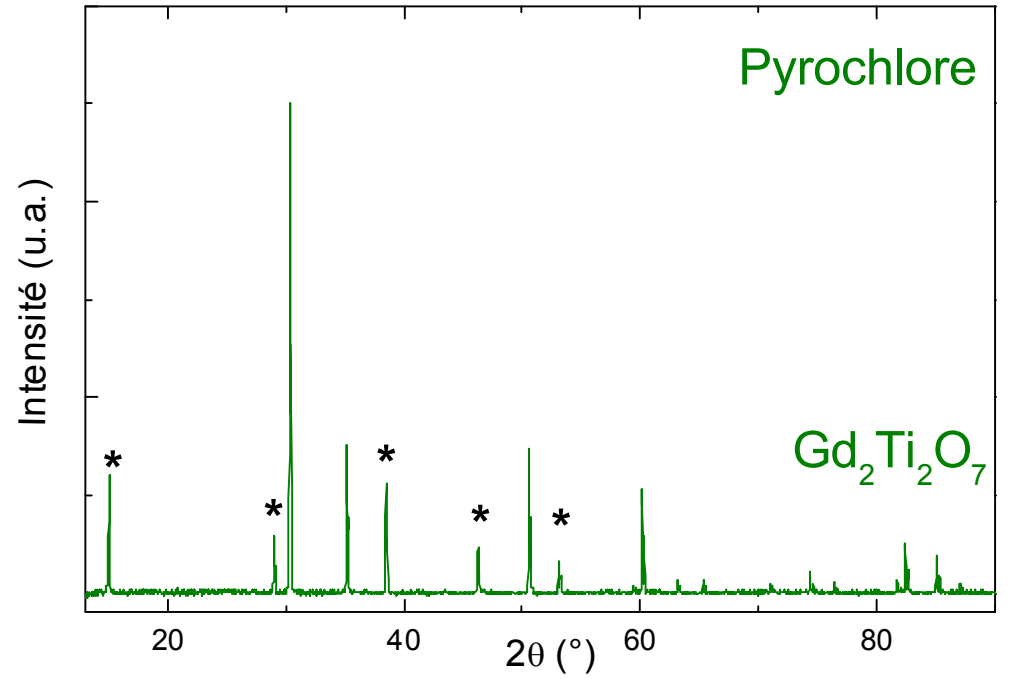


$(A^{3+})_2(B^{4+})_2O_6O'$

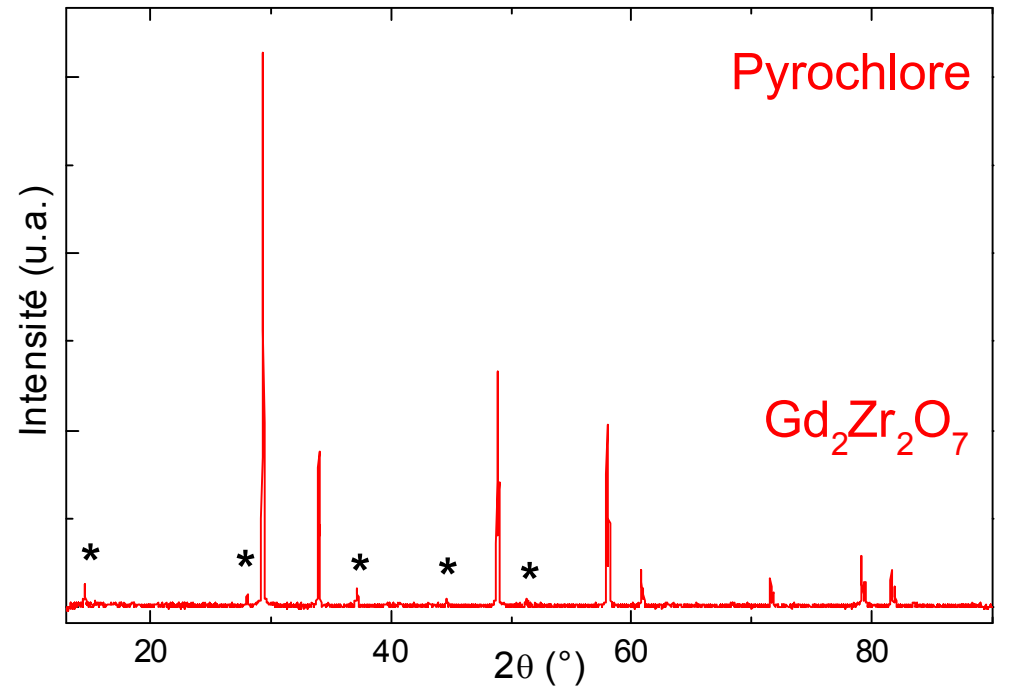
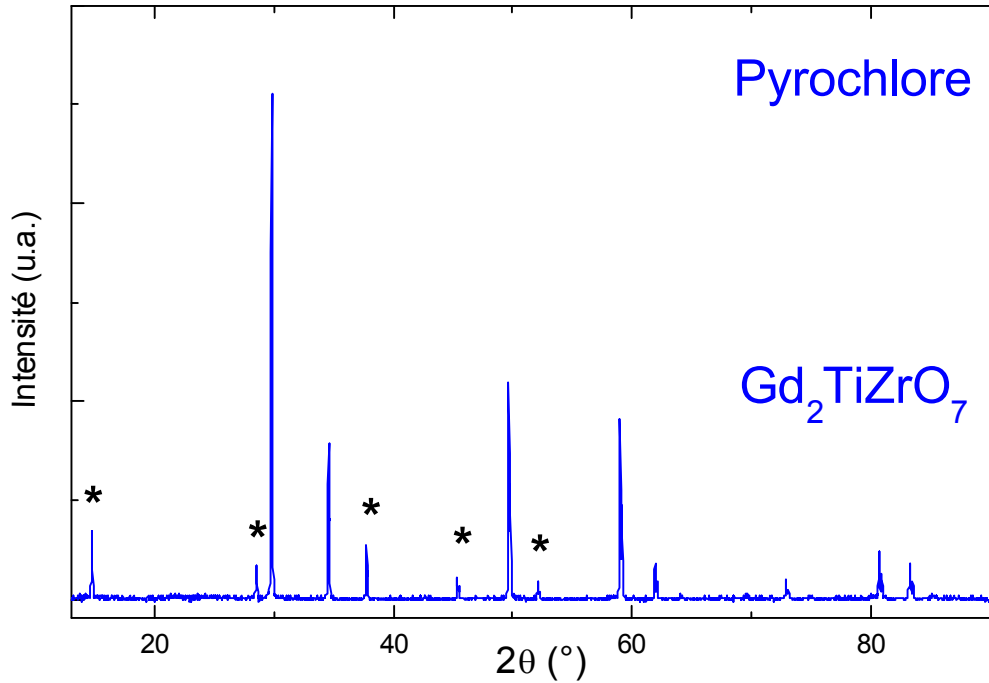
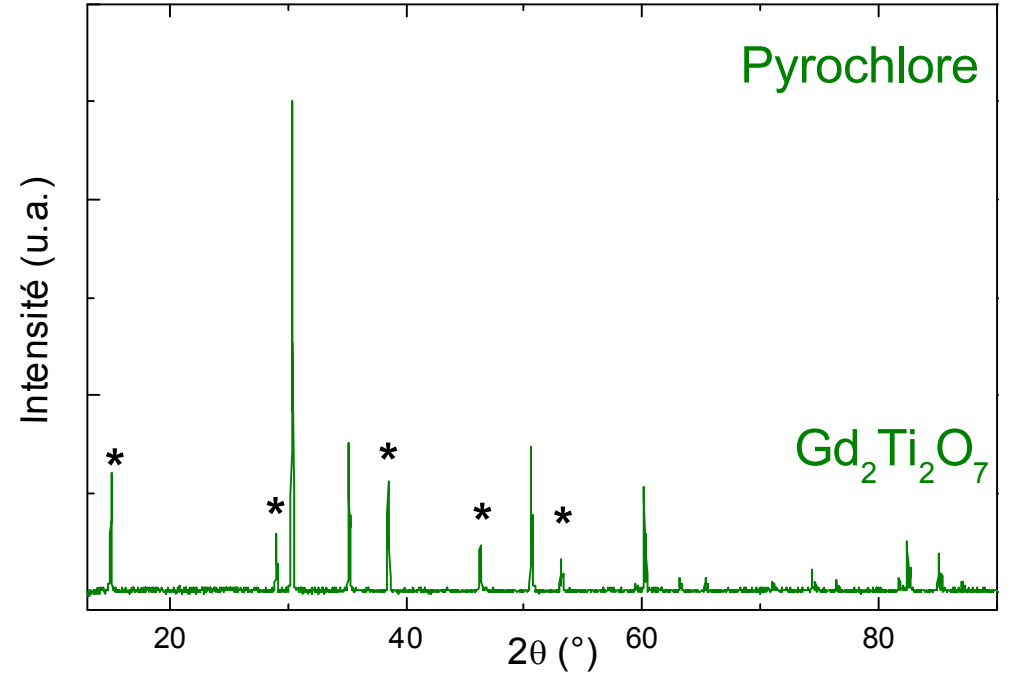
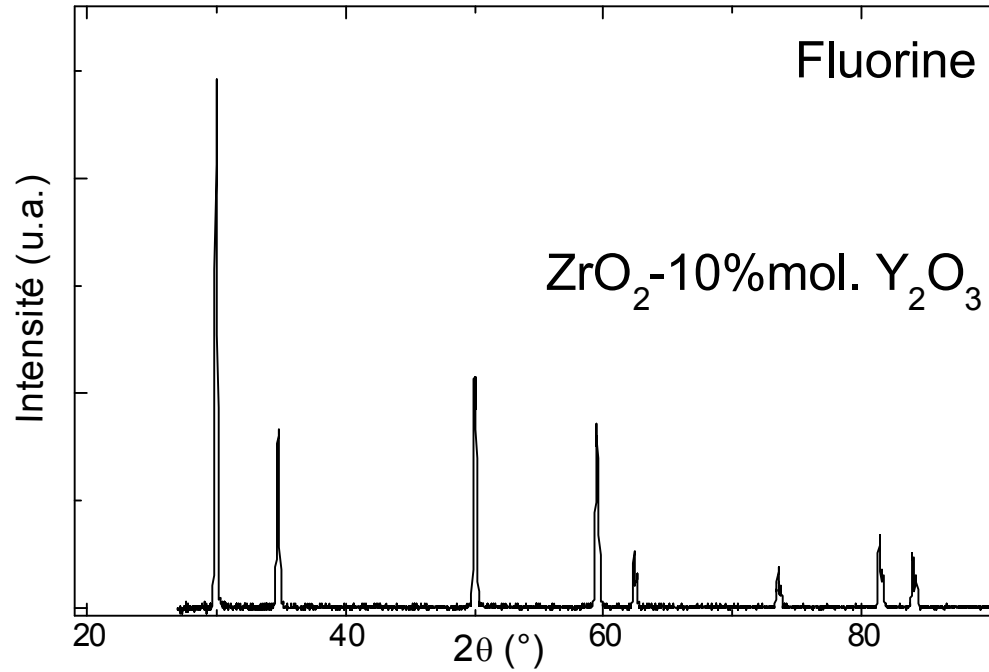
Fd-3m

Ion	Site	Coordonnées
A	16d	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
B	16c	(0, 0, 0)
O1	8b	($\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$)
O2	48f	(x, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$)
V/O3	8a	($\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$)

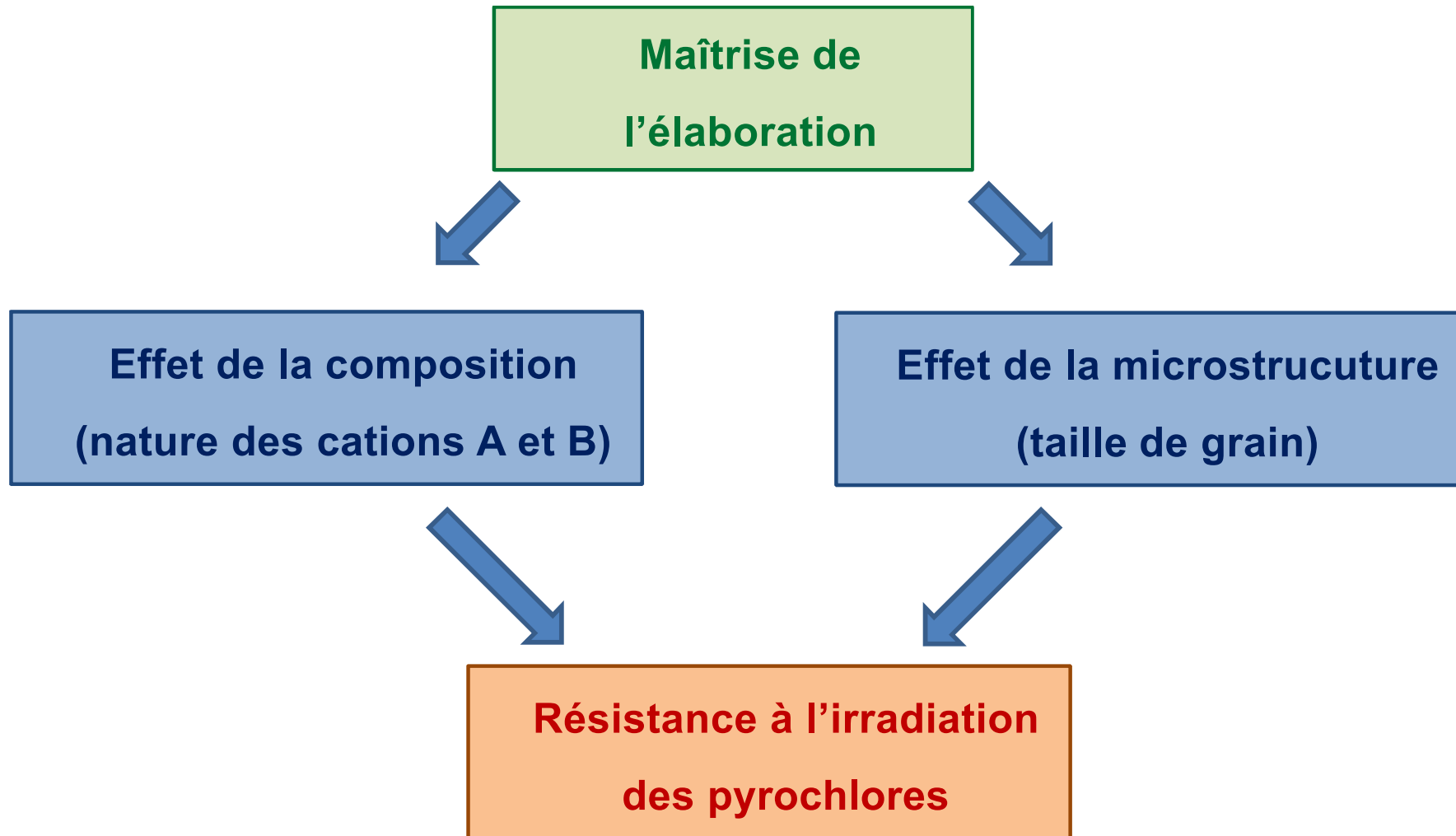
Echantillons étudiés : polycristaux (structure)



Echantillons étudiés : polycristaux (structure)



OBJECTIFS



COMPOSITIONS ETUDIEES

The periodic table shows the following elements highlighted:

- Blue highlights (B cation):** Ti (22), Zr (40), Hf (72), and the lanthanide series (57-71).
- Red highlights (A cation):** Y (39), Nd (60), Sm (62), Eu (63), and Gd (64).

Arrows indicate the following assignments:

- B cation:** Points to Ti (22).
- A cation:** Points to Y (39).

$Y_2Ti_2O_7, Gd_2Ti_2O_7$

$Nd_2Zr_2O_7, Sm_2Zr_2O_7, Eu_2Zr_2O_7, Gd_2Zr_2O_7$

$Gd_2Hf_2O_7$

Elaboration : frittage conventionnel

Poudres $A_2O_3 + BO_2$

Ball milling + CIP 250 MPa

1^{er} Frittage réactif

1200°C, 12h

Ball milling + CIP 250 MPa

2^{ème} Frittage réactif

1400°C, 72h

Ball milling + CIP 250 MPa

3^{ème} Frittage conventionnel

1450°C, 192h



Elaboration : frittage conventionnel

Poudres $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BO}_2$

Ball milling + CIP 250 MPa

1^{er} Frittage réactif

1200°C, 12h

Ball milling + CIP 250 MPa

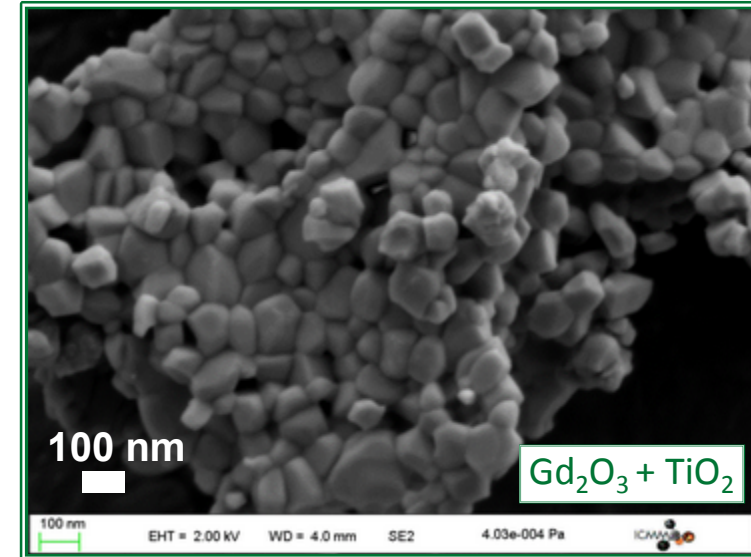
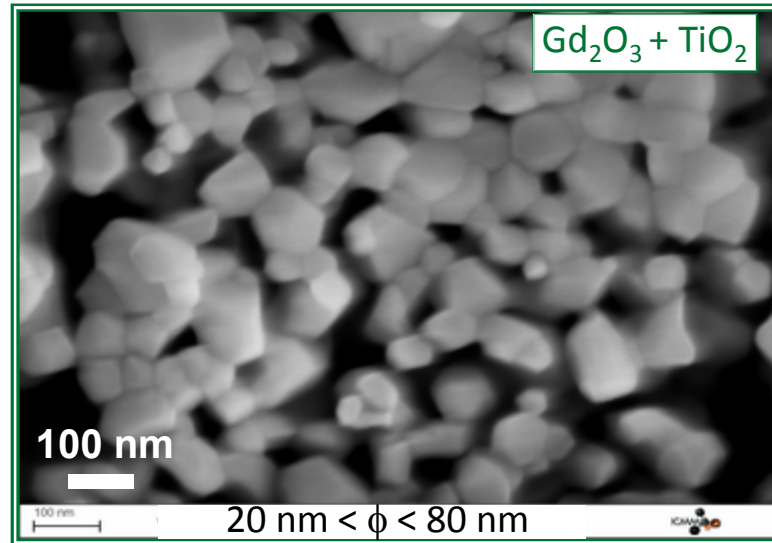
2^{ème} Frittage réactif

1400°C, 72h

Ball milling + CIP 250 MPa

3^{ème} Frittage conventionnel

1450°C, 192h



Elaboration : frittage conventionnel

Poudres $A_2O_3 + BO_2$

Ball milling + CIP 250 MPa

1^{er} Frittage réactif

1200°C, 12h

Ball milling + CIP 250 MPa

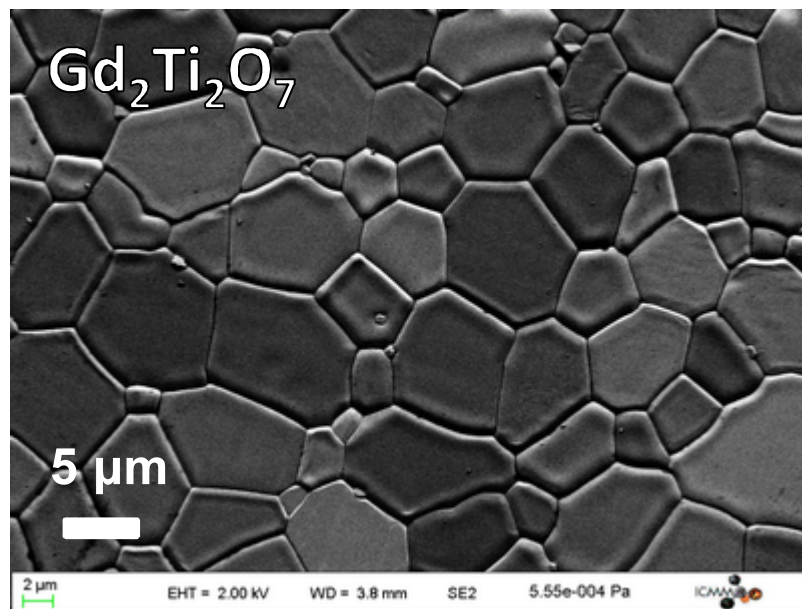
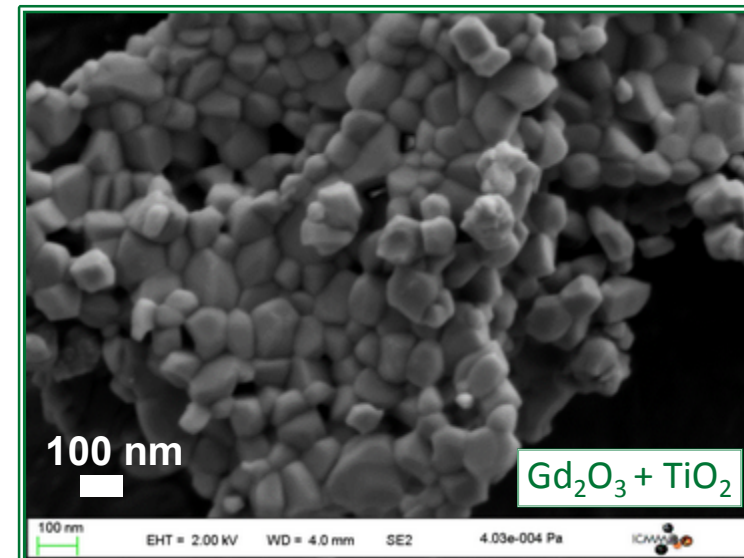
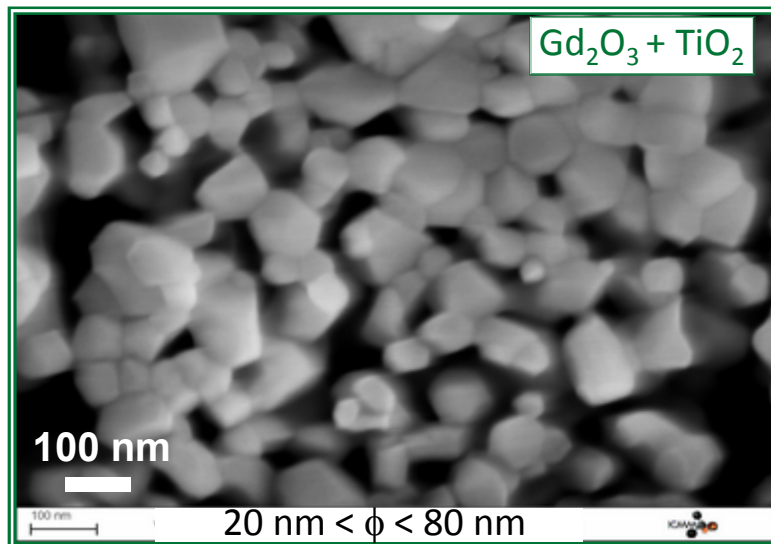
2^{ème} Frittage réactif

1400°C, 72h

Ball milling + CIP 250 MPa

3^{ème} Frittage conventionnel

1450°C, 192h



$d=99\%$ $\phi_{\text{grain}} \approx 6\mu\text{m}$

Elaboration : frittage conventionnel

Poudres $A_2O_3 + BO_2$

Ball milling + CIP 250 MPa

1^{er} Frittage réactif

1200°C, 12h

Ball milling + CIP 250 MPa

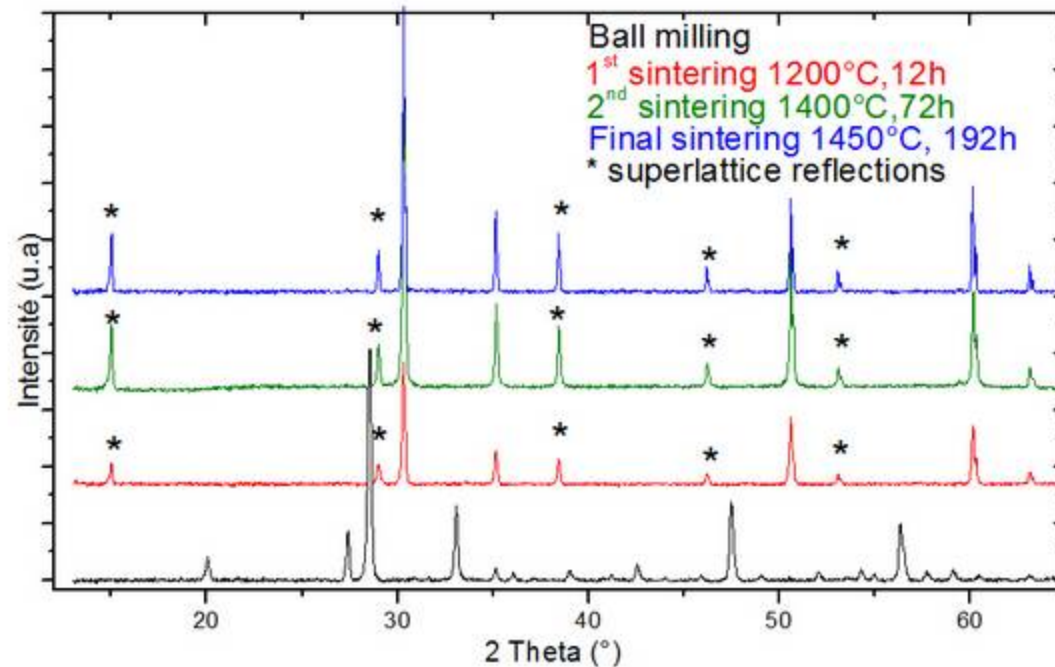
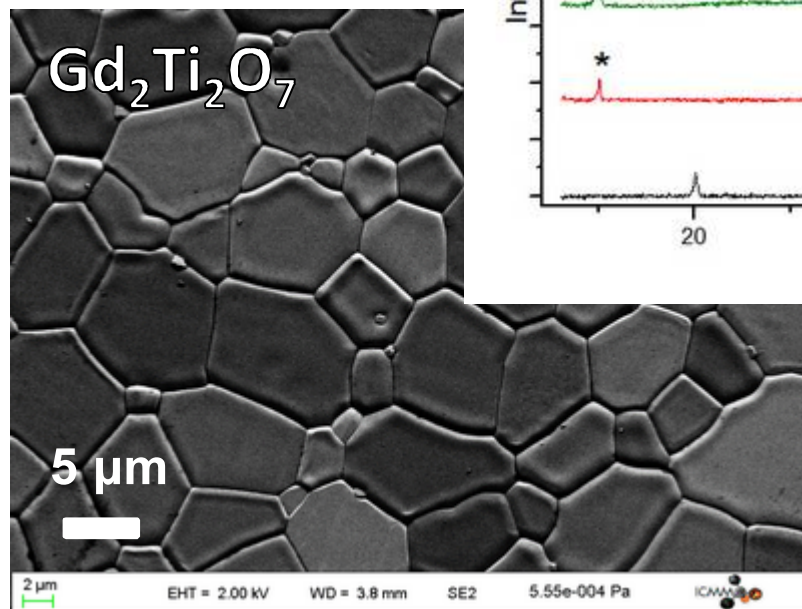
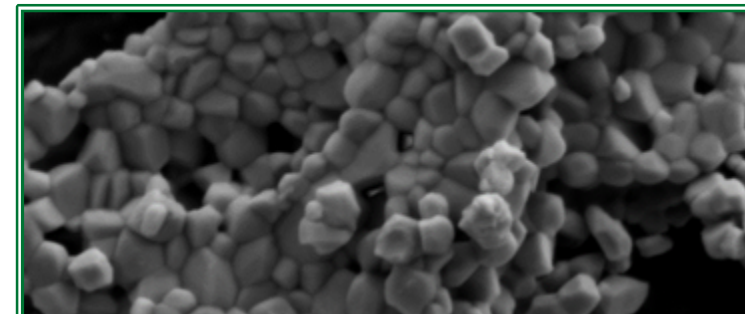
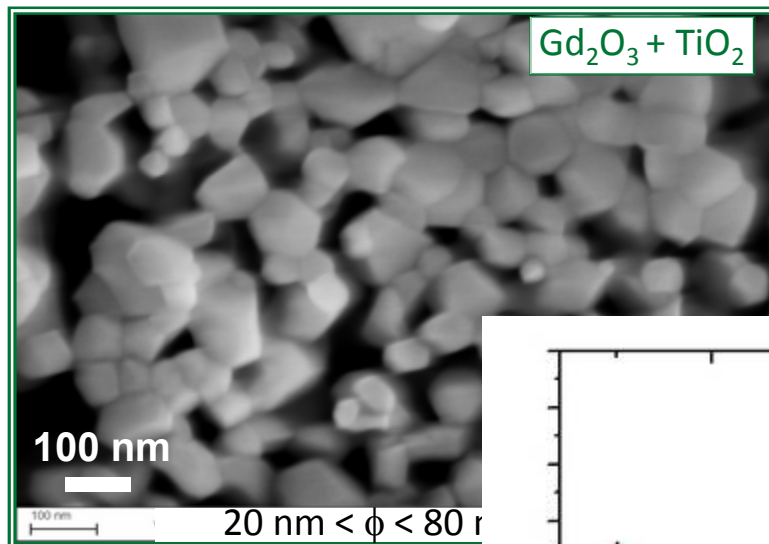
2^{ème} Frittage réactif

1400°C, 72h

Ball milling + CIP 250 MPa

3^{ème} Frittage conventionnel

1450°C, 192h



$d=99\%$ $\phi_{\text{grain}} \approx 6\mu\text{m}$

Elaboration : frittage conventionnel

Poudres $A_2O_3 + BO_2$

Ball milling + CIP 250 MPa

1^{er} Frittage réactif

1200°C, 12h

Ball milling + CIP 250 MPa

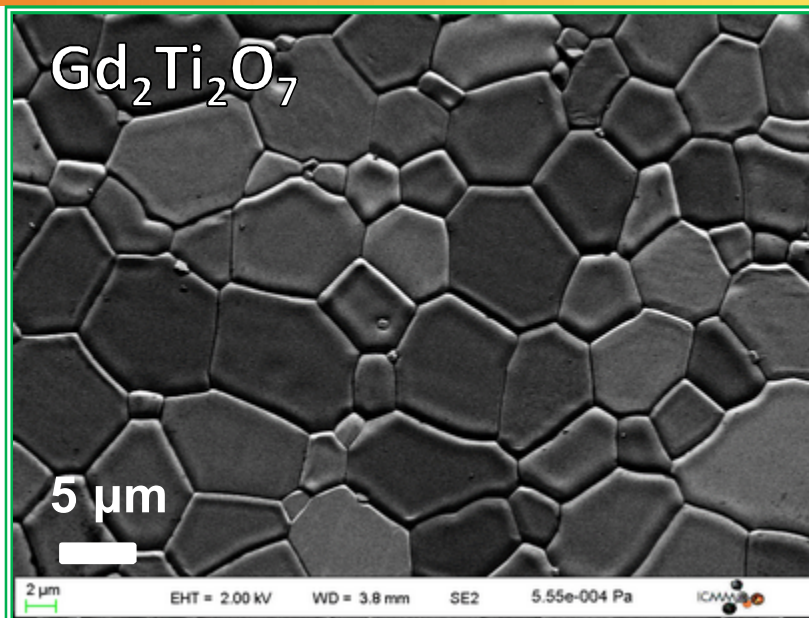
2^{ème} Frittage réactif

1400°C, 72h

Ball milling + CIP 250 MPa

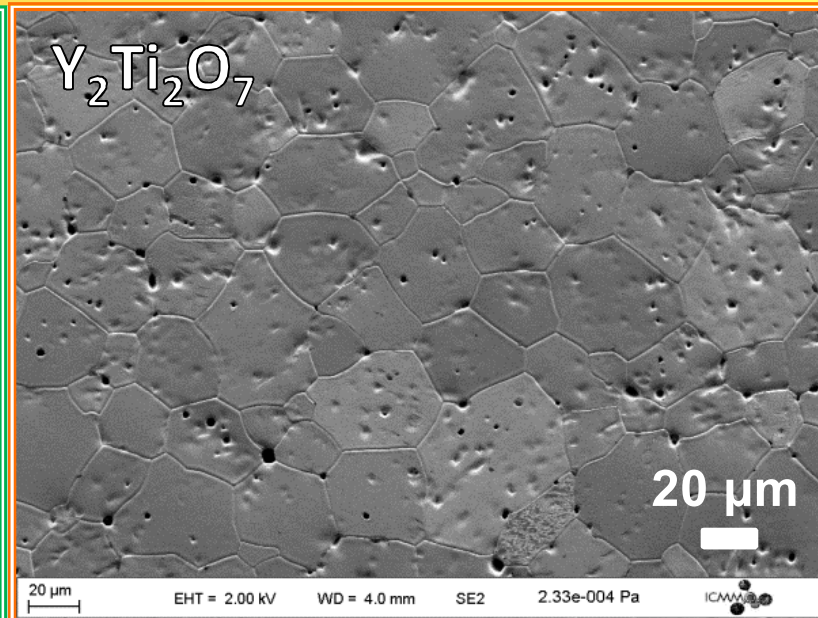
3^{ème} Frittage conventionne

1450°C, 192h



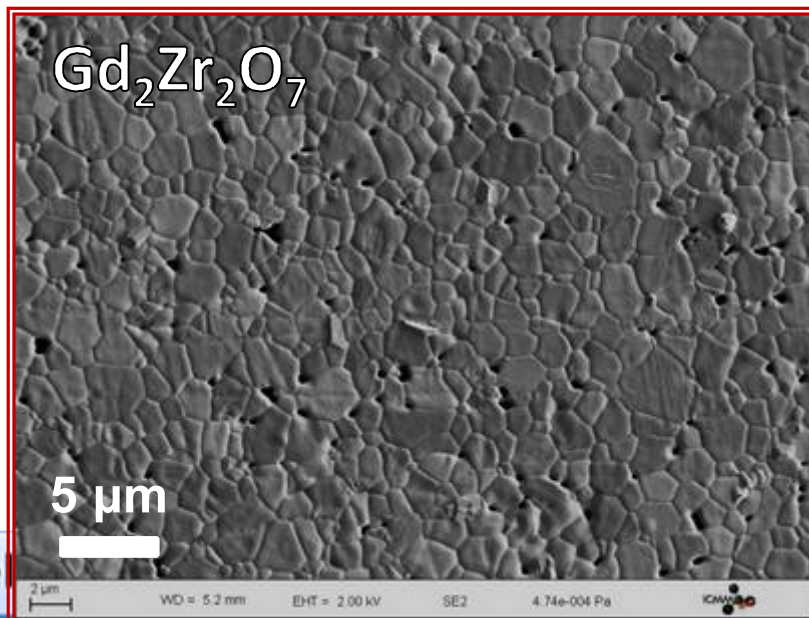
$\phi \approx 6 \mu m$

$d \approx 99\%$



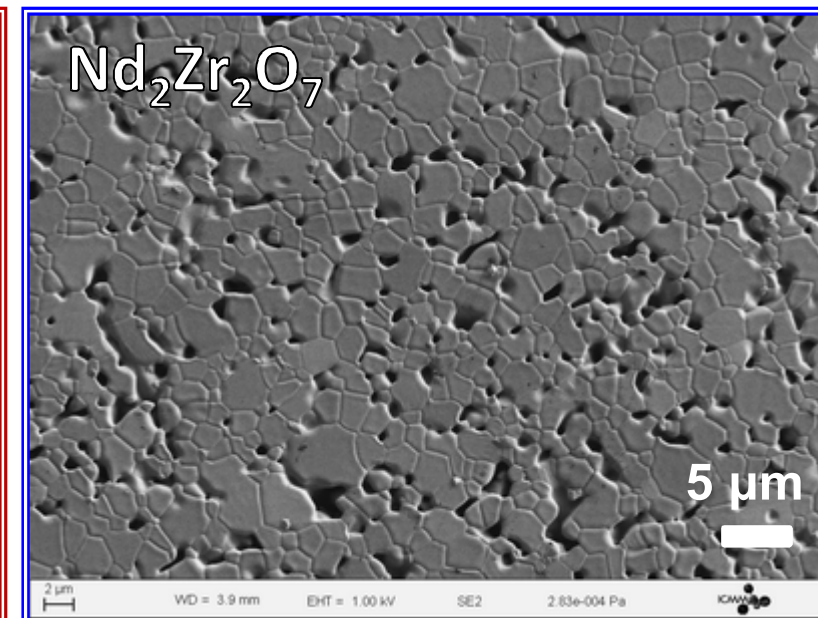
$\phi \approx 40 \mu m$

$d \approx 97\%$



$\phi \approx 2,5 \mu m$

$d \approx 96\%$



$\phi \approx 1,5 \mu m$

$d \approx 92\%$

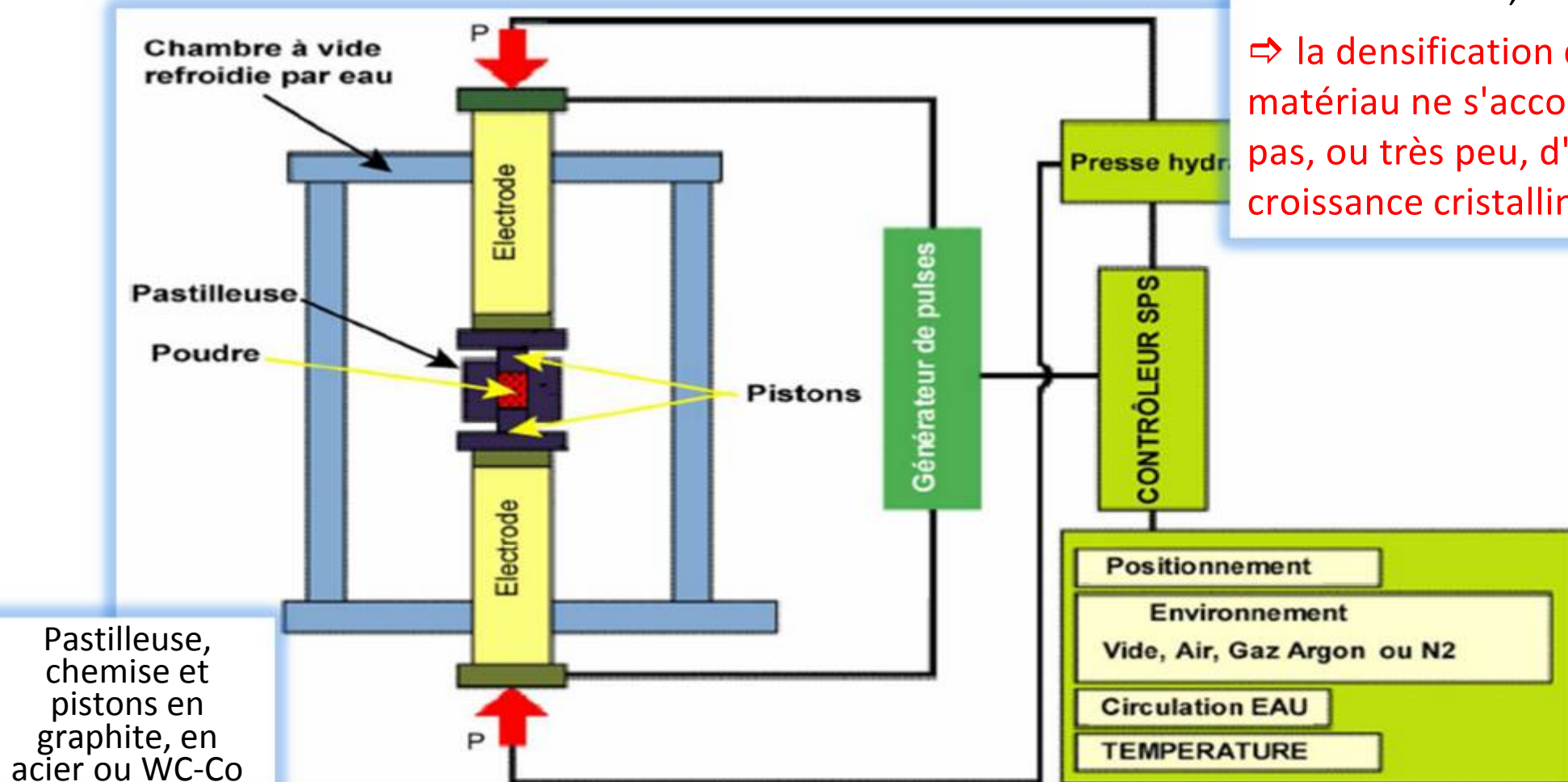
Elaboration par frittage SPS (Spark Plasma Sintering)

Principe du frittage flash (ou SPS)

Par l'application simultanée d'une charge et d'un courant continu de grande intensité, la technique permet le frittage complet de poudres en seulement quelques minutes

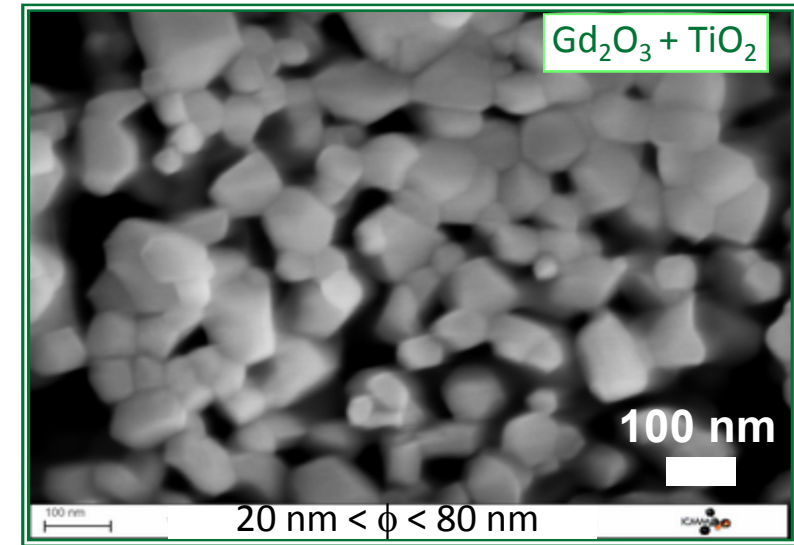
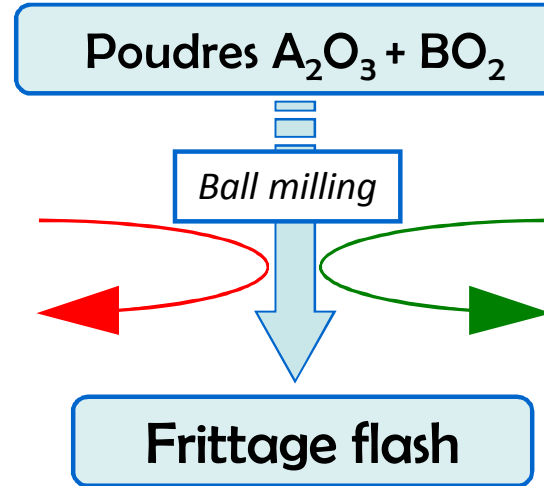
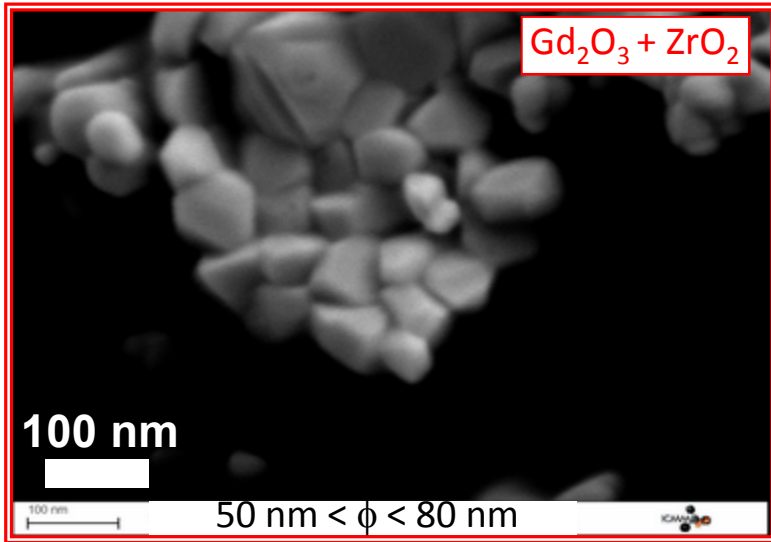
Performances possibles :

- $T \nearrow 2000^{\circ}\text{C}$ en qq min
 - $1 < \text{Pression} < 200 \text{ MPa}$
 - sous vide II^{aire}, Ar ou N₂
- ⇒ la densification du matériau ne s'accompagne pas, ou très peu, d'une croissance cristalline

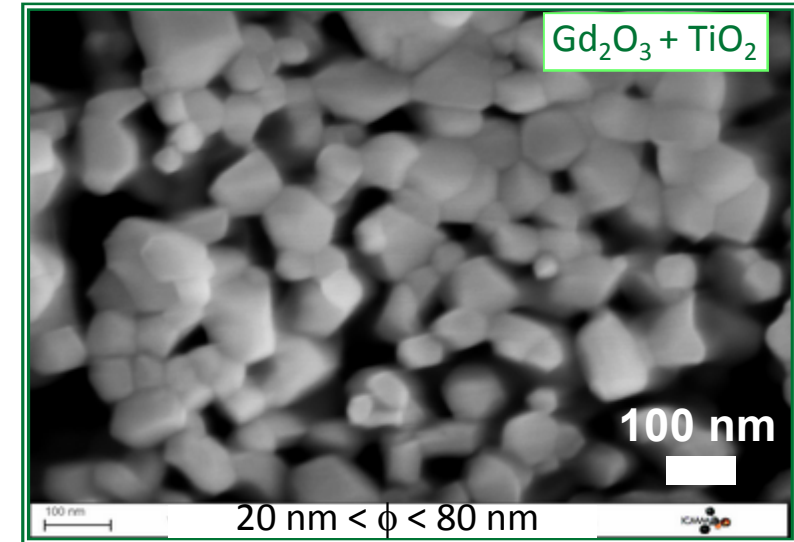
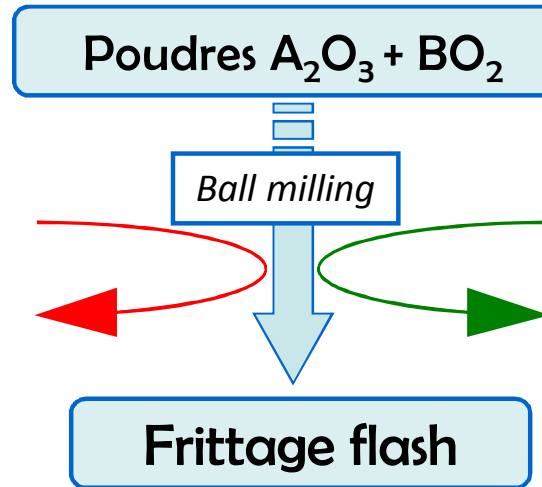
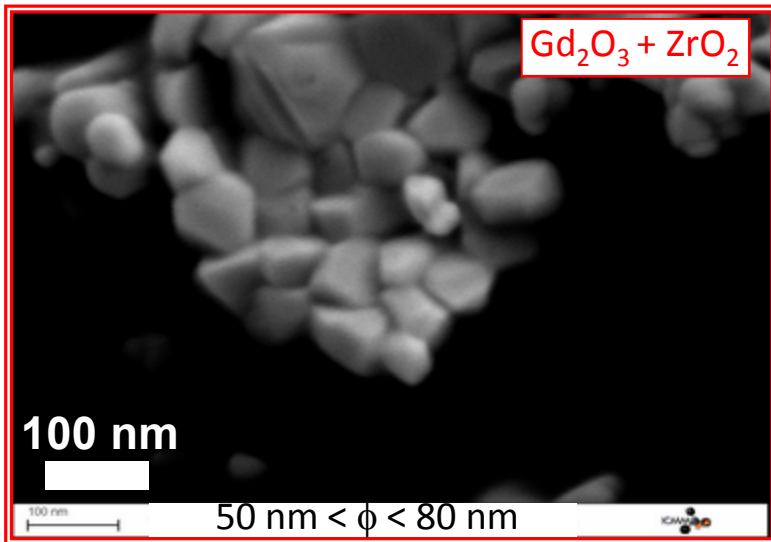


- Plateforme IdF SPS : ICMPE-CNRS Thiais

Elaboration par frittage SPS



Elaboration par frittage SPS

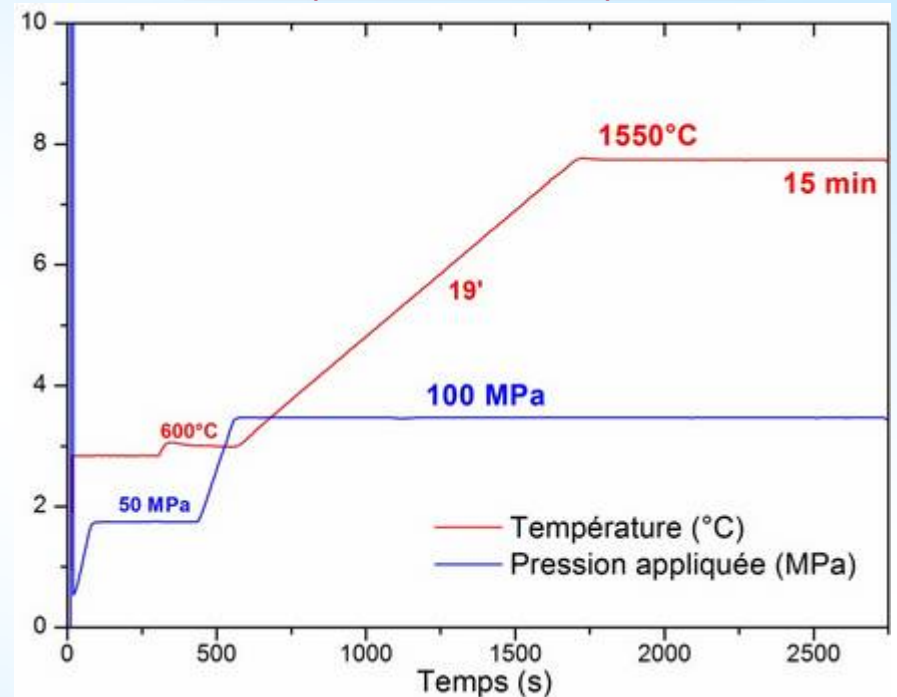


CONDITIONS EXPERIMENTALES

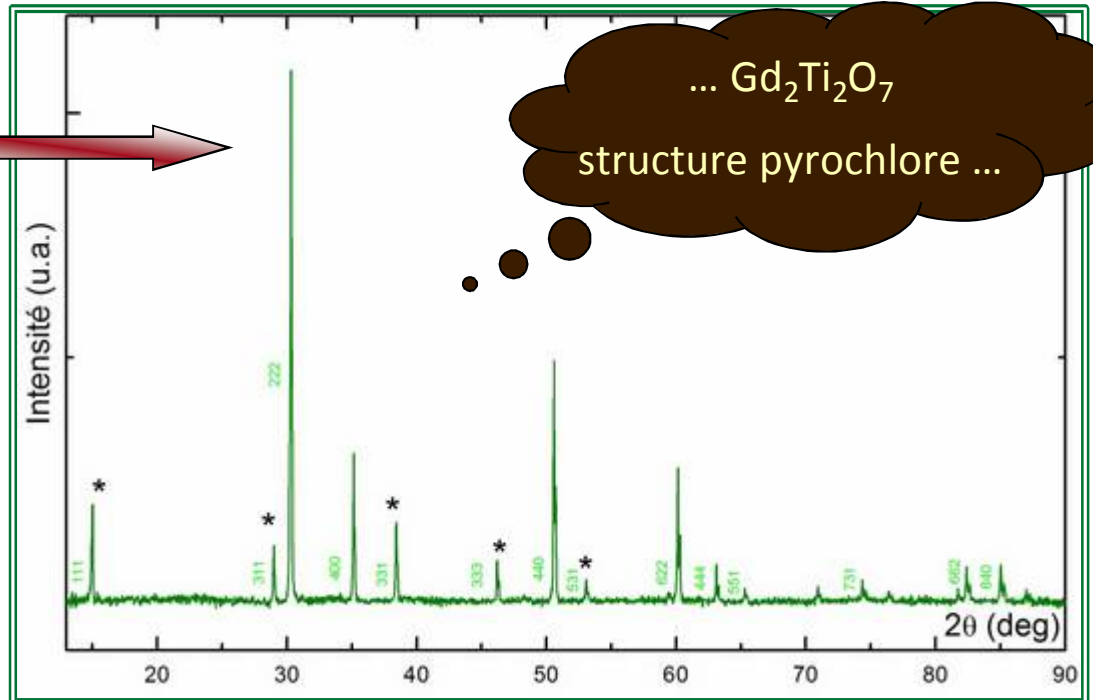
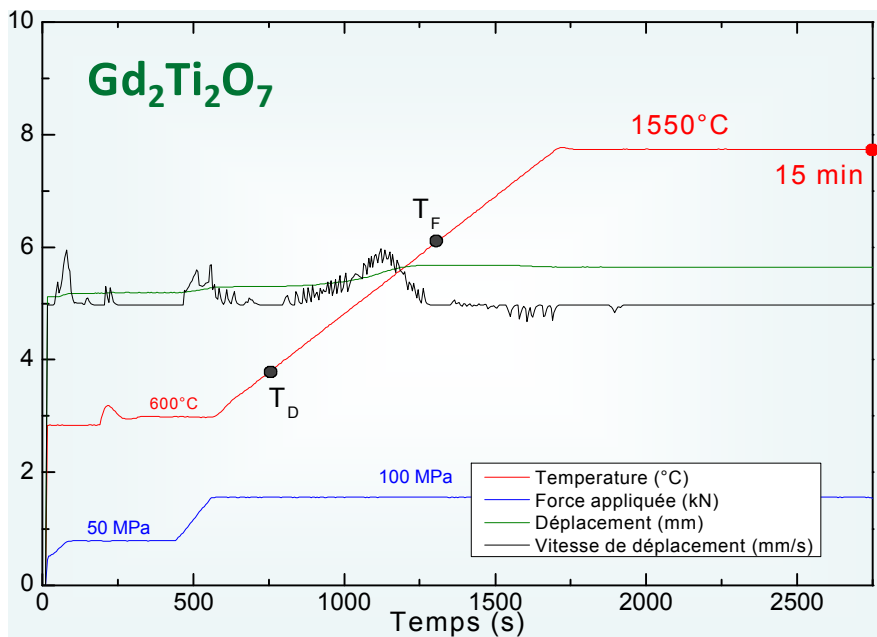
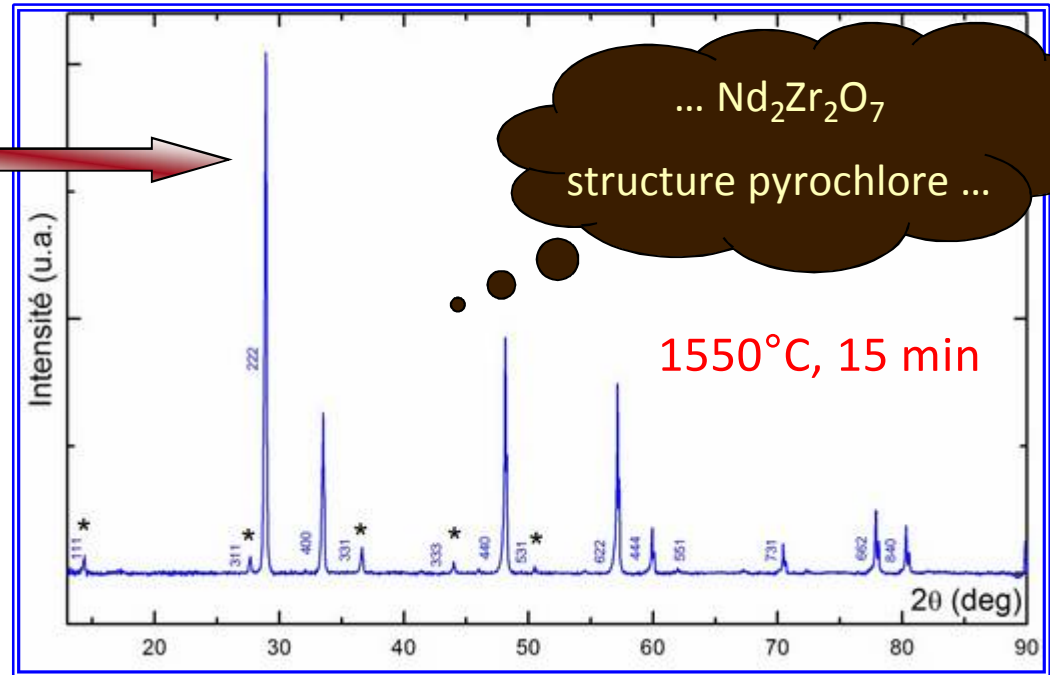
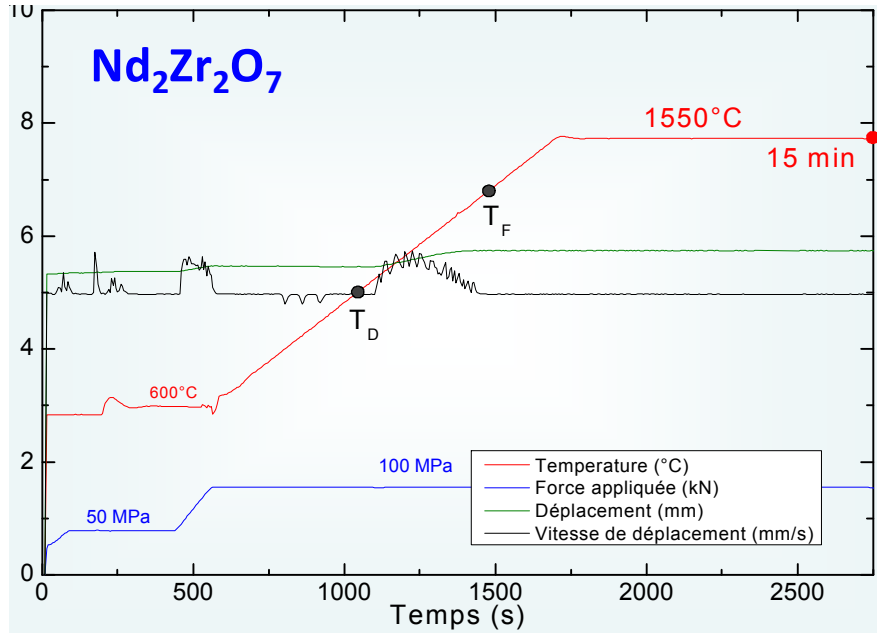
moule : graphite $\phi = 10\text{ mm}$
 enchemisement : feuille de papyex
 atmosphère : sous vide
 mesure de T : pyrométrie IR
 pression : 100 MPa (= 18 kN)
 $m_{\text{poudre}} = 1,3\text{ g}$ ($d \approx 6-7$)



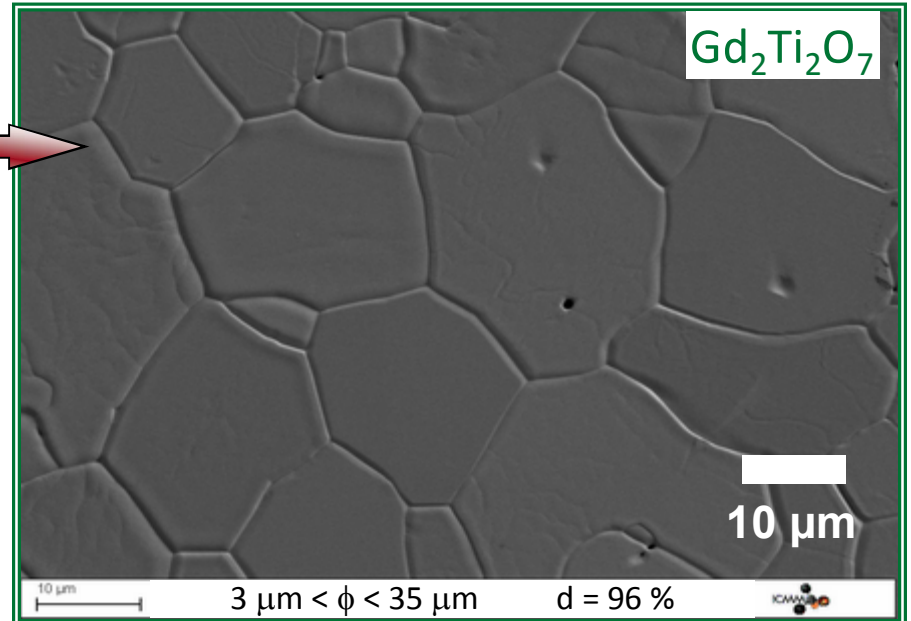
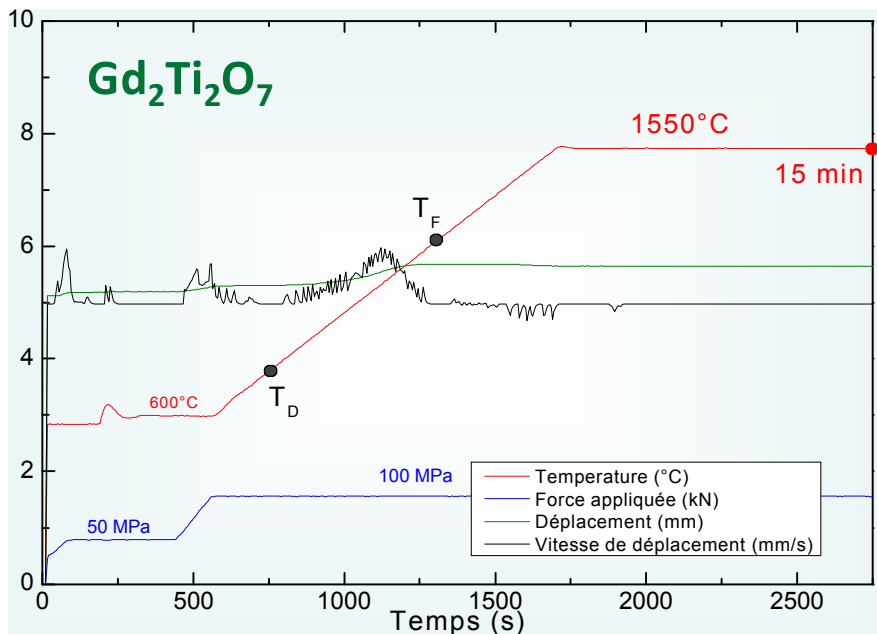
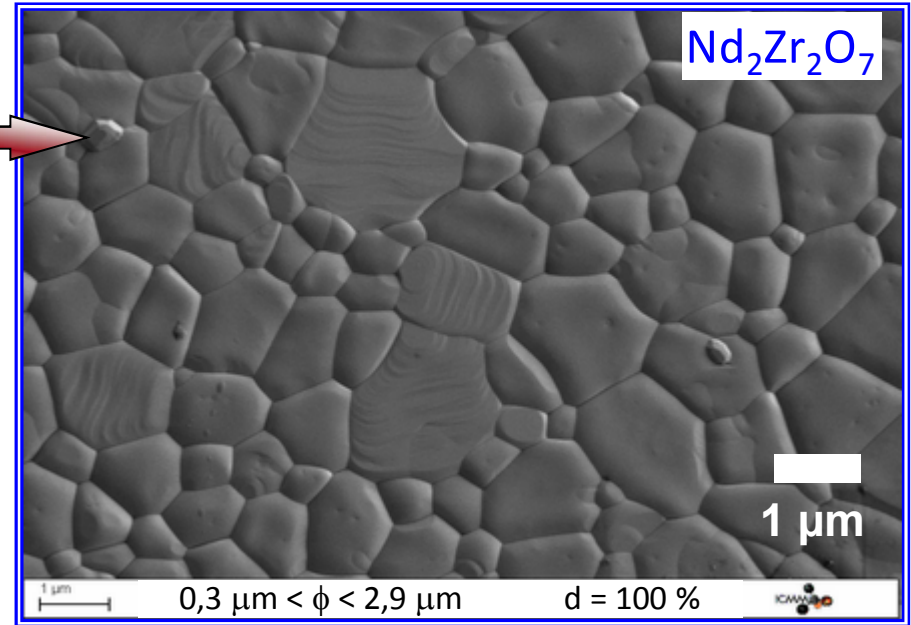
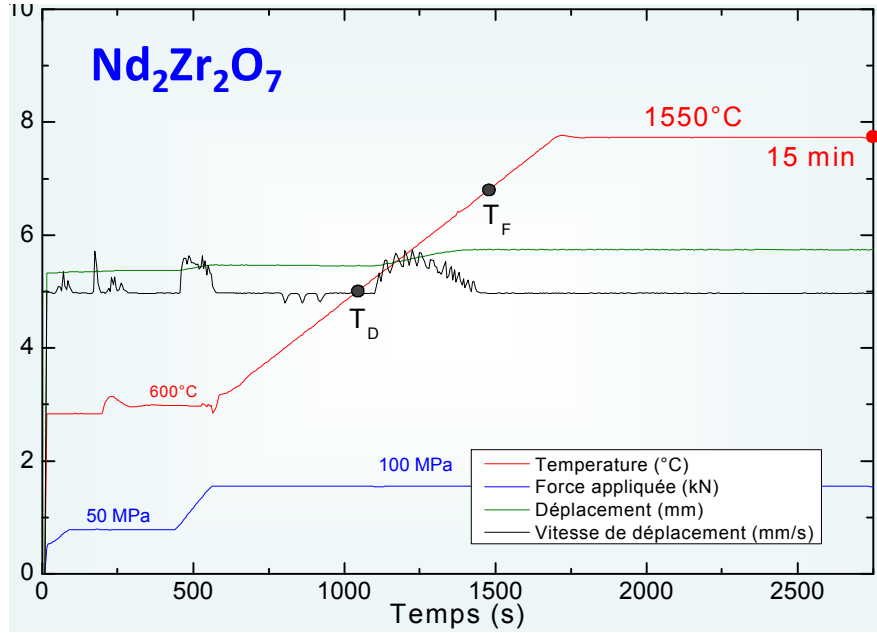
Profils pression et température



Elaboration par frittage SPS : obtention de la phase pyrochlore



Elaboration par frittage SPS : densification



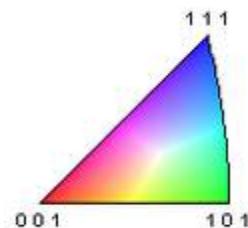
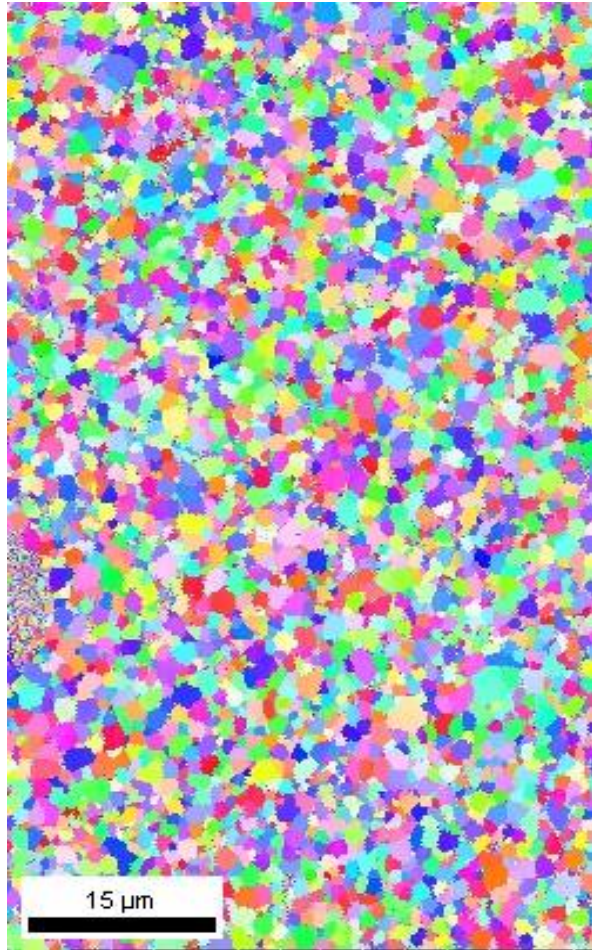
→ **Matériaux denses!**

CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE

Observations MEB \Rightarrow polissage + attaque thermique ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) \Rightarrow grossissement des grains? \Rightarrow EBSD
 \Rightarrow MEB-FEG - Zeiss - Supra VP 55 / $E=25\text{ kV}$ / $P_{\text{N}_2}=20\text{ Pa}$

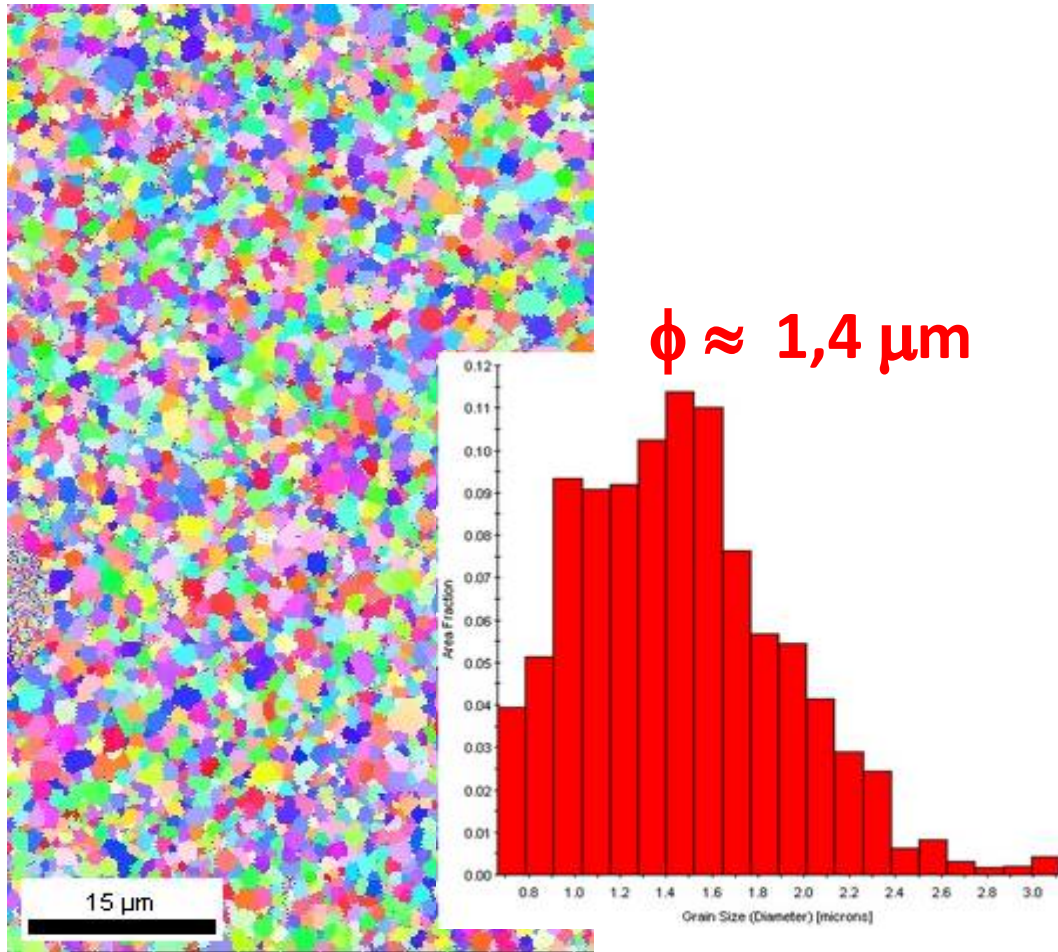
CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE

Observations MEB \Rightarrow polissage + attaque thermique ($T > 1000^\circ\text{C}$) \Rightarrow grossissement des grains? \Rightarrow EBSD
 \Rightarrow MEB-FEG - Zeiss - Supra VP 55 / $E=25\text{ kV}$ / $P_{\text{N}_2}=20\text{ Pa}$

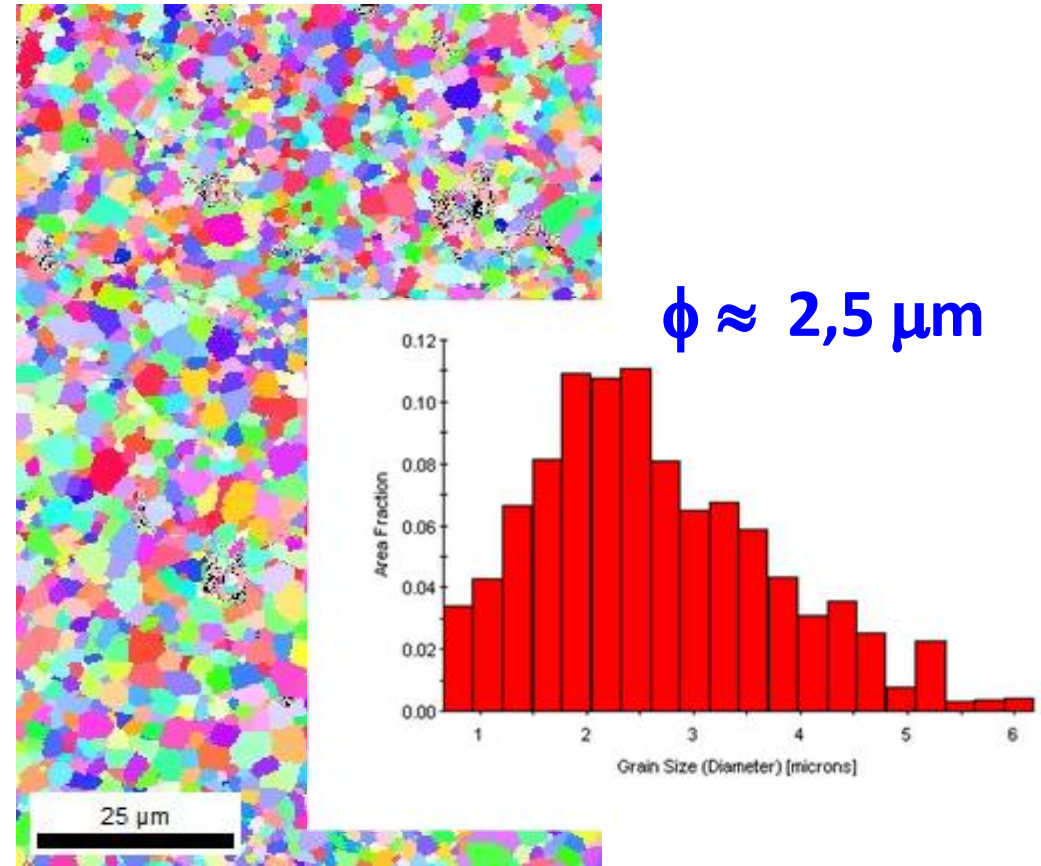


CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE

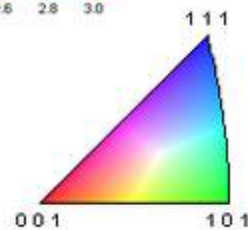
Observations MEB \Rightarrow polissage + attaque thermique ($T > 1000^\circ\text{C}$) \Rightarrow grossissement des grains? \Rightarrow EBSD
 \Rightarrow MEB-FEG - Zeiss - Supra VP 55 / $E=25\text{ kV}$ / $P_{\text{N}_2}=20\text{ Pa}$



$\phi \approx 1,4\ \mu\text{m}$

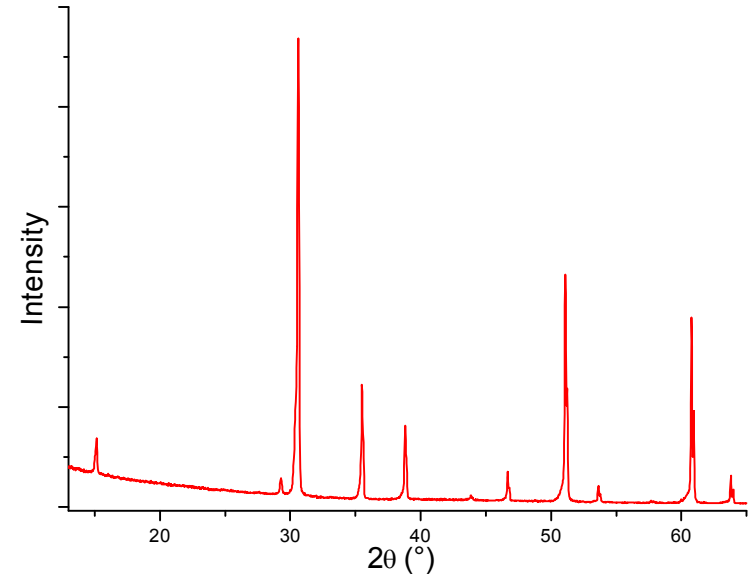
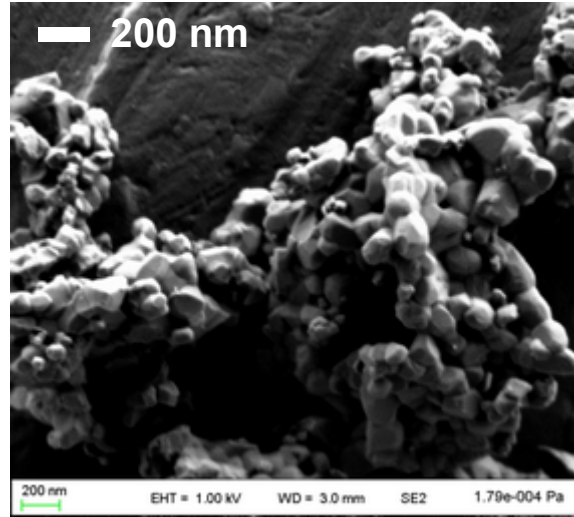
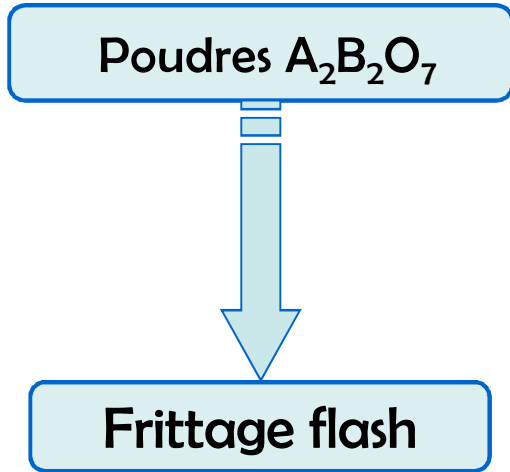


$\phi \approx 2,5\ \mu\text{m}$



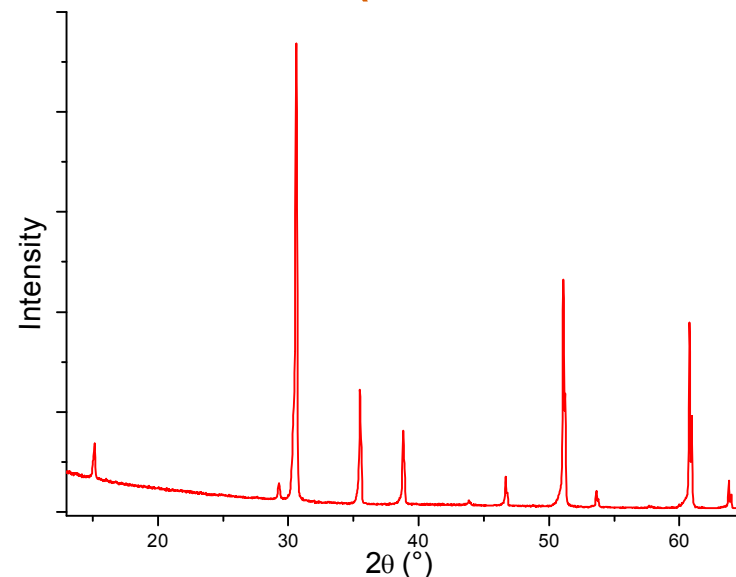
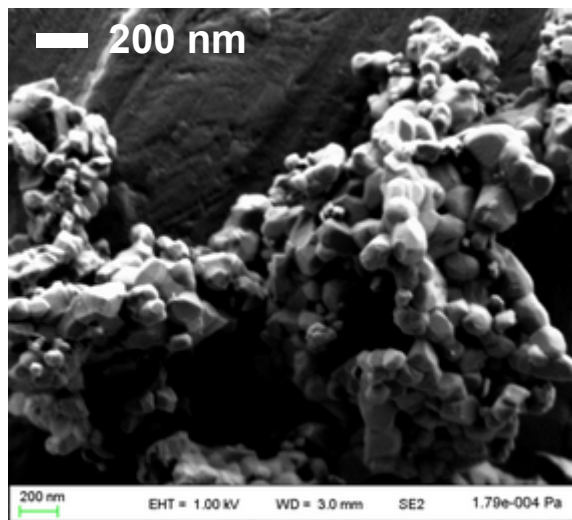
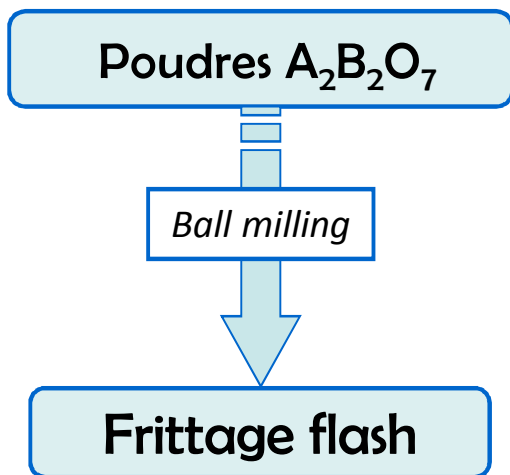
Elaboration par frittage SPS : maîtrise de la taille des grains

Elaboration de la poudre de $Y_2Ti_2O_7$ par chimie douce (méthode Péchini)

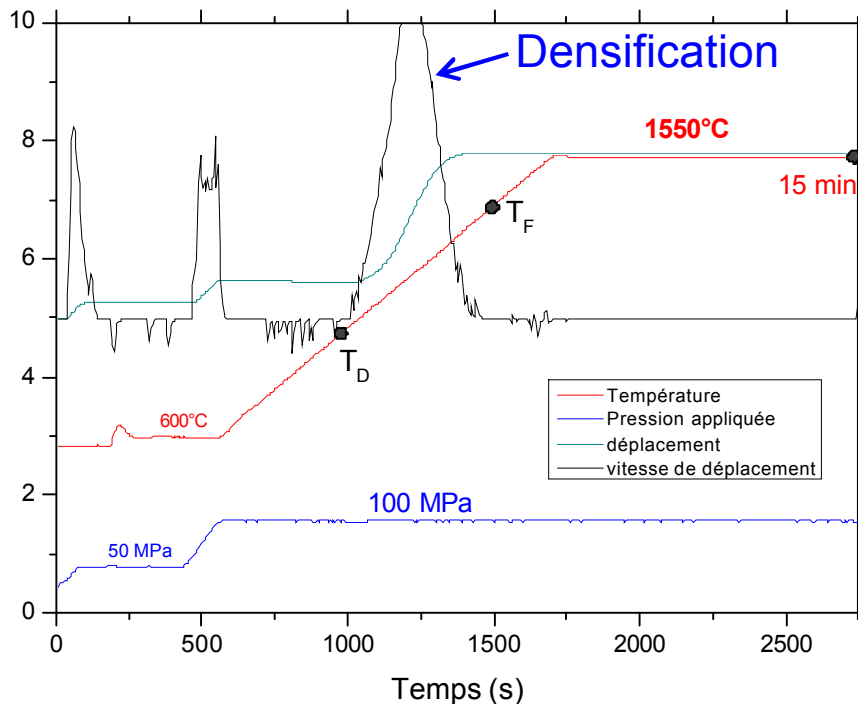


Elaboration par frittage SPS : maîtrise de la taille des grains

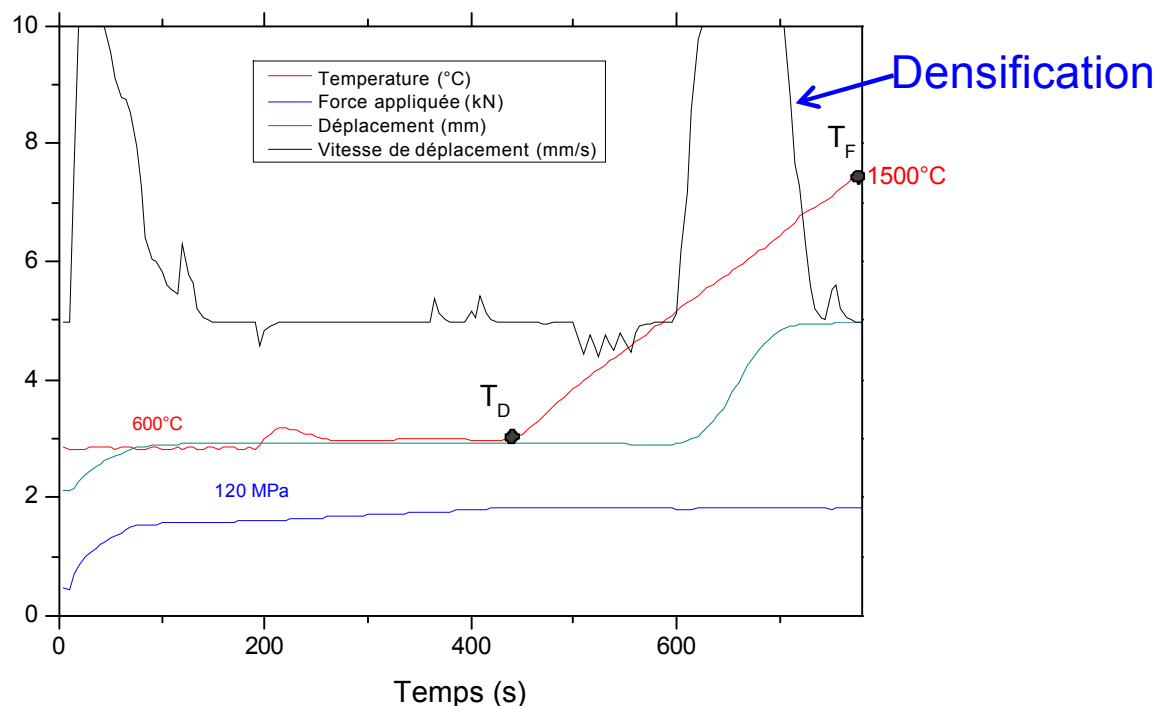
Elaboration de la poudre de $Y_2Ti_2O_7$ par chimie douce (méthode Pécchini)



Frittage SPS 1550°C, 15min



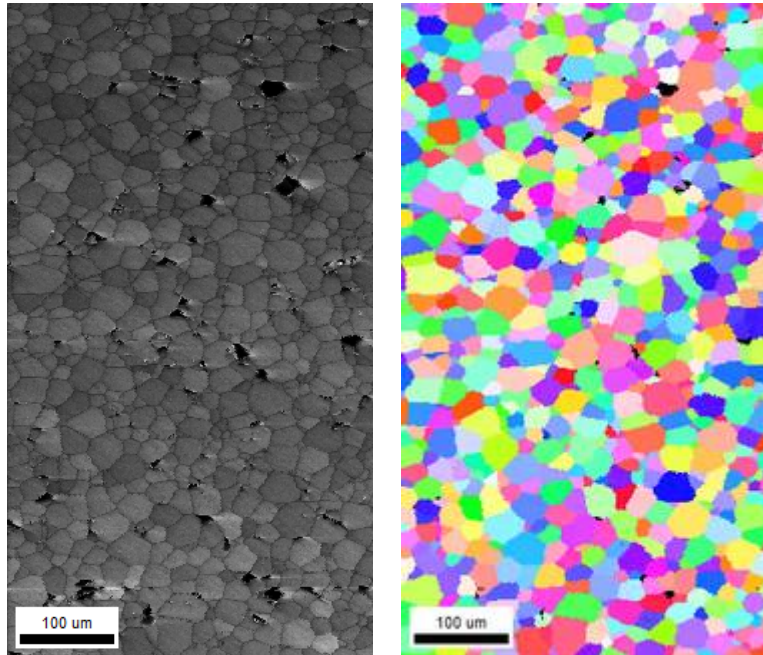
Arrêt dès la fin de la densification - T=1500°C



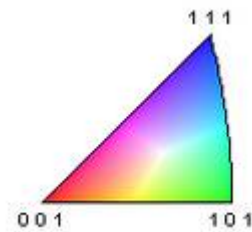
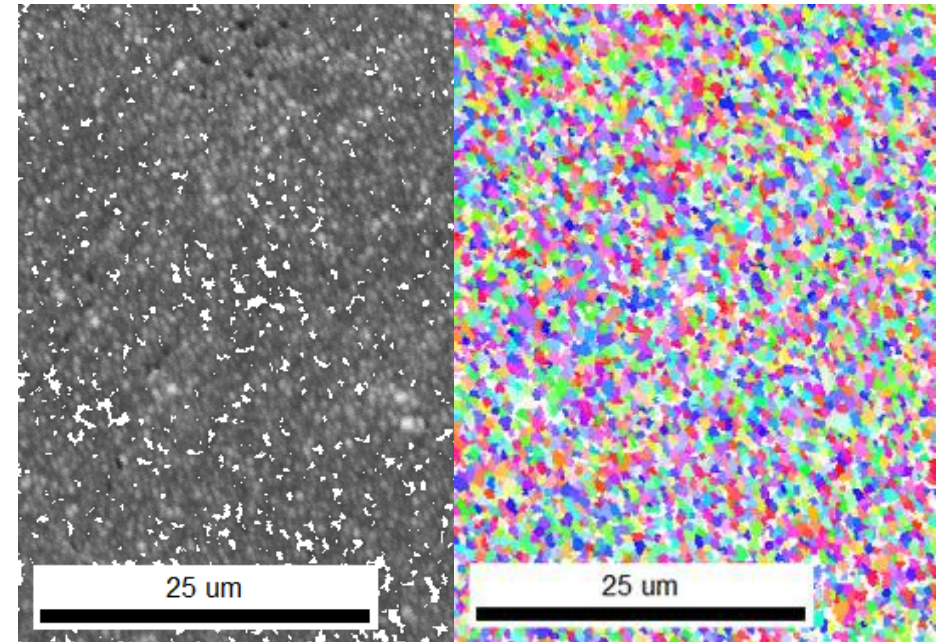
Elaboration par frittage SPS : maîtrise de la taille des grains



Frittage SPS 1550°C, 15min



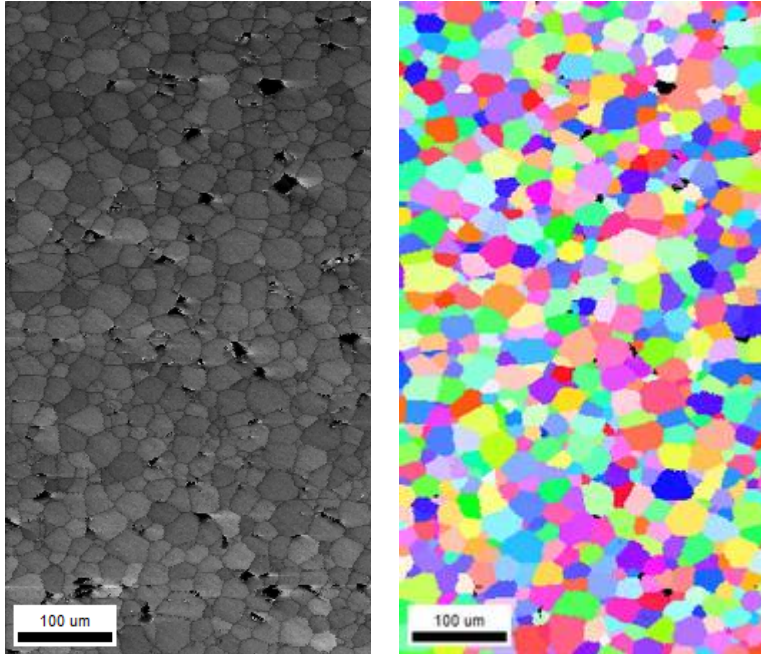
Frittage SPS 1500°C sans palier



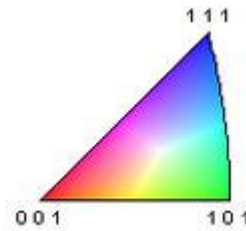
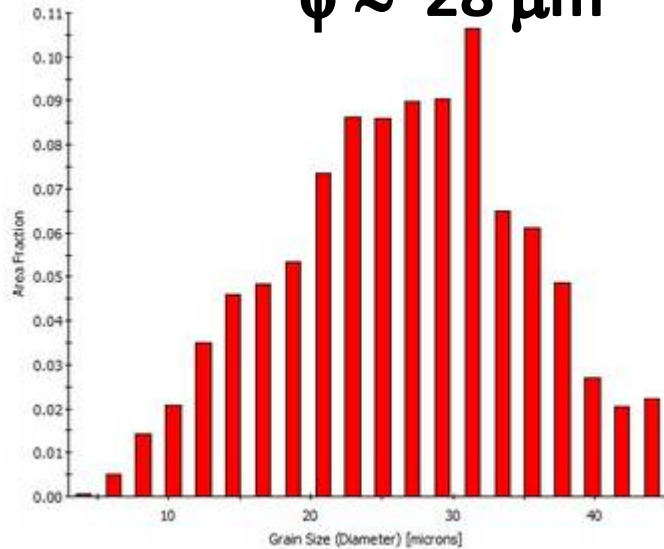
Elaboration par frittage SPS : maîtrise de la taille des grains



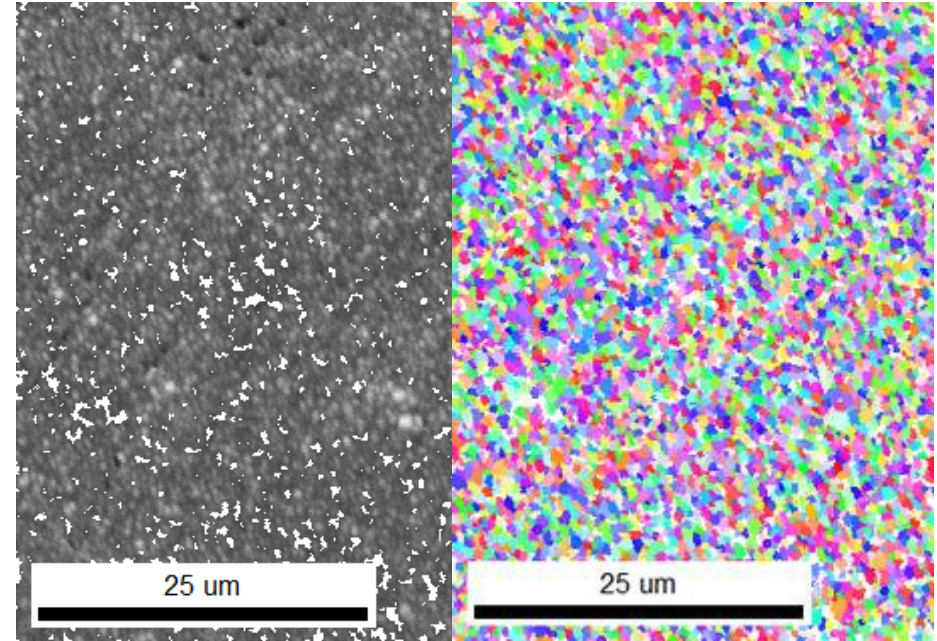
Frittage SPS 1550°C, 15min



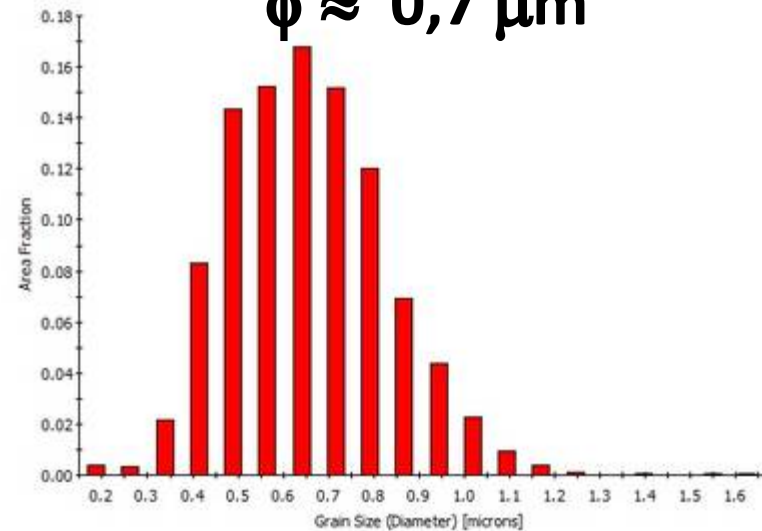
$\phi \approx 28 \mu\text{m}$



Frittage SPS 1500°C sans palier



$\phi \approx 0,7 \mu\text{m}$



Matériaux sous irradiation

SOURCES DE RAYONNEMENT DANS LES MATRICES POUR LA TRANSMUTATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES

- Neutrons rapides ou thermiques
- Fragments de fission (*ions lourds* ~ 100MeV)
- Désintégrations β des produits de fission
- Désintégrations α des actinides
- Rayonnements γ



SIMULATION EXPERIMENTALE PAR DES FAISCEAUX D'IONS

- Basse énergie → effets des collisions nucléaires (interactions élastiques)
- Haute énergie → effets des excitations électroniques (interactions inélastiques)

Matériaux sous irradiation

SOURCES DE RAYONNEMENT DANS LES MATRICES POUR LA TRANSMUTATION DES DÉCHETS NUCLÉAIRES

- Neutrons rapides ou thermiques
- Fragments de fission (*ions lourds ~ 100MeV*)
- Désintégrations β des produits de fission
- Désintégrations α des actinides
- Rayonnements γ



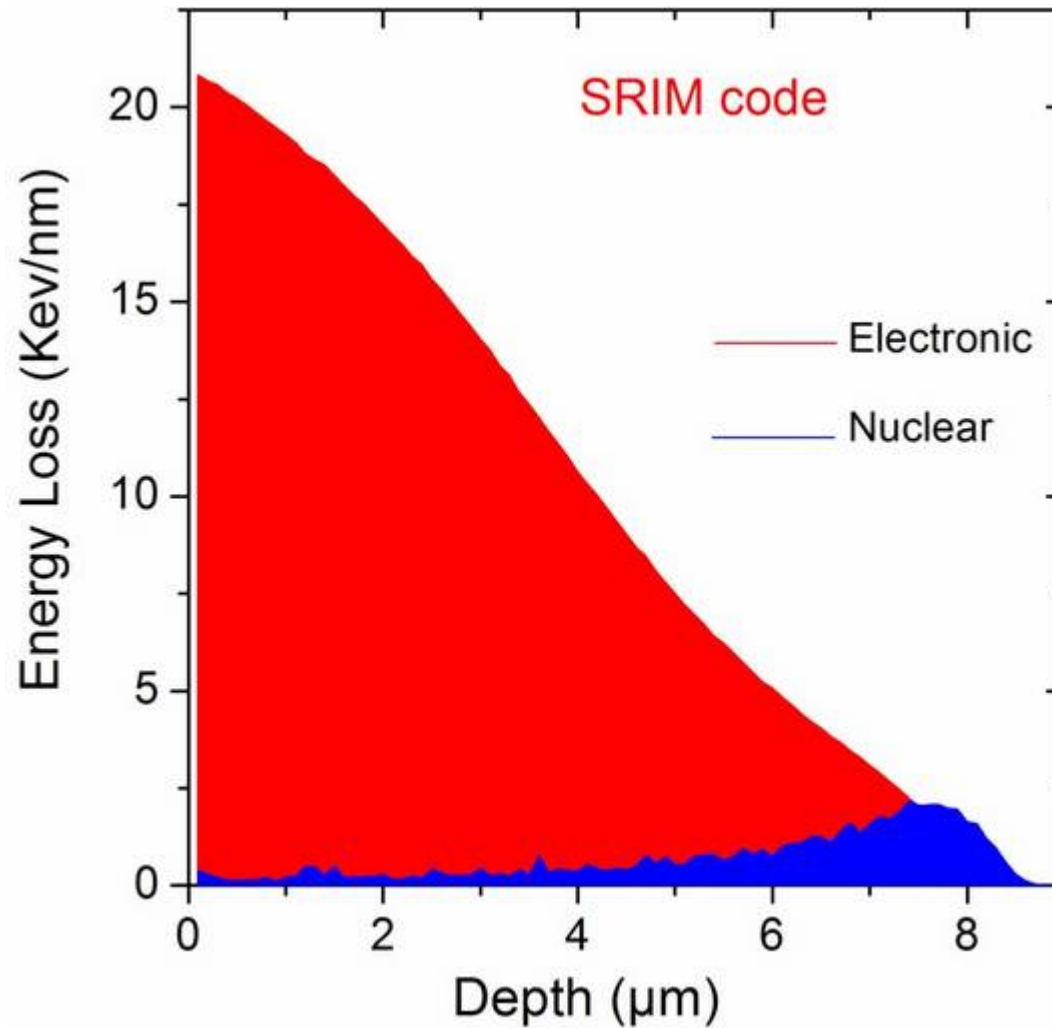
SIMULATION EXPERIMENTALE PAR DES FAISCEAUX D'IONS

- **Basse énergie** → effets des collisions nucléaires (interactions élastiques)
- **Haute énergie** → effets des excitations électroniques (interactions inélastiques)

Irradiations avec un faisceau d'ions lourds : cas du Xe de 93 MeV

irradiations au GANIL à Caen

Xe 93 MeV dans $Y_2Ti_2O_7$



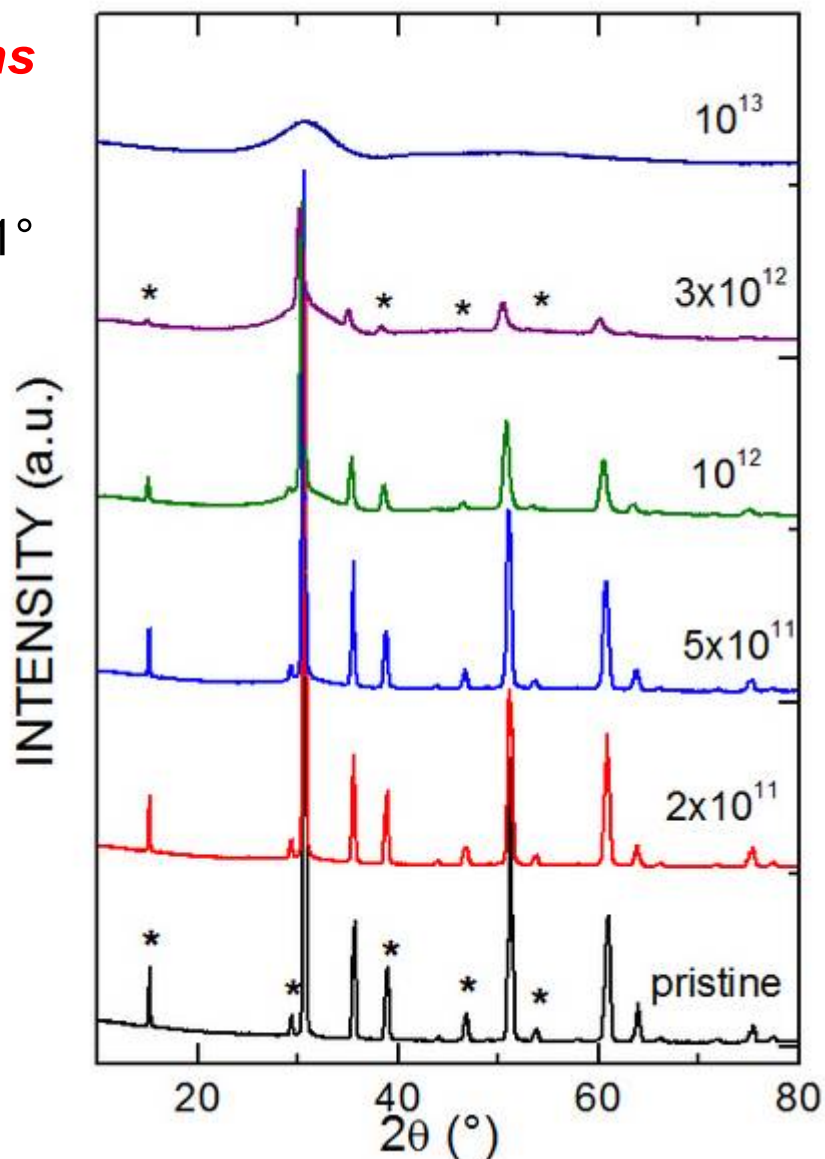
Ion	E (MeV)	Parcours (μm)	Sn (keV/nm)	Se (keV/nm)
Xe	93	8.0	0.1	20.8

MODIFICATIONS STRUCTURALES (DRX) : irradiations avec Xe 92-MeV



Ex-situ XRD patterns

Grazing incidence = 1°



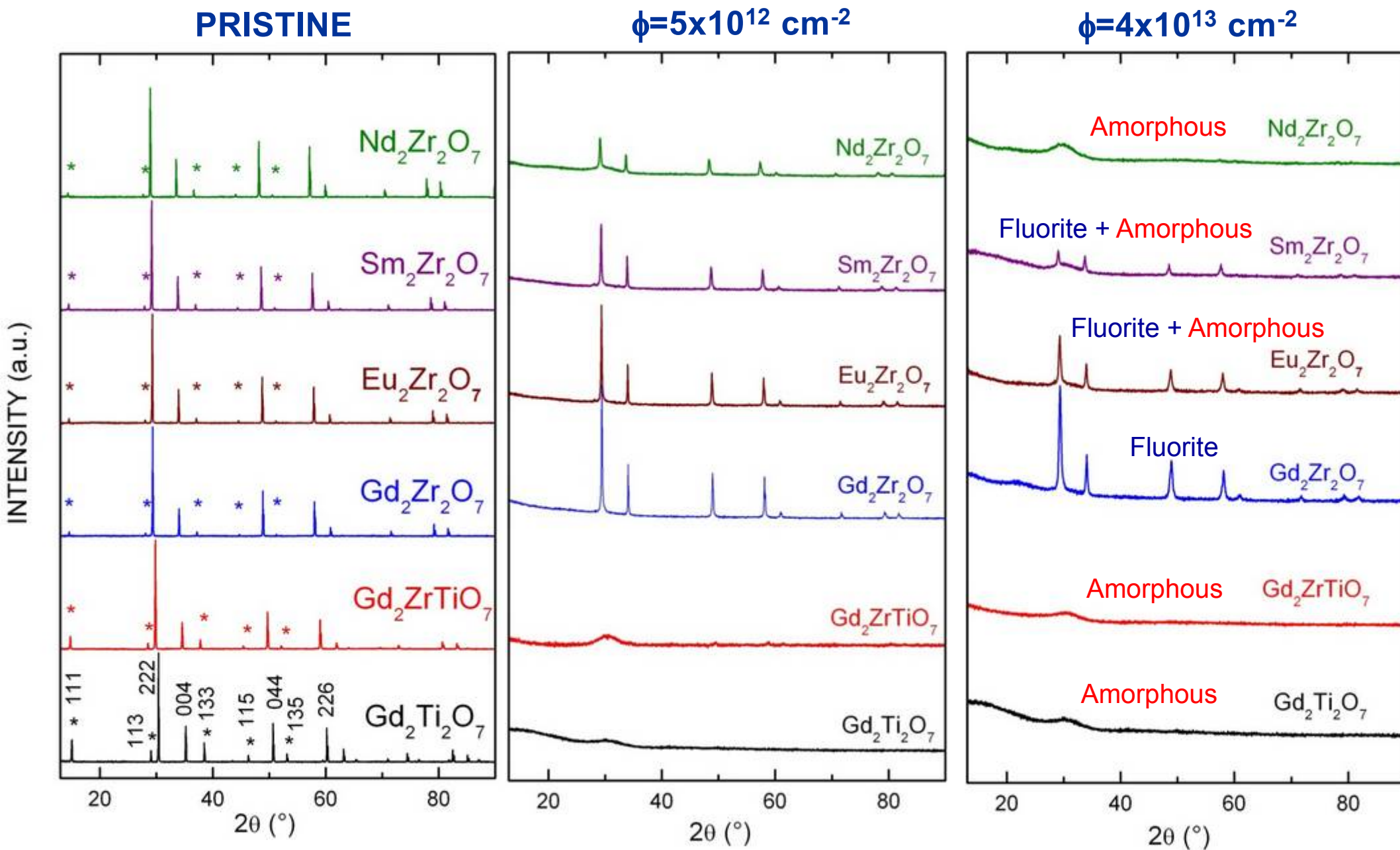
Amorphous

Fluence
(ions/cm⁻²)

Amorphization

Pyrochlore crystalline structure

MODIFICATIONS STRUCTURALES (DRX) : irradiations avec 120-MeV U



MODIFICATIONS STRUCTURALES (DRX *IN-SITU*) : 92-MeV Xe

Transformations de phase caractérisées *IN-SITU* par DRX pendant l'irradiation



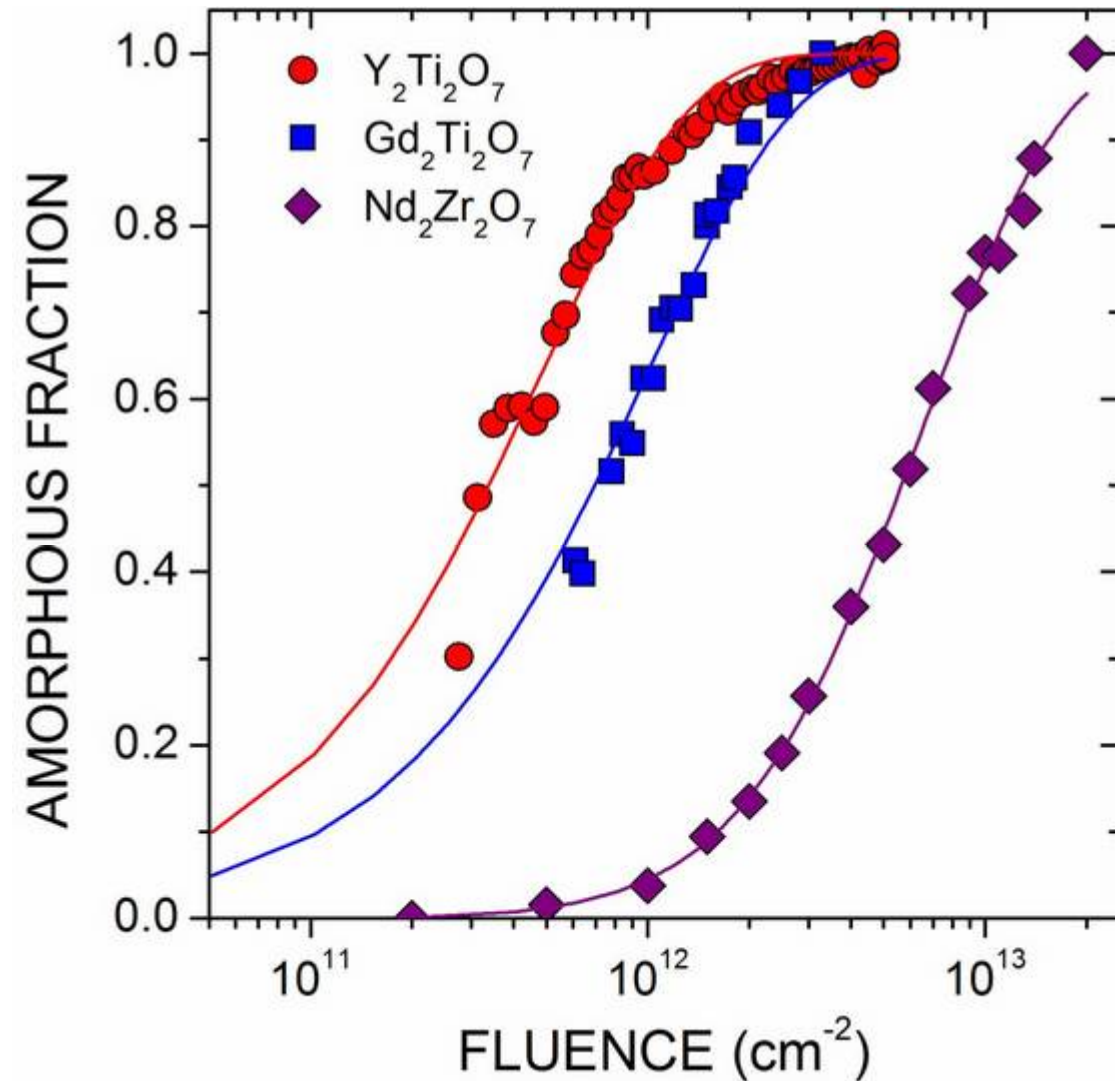
IRRSUD beamline at GANIL in Caen

MODIFICATIONS STRUCTURALES (DRX IN-SITU) : 92-MeV Xe

Transformations de phase caractérisées *IN-SITU* par DRX pendant l'irradiation



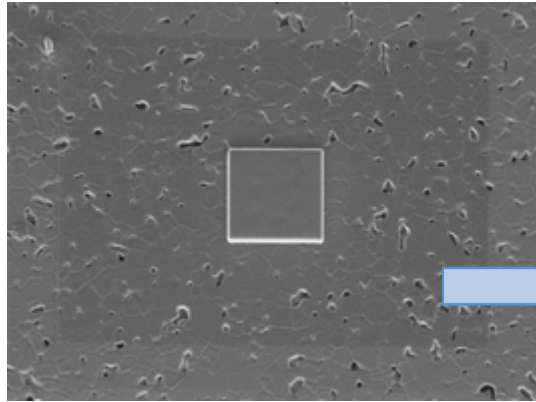
IRRSUD beamline at GANIL in Caen



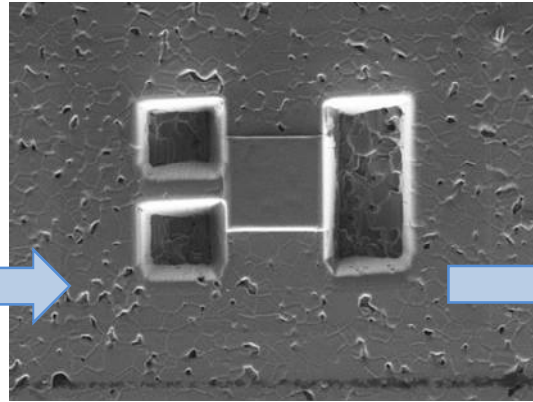
Cinétique d'amorphisation :
Y₂Ti₂O₇ > Gd₂Ti₂O₇ > Nd₂Zr₂O₇

Préparation lames minces MET par FIB

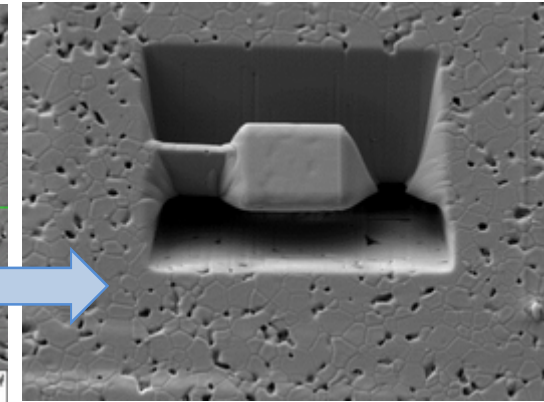
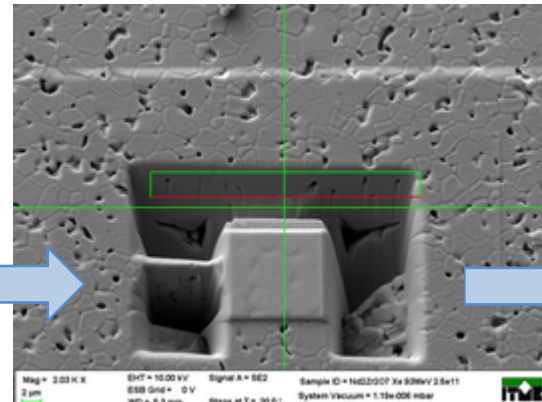
Préparation lames minces MET par FIB



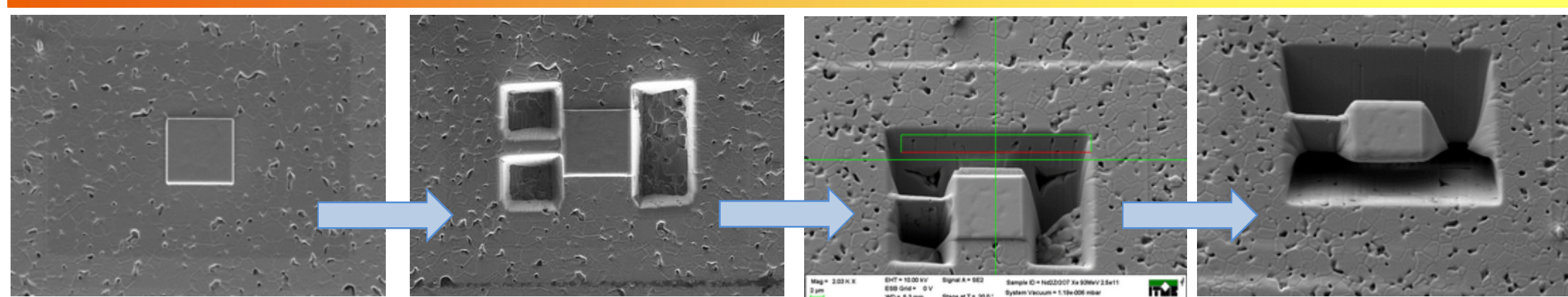
Dépôt film Pt



Usinage ionique (ions Ga)

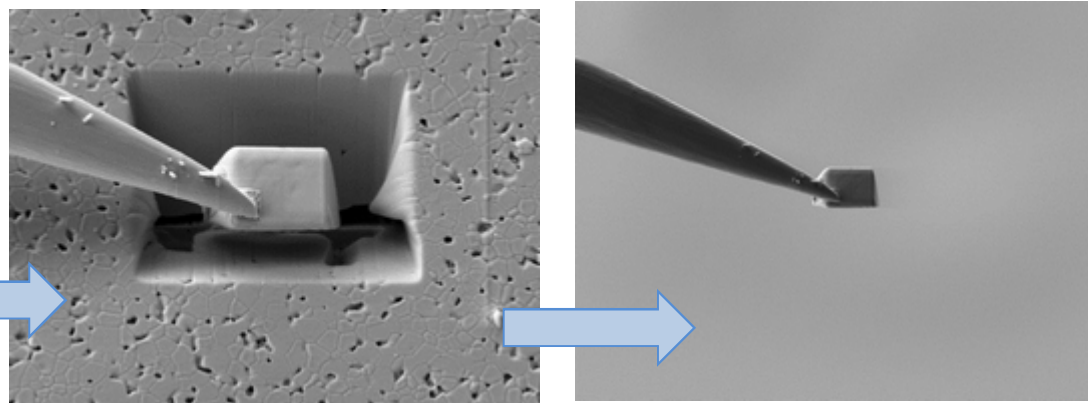


Préparation lames minces MET par FIB

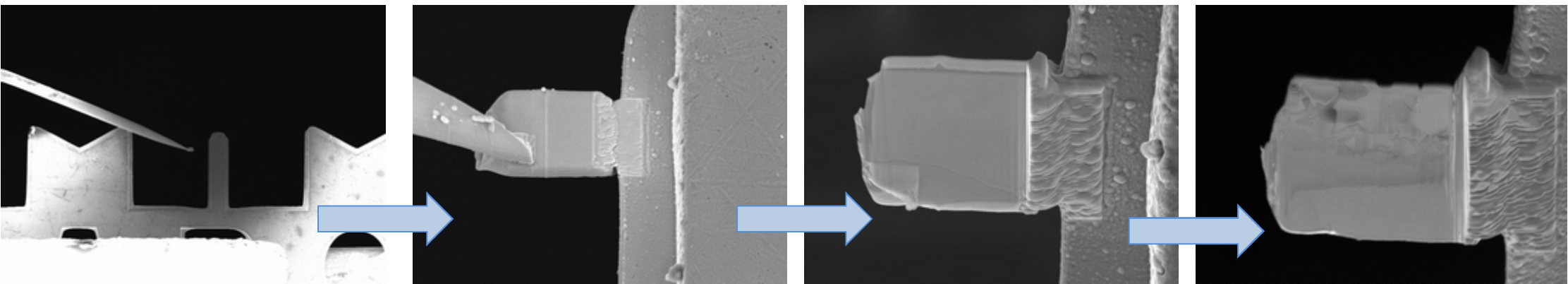


Dépôt film Pt

Usinage ionique (ions Ga)



Extraction de la lame mince à l'aide du micromanipulateur

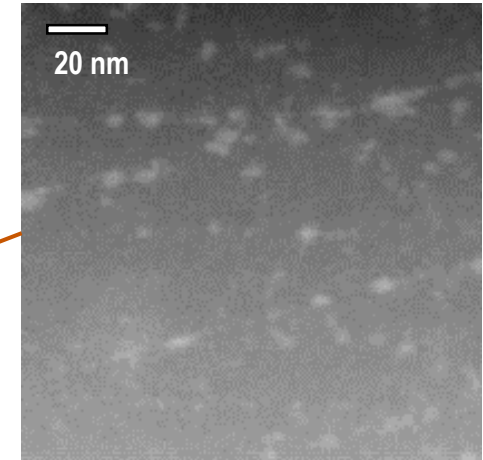
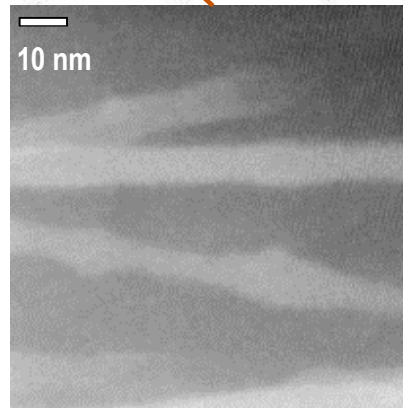
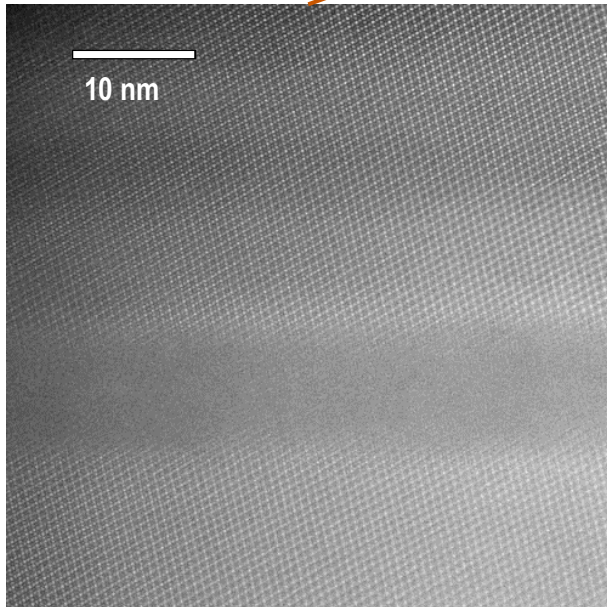
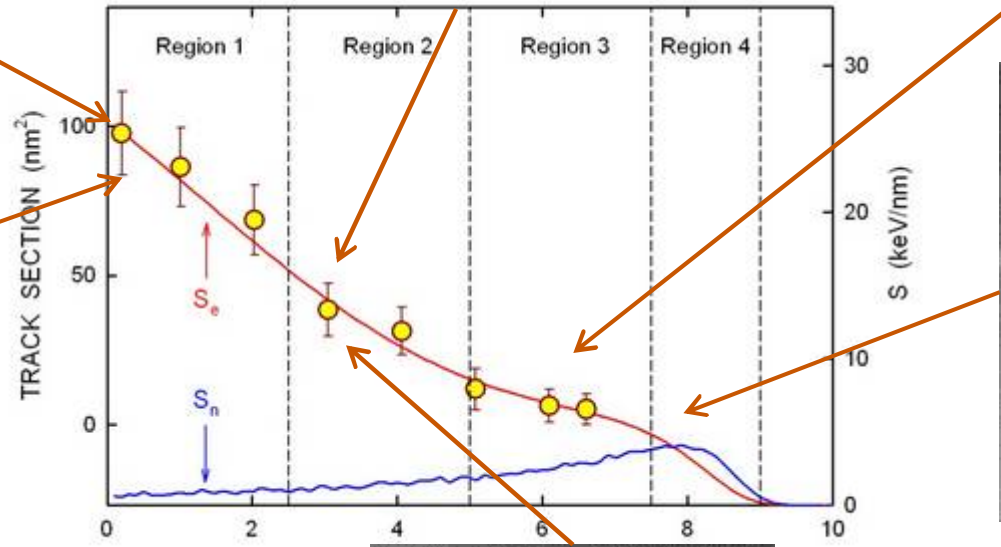
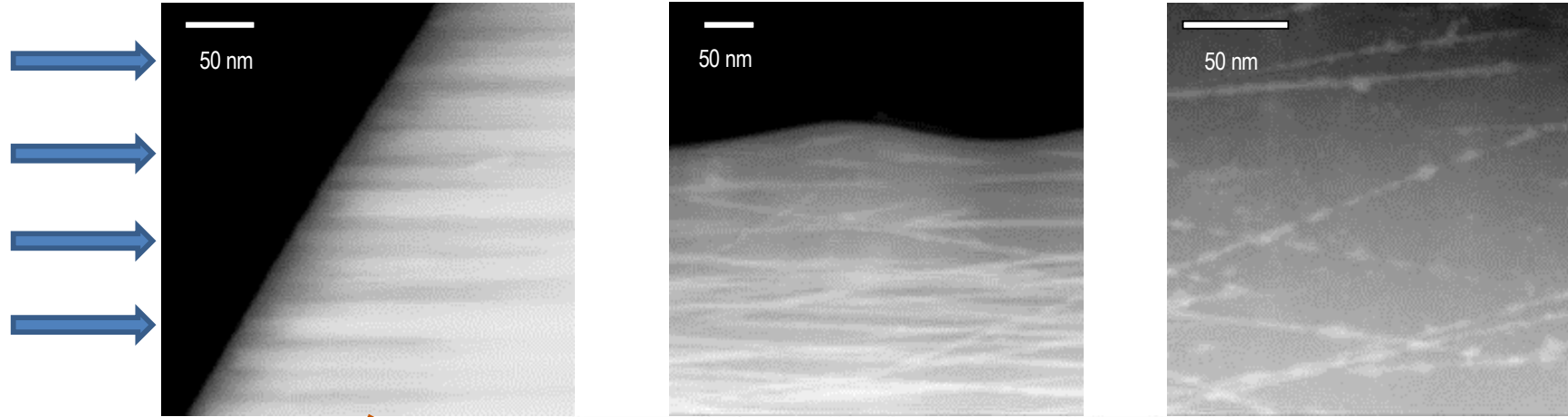


Soudure de la lame mince sur une grille MET

Amincissement ionique final

TRACES (TEM) : $Gd_2Ti_2O_7$ irradié avec 120-MeV U ($\phi=2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)

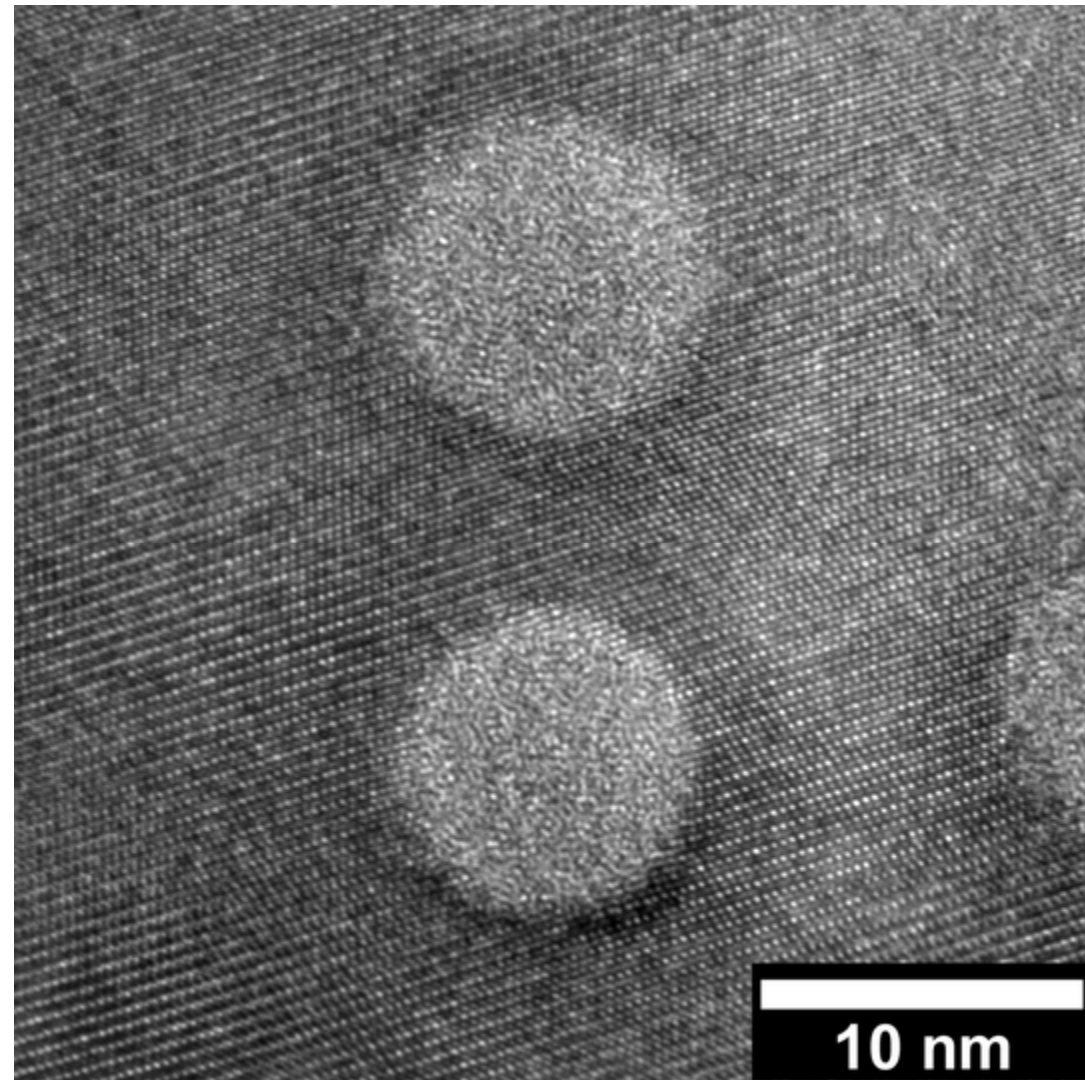
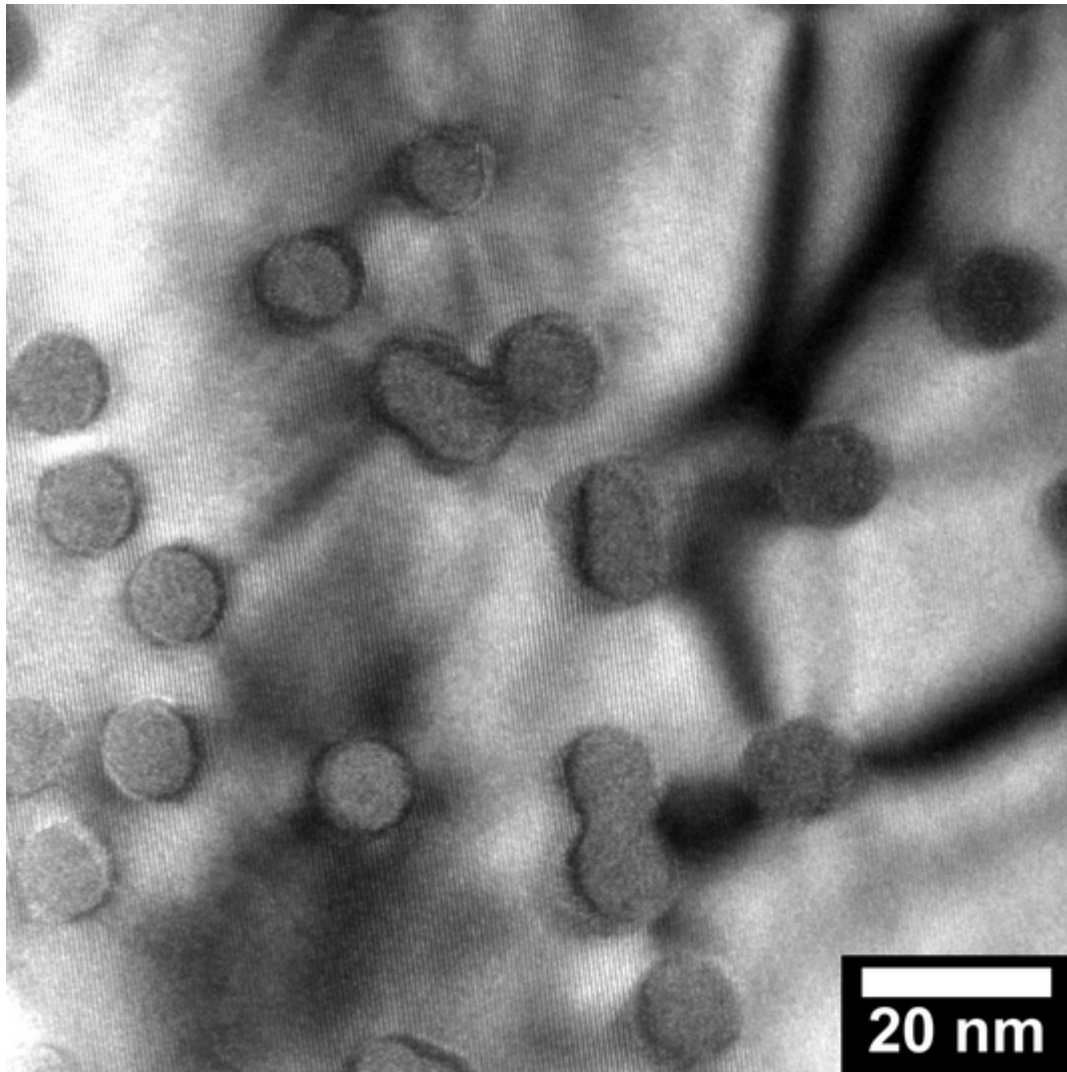
IONS



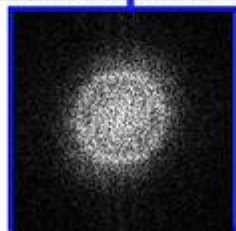
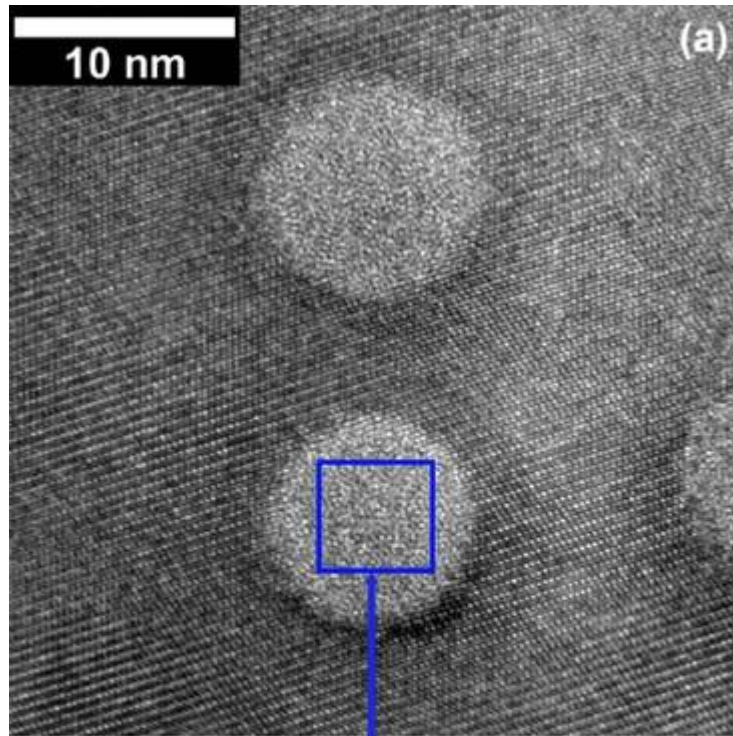
Jozwik-Biala, Jagielski, Arey, Kovarik, Sattonnay, Debelle, Monnet, Thomé Acta Mater (2013)

STEM = TITAN FEI

TRACES LATENTES (MET) : cas de $Gd_2Ti_2O_7$

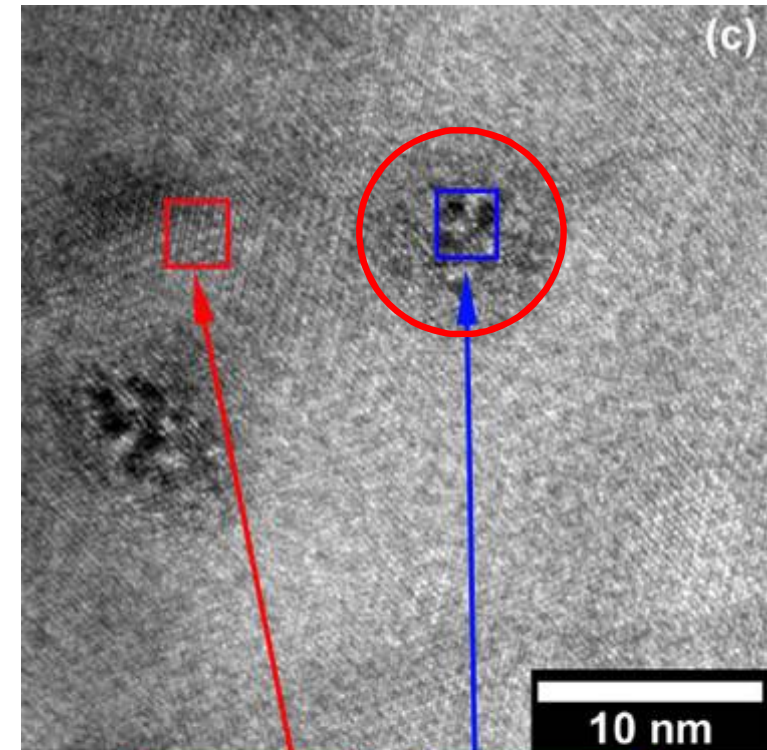


TRACES : effet de la composition

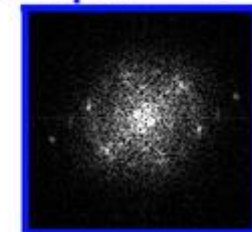


amorphe

$D \approx 11 \text{ nm}$



pyrochlore



amorphe+
fluorine

$D \approx 9 \text{ nm}$

Effet de la température : stabilité de la phase amorphe produite par irradiation

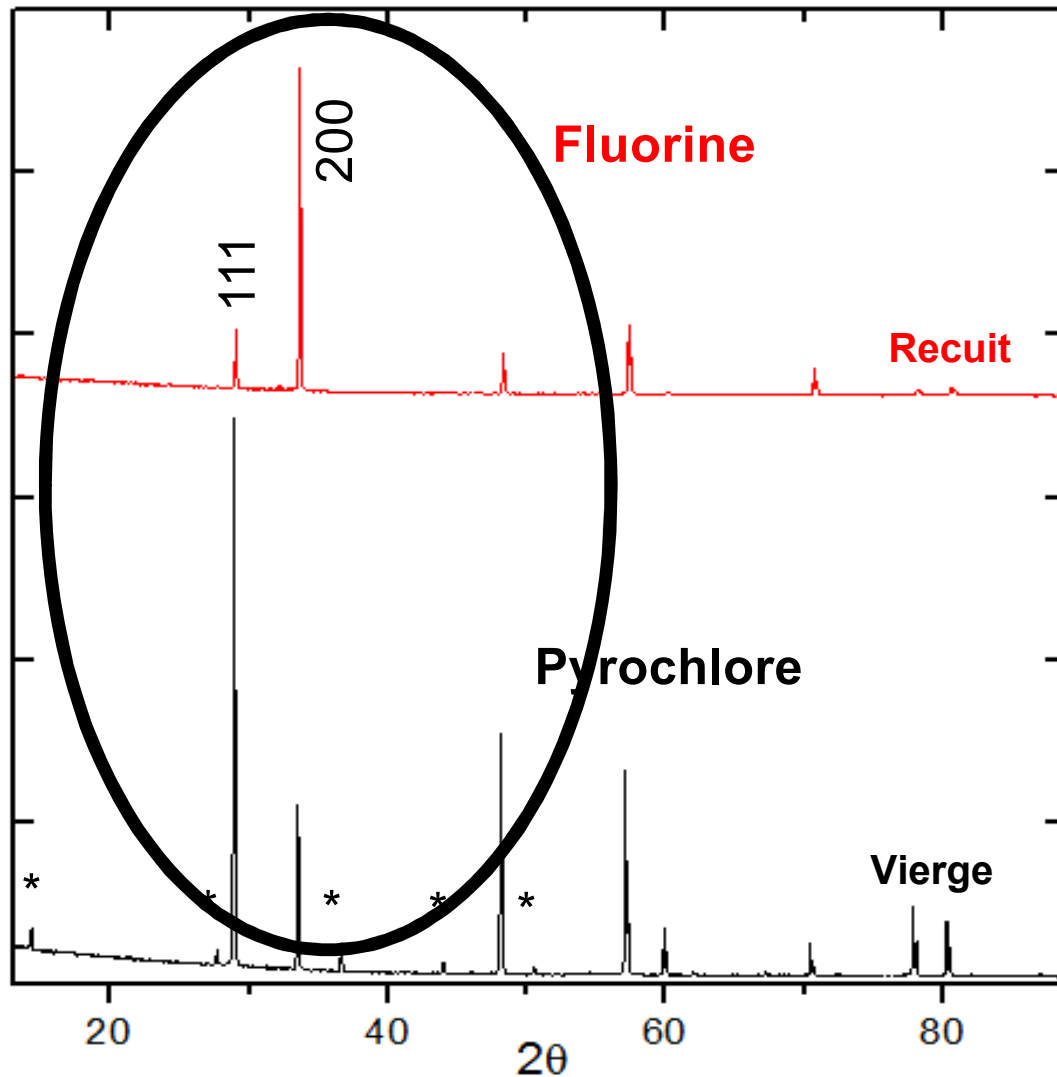
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - U 120 MeV

Effet de la température : stabilité de la phase amorphe produite par irradiation

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - U 120 MeV

Recuits

20°C → 800°C



Transformation de phase

A → F à 375 °C

Apparition d'une texture ?

Effet de la température : stabilité de la phase amorphe produite par irradiation

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - U 120 MeV

Recuits 20°C → 800°C

Etude par EBSD

Référence
Pyrochlore



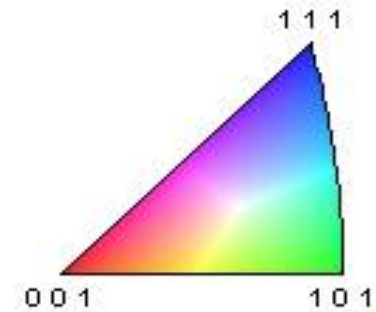
Recristallisé



Apparition d'une texture

Orientation préférentielle
des grains suivant la direction

001



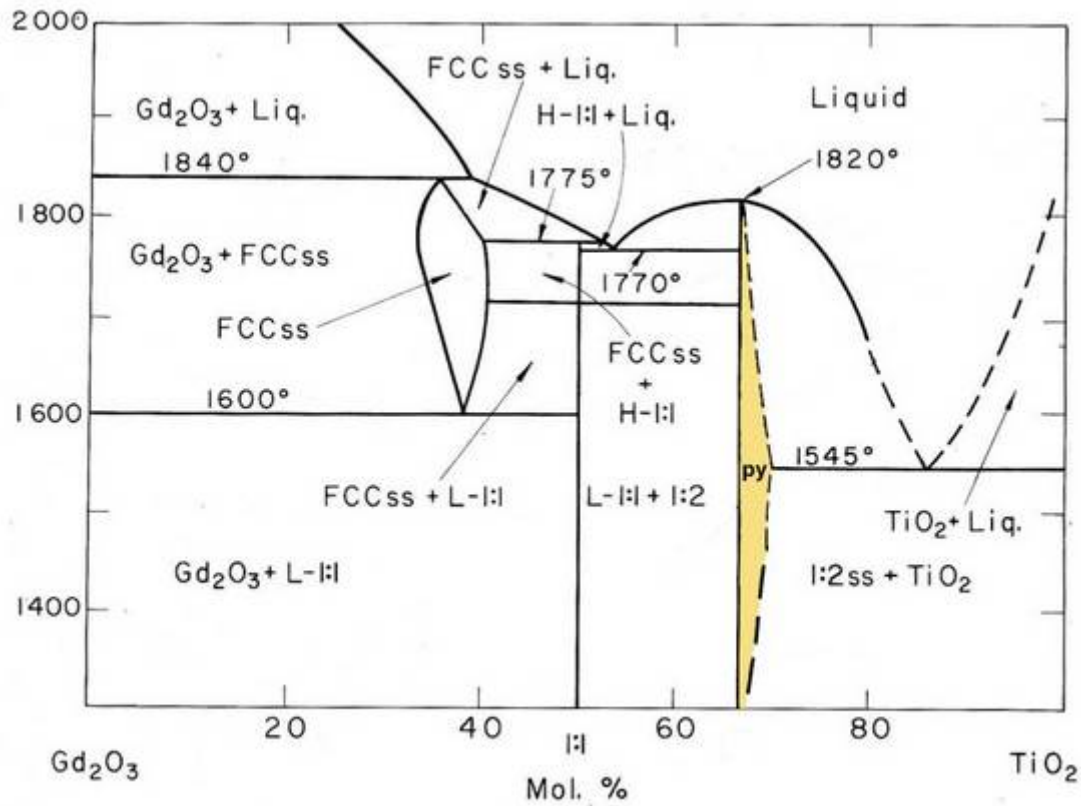
Conclusion

- Irradiation des pyrochlores $A_2B_2O_7$ avec des ions lourds de haute énergie : création de traces par excitation électronique
- La structure des traces dépend de la composition
- La résistance à l'irradiation des pyrochlores dépend de leur composition : les zirconates doivent être privilégiés pour des applications comme cible de transmutation.
- Apport de la microscopie électronique : contrôle et caractérisation de la microstructure

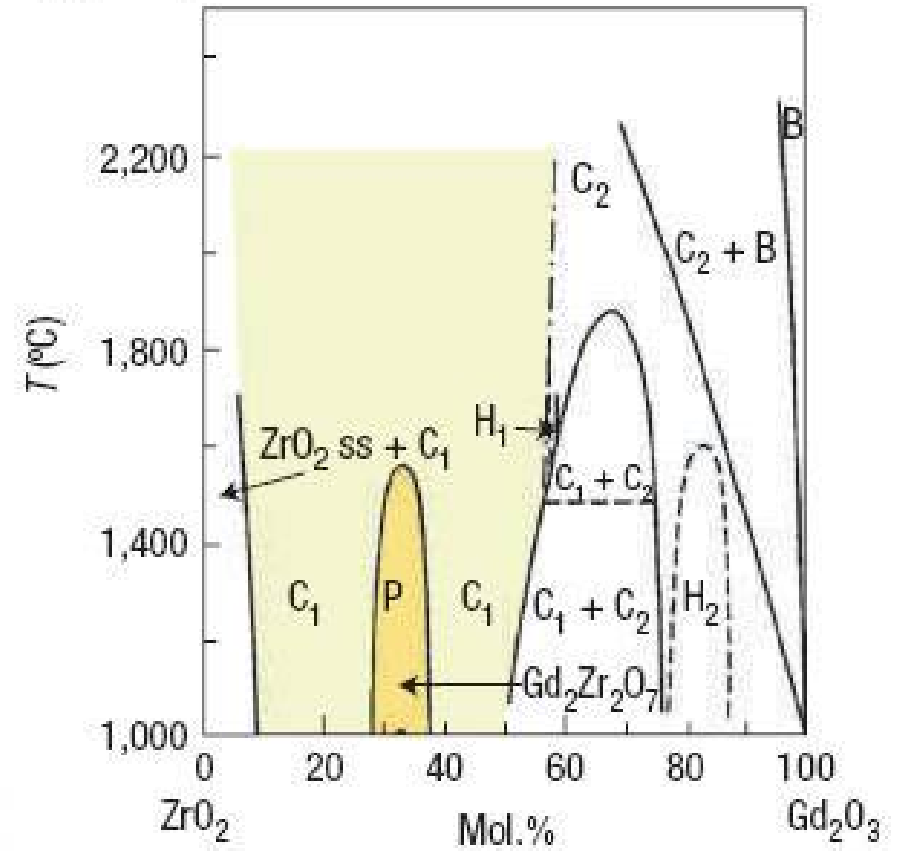
Perspectives : influence de la taille des grains sur la résistance à l'irradiation

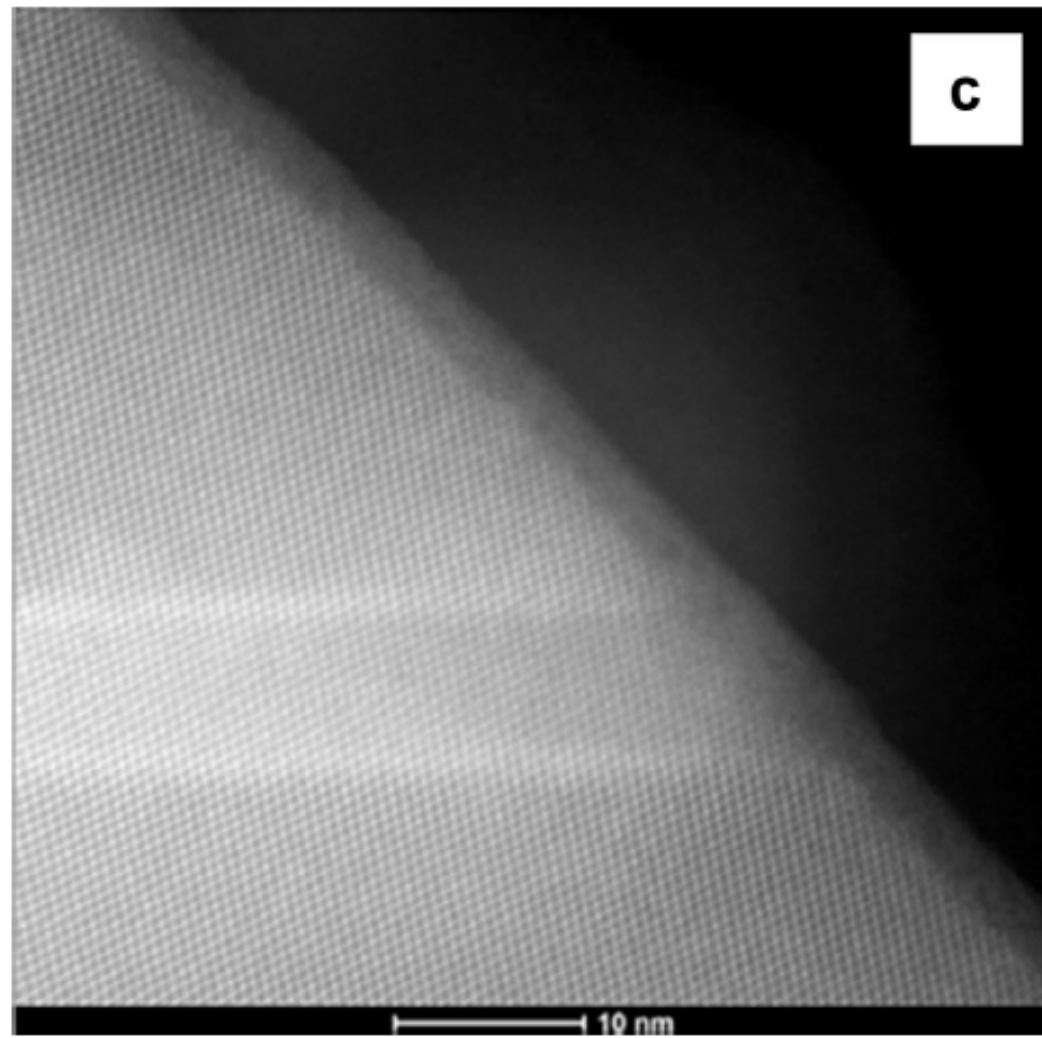
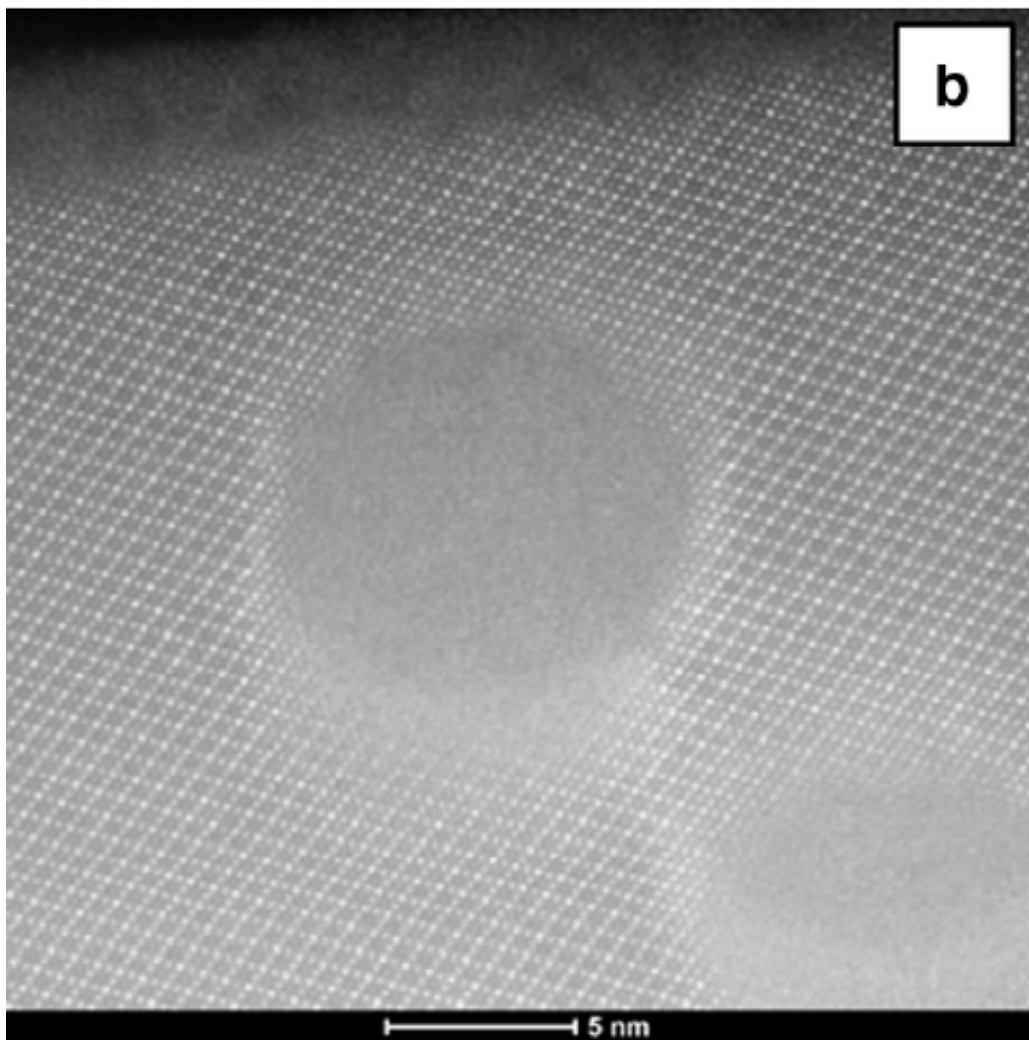
Diagrammes de phase

Gd₂O₃ - TiO₂



Gd₂O₃ - ZrO₂





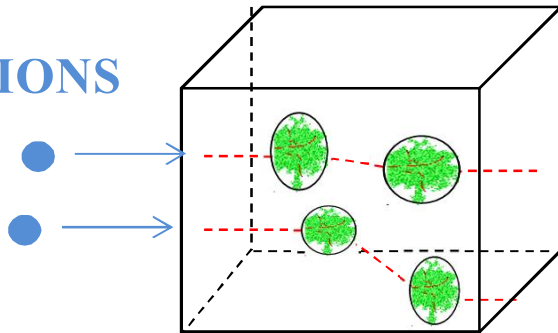
Interaction ions-matière

Ions de Basse énergie

Collisions nucléaires
Pouvoir d'arrêt nucléaire (S_n)

interactions élastiques entre les ions incidents et les atomes de la cible.

IONS



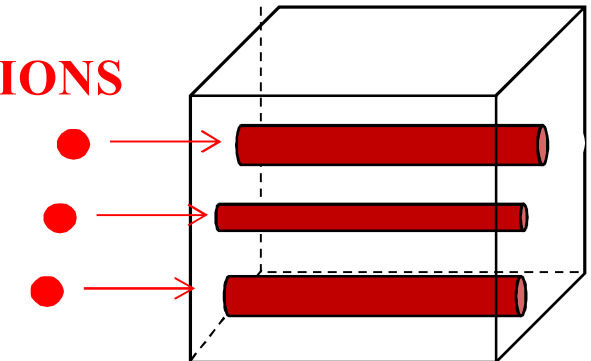
cascades de déplacements atomiques

Ions de Haute énergie

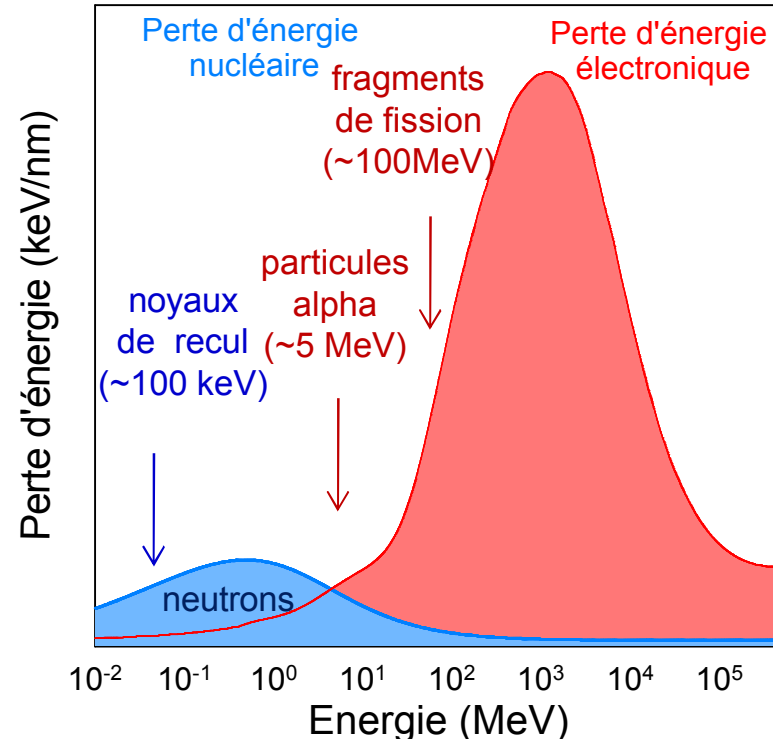
Excitations électroniques
Pouvoir d'arrêt électronique (S_e)

interactions inélastiques entre les ions incidents et les électrons des atomes de la cible (excitations et ionisations).

IONS



traces latentes



Variation du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des particules incidentes

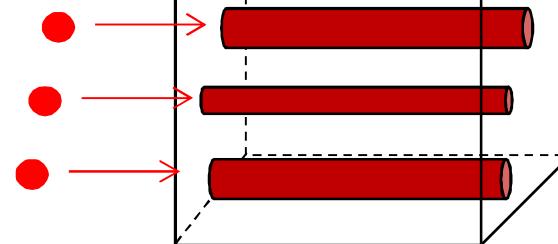
Interaction ions-matière

Ions de Haute énergie

Excitations électroniques
Pouvoir d'arrêt électronique (S_e)

interactions inélastiques
entre les ions incidents et les
électrons des atomes de la cible
(excitations et ionisations)

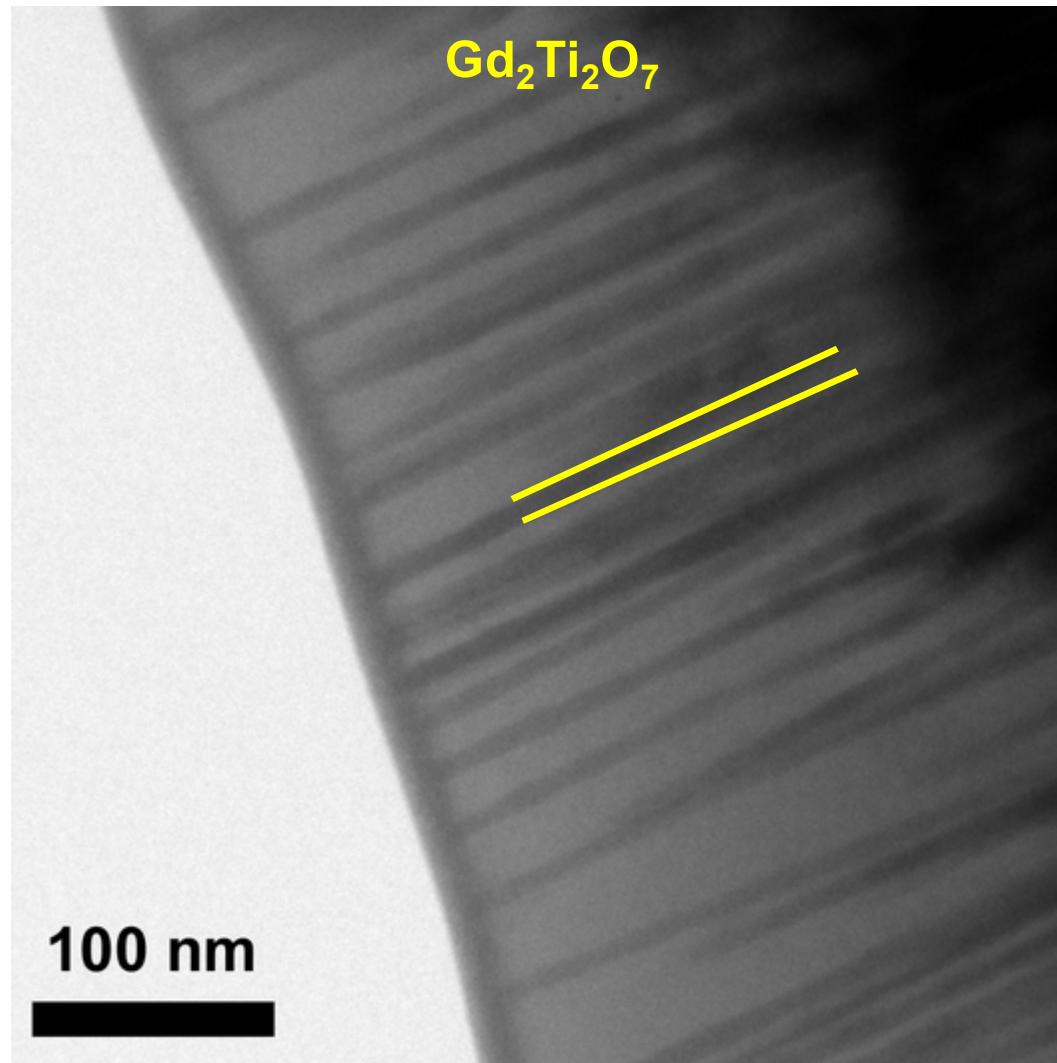
IONS



traces latentes

TRACES LATENTES (MET) : cas de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

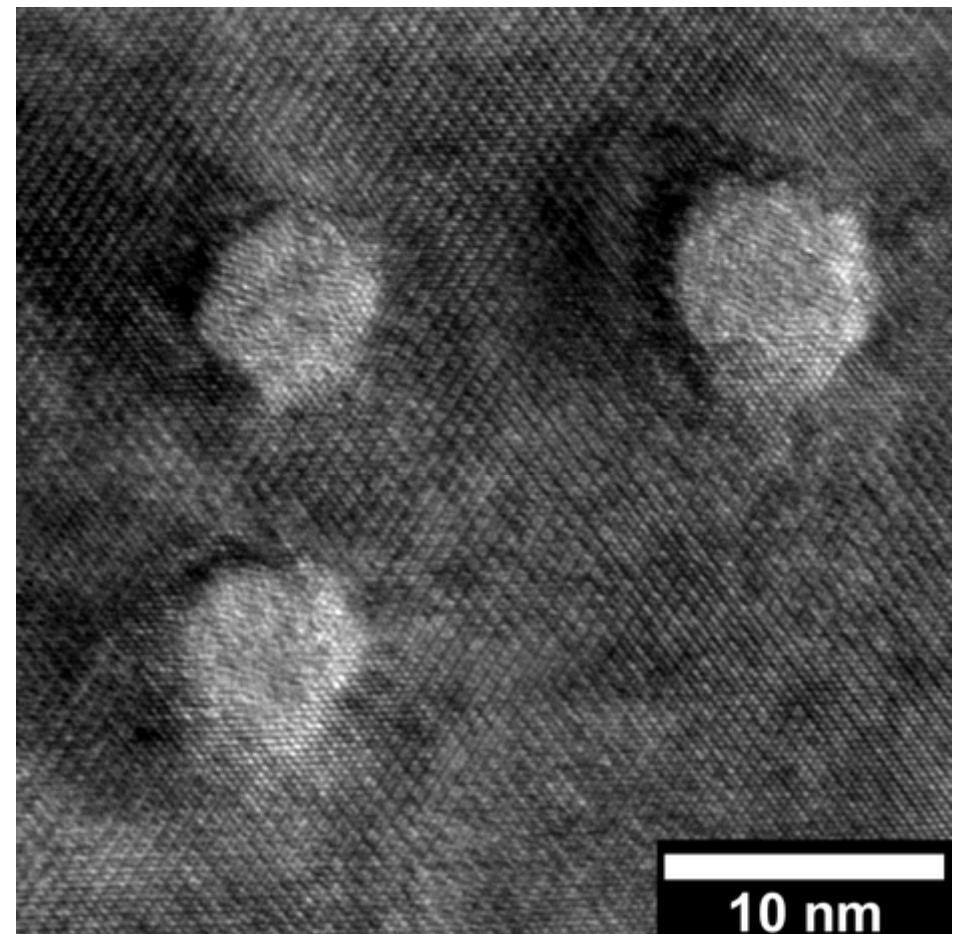
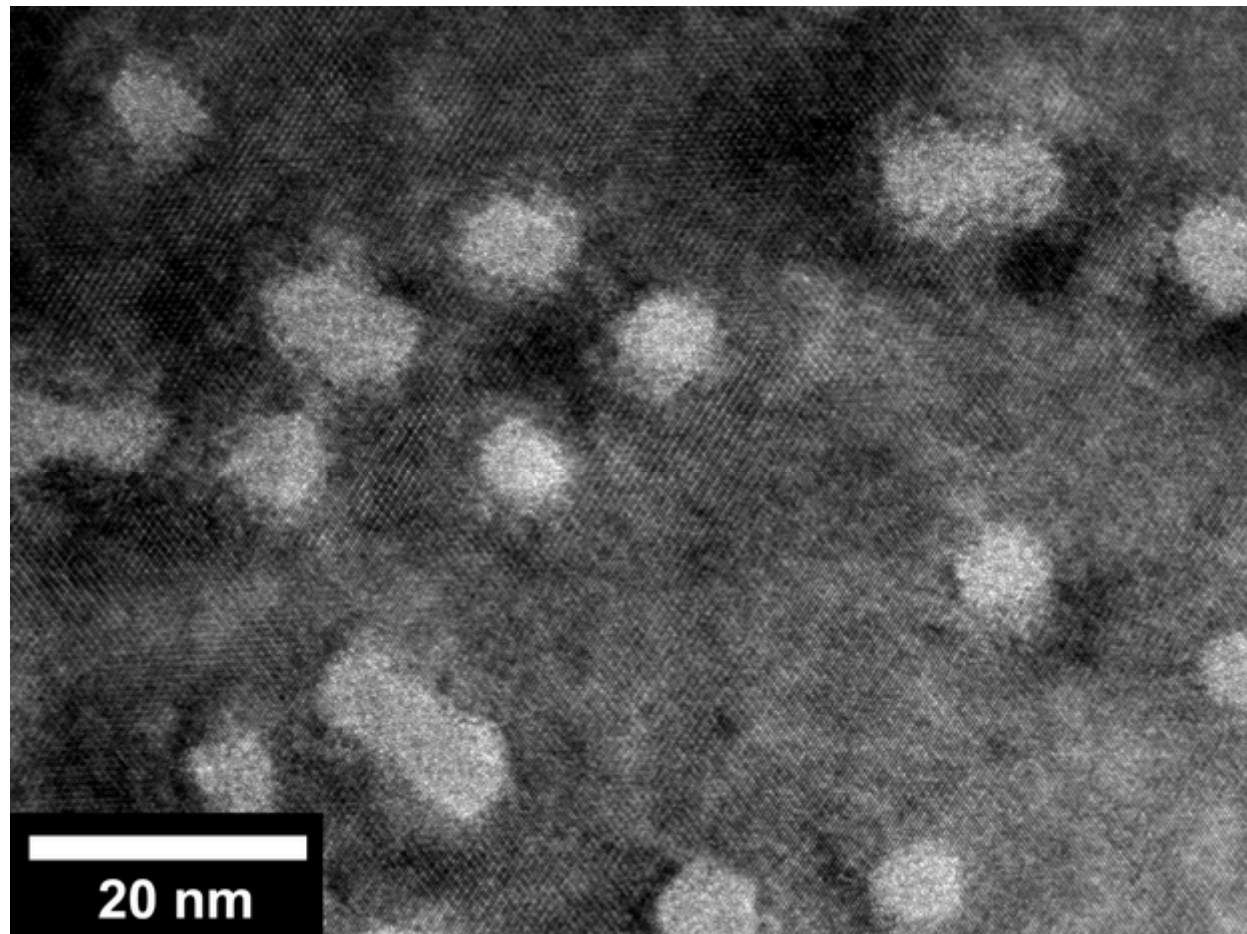
$$\phi = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$



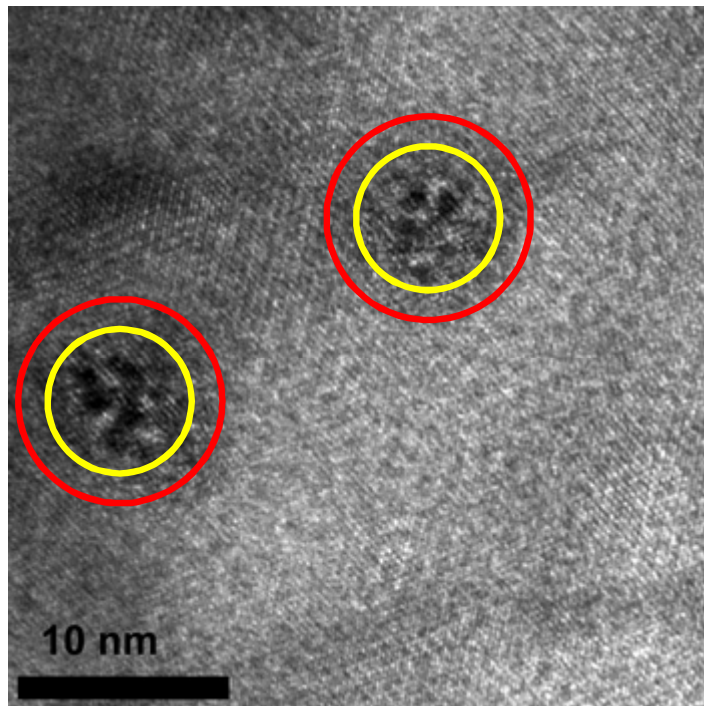
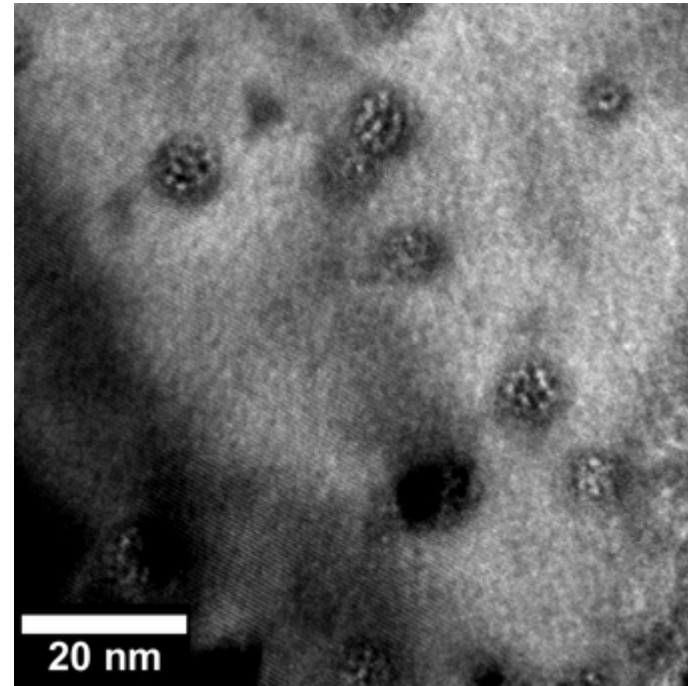
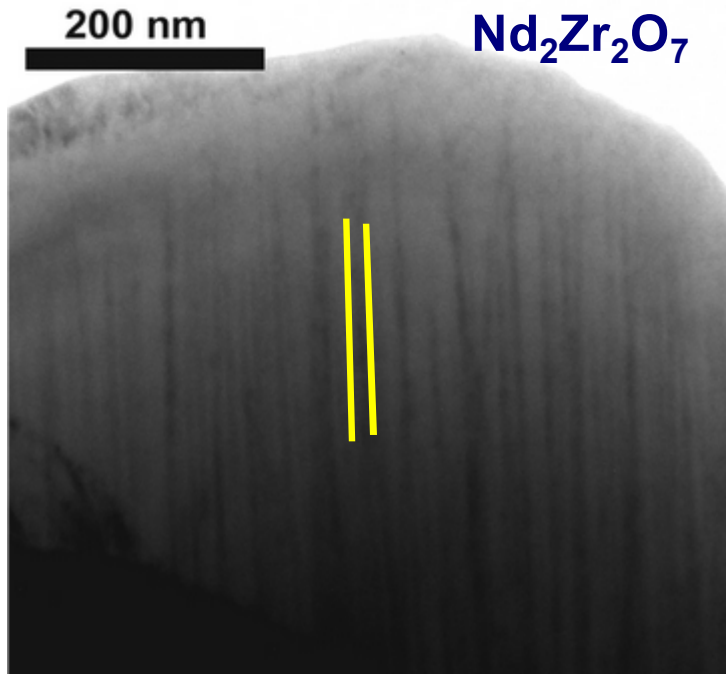
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Trace=amorphe
 $D \approx 9-11 \text{ nm}$

TRACES LATENTES (MET) : cas de $\text{Gd}_2\text{TiZrO}_7$

$$\phi = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$



TRACES LATENTES (MET) : cas de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$



$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
Trace = fluorine+amorphe
 $D \approx 10 \text{ nm}$

Effets d'irradiation dans les oxydes de structures fluorines et apparentées

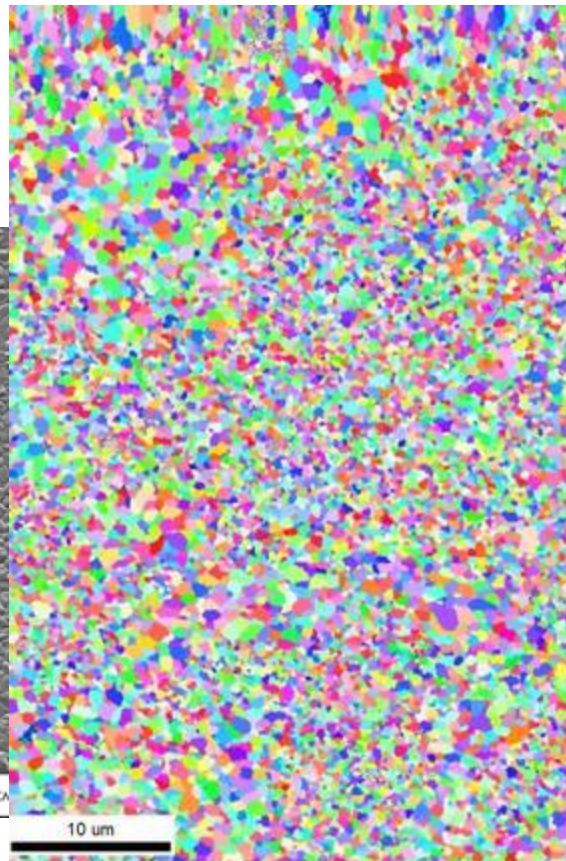
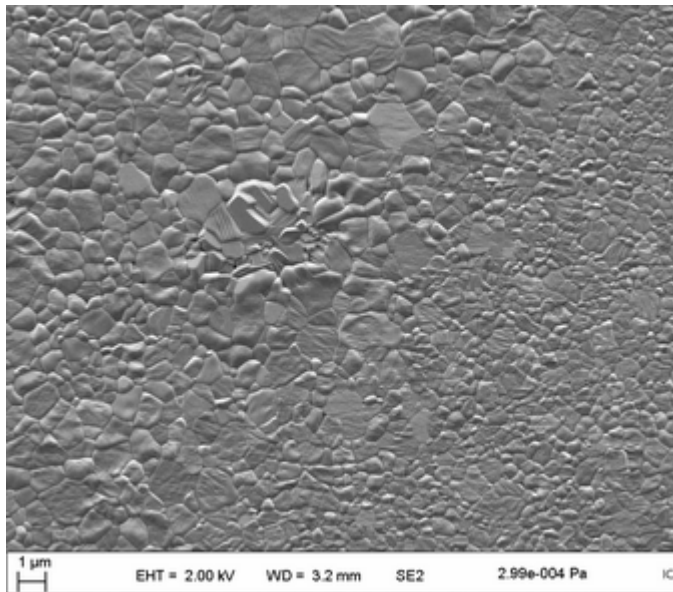
INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE : cas des pyrochlores

Synthèse : collaboration ICMMO

monocristaux

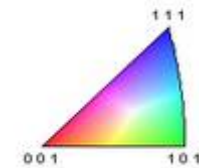
Polycristaux à « gros grains »

Polycristaux nanostructurés



Color Coded Map Type: Inverse Pole Figure [001]

Face Centered Cubic



Grain Size (diameter)

