



94 00 1999.

FR CEH-TH-- 488

FR 950 1602

Thèse présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité: Chimie des Matériaux

par

Olivier RENOULT

Sujet: Céramiques lithiées: élaboration sol-gel et relâchement du tritium

soutenue le Vendredi 15 Avril 1994 devant le jury composé de:

P. BOCH	Président
P. ABELARD	Rapporteur
J.C. BOIVIN	Rapporteur
J.P. BOILOT	Examineur
M. BONCOEUR	Examineur
J.P. KORB	Examineur



Thèse présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité: Chimie des Matériaux

par

Olivier RENOULT

Sujet: Céramiques lithiées: élaboration sol-gel et relâchement du tritium

soutenue le Vendredi 15 Avril 1994 devant le jury composé de:

P. BOCH	Président
P. ABELARD	Rapporteur
J.C. BOIVIN	Rapporteur
J.P. BOILOT	Examineur
M. BONCOEUR	Examineur
J.P. KORB	Examineur

Remerciements

Au terme de la rédaction de ce manuscrit, il m'apparaît essentiel d'associer par mes remerciements toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé; guidé et soutenu dans ce travail.

Je suis très reconnaissant envers les membres du jury de cette thèse: Monsieur P. Boch, pour avoir accepté de le présider; Messieurs P. Abelard et J.C. Boivin, pour avoir assumé la tâche d'en être les rapporteurs et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce mémoire; Monsieur M. Boncoeur, pour avoir accepté d'examiner cette thèse; Messieurs J.P. Boilot et J.P. Korb, bien sûr, qui ont pris une part décisive dans l'aboutissement de ce travail d'équipe.

Je remercie Monsieur B. Sapoval qui m'a ouvert les portes du laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique, Monsieur M. Rosso de sa sollicitude, ainsi que Monsieur M. Boncoeur qui m'a accueilli dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres des laboratoires qui m'ont accueilli au cours de ce travail. Certains ont été associés de près à cette étude. Au laboratoire PMC à l'Ecole Polytechnique, tous les membres du chaleureux Groupe de Chimie m'ont fait bénéficier de leur compétence: F. Chaput m'a fait part de son ingéniosité; D. Petit m'a fait profiter de ses conseils, de ses critiques stimulantes, et a participé activement au développement des programmes informatiques utilisés; L. Malier et T. Gacoin m'ont enrichi de leurs réflexions et ont partagé avec moi les joies et les angoisses de la rédaction de thèse. Au CEA de Saclay, Mademoiselle N. Roux a facilité mes recherches bibliographiques et, comme Monsieur B. Rasneur, m'a continuellement encouragé; Madame C. Robert et Messieurs J.P. Desmoulin et H. Lathus ont participé à la caractérisation des matériaux; Messieurs J. Mougin et S. Titschenko m'ont initié à l'étude du relâchement du tritium et ont pratiqué une partie des expériences.

Je remercie vivement les personnes extérieures à ces laboratoires pour leur concours, et tout particulièrement: Monsieur J.C. Boivin, à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui a réalisé les expériences de diffraction des rayons X à haute température; Monsieur M. Briec, qui s'est intéressé au déroulement de ce travail et m'a prodigué de précieux conseils.

Ces trois années de recherche ont été rendues possibles grâce à la bourse du Commissariat à l'Energie Atomique que je remercie vivement.

Enfin, mes remerciements vont à Jean-Pierre Boilot et à Jean-Pierre Korb dont les conseils avisés me resteront précieux. Jean-Pierre Boilot a guidé mes pas depuis mon arrivée au laboratoire PMC et a dirigé ce travail avec enthousiasme, patience et disponibilité. Son amitié a constitué un stimulant permanent et son soutien reste inestimable. Jean-Pierre Korb a consacré une part importante de son activité aux développements théoriques de ce travail. Attentif et motivé, il m'a toujours soutenu aussi efficacement qu'amicalement.

**Lithium ceramics:
Sol-gel preparation and tritium release**

Abstract:

Ceramics based on lithium aluminate (LiAlO_2), lithium zirconate (Li_2ZrO_3) and lithium titanate (Li_2TiO_3) are candidates as tritium breeder blanket materials for forthcoming nuclear fusion reactors. Lithium silico-aluminate $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) powders were synthesized from alkoxyde-hydroxyde sol-gel route. By direct sintering at 850-1100°C (without prior calcination), ceramics with controlled stoichiometry and homogenous microstructure were obtained. We have also prepared, using a comparable method, $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, x = 0,1$ et $x = 1$) materials. All these ceramics, with different microstructures and compositions, have been tested in out-of-reactor experiments.

Concerning lithium aluminate microporous ceramics, the silicon substitution leads to a significant improvement of the tritium release. Classical models taking into account independent surface mechanisms are not able to describe correctly the observed tritium release kinetics. We show, using a simple model, that the release kinetics is in fact limited by an intergranular diffusion followed by a desorption. The delay in tritium release, which occurs when the ceramic compacity increases, is explained in terms of an enhancement of the ionic T^+ diffusion path length. The energy required for desorption includes a leading term independent of hydrogen contained in the sweep gas. This term is attributed to the limiting recombination step of T^+ in molecular species HTO.

For similar microstructures, the facility of tritium release for the different studied materials is explained by three properties: the crystal structure of the ceramic, the acidity of oxides and finally the presence of electronic non-stoichiometric defects.

Keywords:

Lithium ceramics, sol-gel, tritium release, kinetics, desorption, diffusion

89 refs. 50 figs. 2 tabs 1 Annexe

**Lithium ceramics:
Sol-gel preparation and tritium release**

Abstract:

Ceramics based on lithium aluminate (LiAlO_2), lithium zirconate (Li_2ZrO_3) and lithium titanate (Li_2TiO_3) are candidates as tritium breeder blanket materials for forthcoming nuclear fusion reactors. Lithium silico-aluminate $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) powders were synthesized from alkoxyde-hydroxyde sol-gel route. By direct sintering at 850-1100°C (without prior calcination), ceramics with controlled stoichiometry and homogenous microstructure were obtained. We have also prepared, using a comparable method, $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, x = 0,1$ et $x = 1$) materials. All these ceramics, with different microstructures and compositions, have been tested in out-of-reactor experiments.

Concerning lithium aluminate microporous ceramics, the silicon substitution leads to a significant improvement of the tritium release. Classical models taking into account independent surface mechanisms are not able to describe correctly the observed tritium release kinetics. We show, using a simple model, that the release kinetics is in fact limited by an intergranular diffusion followed by a desorption. The delay in tritium release, which occurs when the ceramic compacity increases, is explained in terms of an enhancement of the ionic T^+ diffusion path length. The energy required for desorption includes a leading term independent of hydrogen contained in the sweep gas. This term is attributed to the limiting recombination step of T^+ in molecular species HTO.

For similar microstructures, the facility of tritium release for the different studied materials is explained by three properties: the crystal structure of the ceramic, the acidity of oxides and finally the presence of electronic non-stoichiometric defects.

Keywords:

Lithium ceramics, sol-gel, tritium release, kinetics, desorption, diffusion

**Céramiques lithiées:
Elaboration sol-gel et relâchement du tritium**

Résumé:

Les céramiques de type aluminat de lithium (LiAlO_2), zirconate de lithium (Li_2ZrO_3) et titanate de lithium (Li_2TiO_3) sont des matériaux potentiellement utilisables en couverture tritigène dans les futurs réacteurs de fusion nucléaire. Des poudres de compositions $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) ont été synthétisées par une voie sol-gel alkoxyde-hydroxyde. Par frittage direct, à une température comprise entre 850°C et 1100°C , des poudres cristallines préparées, nous obtenons des céramiques de stoechiométrie contrôlée et une large gamme de microstructures homogènes. Nous avons également préparé, selon une méthode comparable, des matériaux de compositions $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0$, $x = 0,1$ et $x = 1$). Ces céramiques, présentant différentes microstructures et différentes compositions, ont été testées au cours d'expériences de relâchement du tritium hors-pile.

Pour les céramiques microporeuses de type aluminat de lithium, l'introduction de silicium dans la maille cristalline conduit à une amélioration significative du relâchement du tritium. La confrontation de la théorie des mécanismes de désorption avec les expériences de relâchement du tritium montre des écarts aux modèles classiques où la cinétique de relâchement est supposée être uniquement limitée par des processus de surface. Nous montrons, à l'aide d'un modèle simple, que la cinétique de relâchement du tritium est en fait limitée par une étape de diffusion intergranulaire suivie d'une étape de désorption. L'apparition d'un retard du relâchement du tritium, lorsque la compacité de la céramique augmente, s'explique par l'allongement du parcours de diffusion des ions T^+ . L'énergie nécessaire à la désorption contient un terme prépondérant, dont la valeur est indépendante de la teneur en hydrogène, qui correspondrait à l'étape lente de recombinaison des ions T^+ en espèces moléculaires HTO.

Pour des microstructures voisines, le classement des différents matériaux selon leur aptitude au relâchement du tritium peut s'expliquer à partir de trois propriétés: la structure cristalline de la céramique, l'acidité des oxydes et l'existence de défauts électroniques de non-stoechiométrie.

Mots clés:

Céramiques lithiées, sol-gel, relâchement du tritium, cinétiques, désorption, diffusion

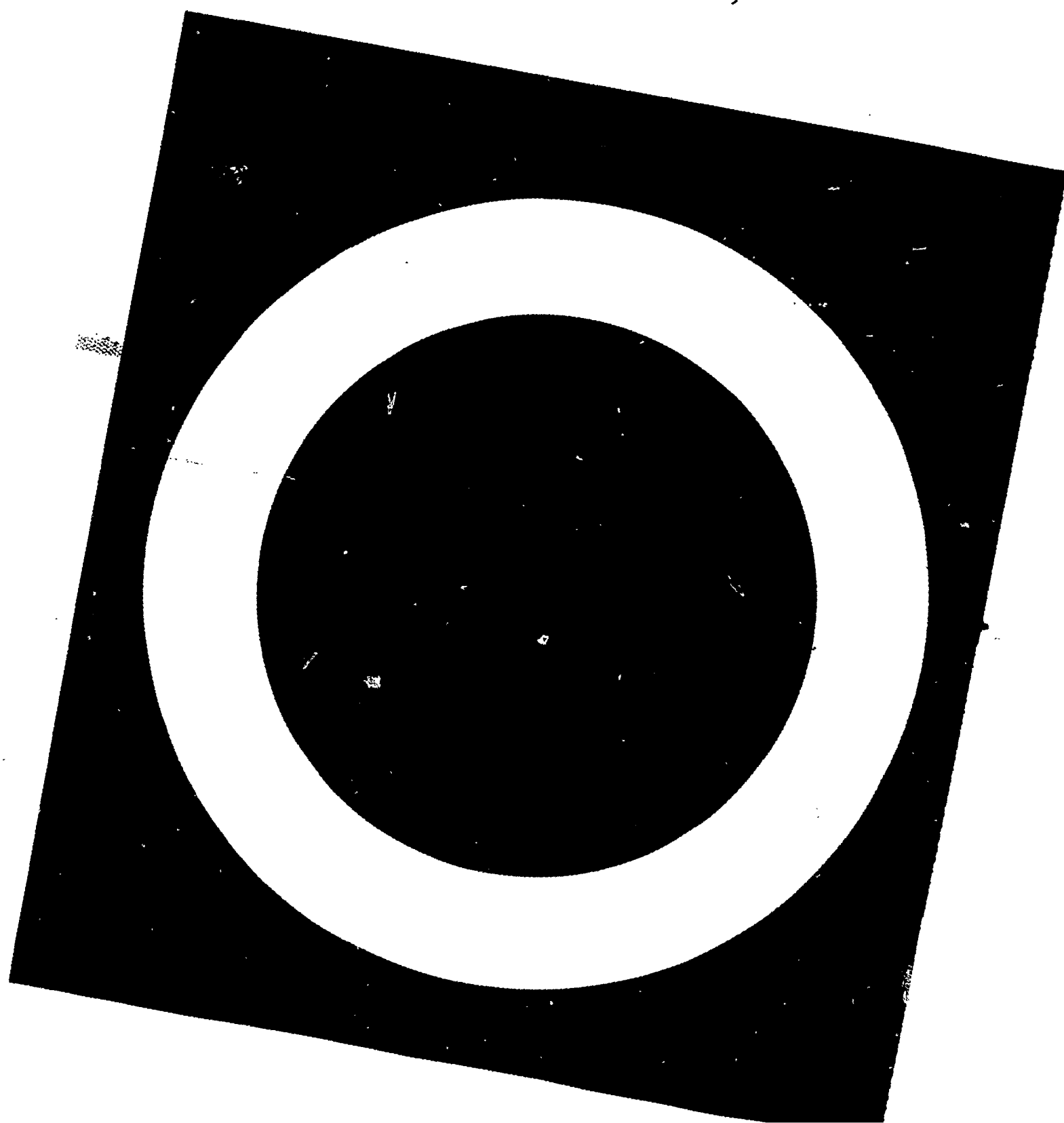
SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	7
2. LA FUSION NUCLEAIRE ET LES MATERIAUX ETUDIES	11
I. LA FUSION NUCLEAIRE CONTROLEE	13
I.1. La fusion nucléaire	13
I.2. Le confinement d'un plasma	13
I.3. Vers une source contrôlable d'énergie	14
II. REACTEUR DE FUSION DE TYPE TOKAMAK	17
II.1. Principe de fonctionnement	17
II.2. La partie fertile de la couverture	17
III. LES CERAMIQUES TRITIGENES	18
IV. LES MATERIAUX ETUDIES	17
IV.1. Les silico-aluminates de lithium $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$	21
IV.2. Les composés de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ ($x = 0 - 0,1 - 1$)	21
V. CONCLUSION	29
3. PREPARATION DE POUDRES SOL-GEL ET ELABORATION DES CERAMIQUES DE TYPE $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$	31
I. POUDRE CERAMIQUE FINE PAR VOIE SOL-GEL	33
I.1. La méthode sol-gel	33

I.2. Elaboration de céramiques par polymérisation inorganiques d'alkoxydes	33
II. PREPARATION DE POUDRES $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) PAR UNE METHODE SOL-GEL ALKOXYDE-HYDROXYDE	39
II.1. Complexité des alkoxydes d'aluminium	39
II.2. Utilisation d'un milieu basique	41
II.3. Réaction de préhydrolyse des alkoxydes de silicium	43
II.4. Partie expérimentale	45
III. RESULTATS	47
III.1. Les céramiques $\gamma\text{-LiAlO}_2$	47
III.2. Les céramiques $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 < x \leq 0,25$)	50
IV. CONCLUSION	53
4. LE RELACHEMENT DU TRITIUM PAR LES CERAMIQUES A BASE D'ALUMINATE DE LITHIUM	55
A. LES ECHANTILLONS, L'EXPERIENCE DE RELACHEMENT DU TRITIUM APRES IRRADIATION, ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I. LES ECHANTILLONS	59
I.1. Mise en forme des échantillons	59
I.2. Les différents types d'échantillons	59
I.3. Irradiation des échantillons	60
II. EXPERIENCE HORS-PILE DE RELACHEMENT DU TRITIUM	61
II.1. Appareillage et déroulement d'une expérience de relâchement	61
II.2. Remarques concernant la réduction des gaz tritiés	63

II.3. Les expériences en rampe de température	64
II.4. Les expériences isothermes	64
III. RESULTATS EXPERIMENTAUX	66
III.1. Aptitude au relâchement du tritium des différents matériaux	66
III.2. Modification de la teneur initiale en tritium	68
III.3. Modification de la composition du gaz-vecteur	69
III.4. Les espèces relâchées	70
III.5. Conclusion	71
B. ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	73
IV. ANALYSE THEORIQUE DU PIC PRINCIPAL DE RELACHEMENT ET CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE CAS DES ALUMINATES	75
IV.1. Etape limitante du relâchement: un unique processus de désorption ?	77
IV.2. Etape limitante du relâchement: de multiples processus de désorption ?	83
IV.3. Etape limitante du relâchement: des processus de surface complexes ?	85
IV.4. Les expériences isothermes et la notion de retard	85
IV.5. Etape limitante du relâchement: des processus corrélés de diffusion et de désorption ?	87
V. DISCUSSION DES RESULTATS	101
V.1. Analyse du pic principal pour les compositions LiAlO_2	102
V.2. Analyse des pics secondaires pour les compositions LiAlO_2	104

V.3. Cas des composés $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$: Effet de la teneur en silicium	106
VI. CONCLUSION	109
 5. TITANATE ET ZIRCONATE DE LITHIUM: ELABORATION PAR VOIE SOL-GEL ET RELACHEMENT DU TRITIUM	
I. PREPARATION DE POUDRES $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0,1 - 1$) PAR UNE METHODE SOL-GEL ALKOXYDE-HYDROXYDE	113
I.1. Description de la préparation des poudres	113
I.2. Résultats	114
II. LE RELACHEMENT DU TRITIUM	121
III. CONCLUSION	123
 6. CONCLUSION GENERALE	 125
 ANNEXE:	 131



INTRODUCTION

La fusion thermonucléaire de noyaux atomiques légers siège au coeur des étoiles et libère une énergie considérable. Contrôler cette source d'énergie afin de produire de l'électricité présente de multiples intérêts: en particulier, on disposerait alors d'une filière énergétique dont les réserves terrestres en combustibles sont immenses; de plus, le volume des déchets et les risques liés à l'exploitation actuelle de la fission nucléaire de l'uranium seraient diminués. Depuis quelques décennies, un programme international d'études a pour objectif de développer un réacteur de fusion thermonucléaire contrôlée "deutérium-tritium" par confinement magnétique. Le principe de fonctionnement de ce réacteur repose sur l'association de deux structures complémentaires: une chambre torique et une couverture tritigène. La chambre torique confine le plasma où ont lieu les réactions de fusion. La couverture "tritigène", soumise à des températures comprises entre 400°C et 600°C, produit du tritium, issu de la fission d'atomes de lithium 6 par les neutrons de fusion, et recueille l'énergie dégagée par ces réactions. De part de leur stabilité physico-chimique, les céramiques lithiées sont candidates à une telle application. L'aptitude au relâchement du tritium est alors l'un des critères essentiels pour le choix d'un matériau.

Pour décrire le relâchement du tritium piégé dans une céramique lithiée, une succession d'étapes est généralement admise¹: le tritium diffuse jusqu'à la surface des grains; là, il se recombine selon des mécanismes faisant intervenir ou non des espèces hydrogénées; enfin, les espèces tritiées formées se désorbent et diffusent à travers le réseau de pores. En fait, les détails de ces étapes sont encore mal connus. La description cinétique du processus de relâchement se heurte à la détermination de l'étape limitante qui semble être indissociable de la microstructure de la céramique. Cette influence a notamment été mise en évidence par M. Smaïhi pour des céramiques de type orthosilicate de lithium². Aussi, seule l'étude de céramiques à microstructure et stoechiométrie contrôlées permettrait de comprendre les mécanismes impliqués.

D'une façon générale, l'évolution de la microstructure d'une céramique est très sensible à la stoechiométrie, à la réactivité de la poudre mise en forme et au traitement thermique de densification (frittage). Dans le cas des céramiques lithiées, la mobilité du lithium favorise l'évolution rapide de la microstructure au cours de l'étape de frittage. A réactivité donnée, le contrôle de la microstructure est donc facilité pour une faible concentration en lithium.

¹. W. Breitung, J. Lebkücher, H. Werle, 2nd Tritium Modeling Workshop (April 1989) Indianapolis, USA

². M. Smaïhi, J.P. Boilot, F. Botter, J. Mougin, M.J. Boncoeur, J. of Nucl. Mat. **185** (1991) 19

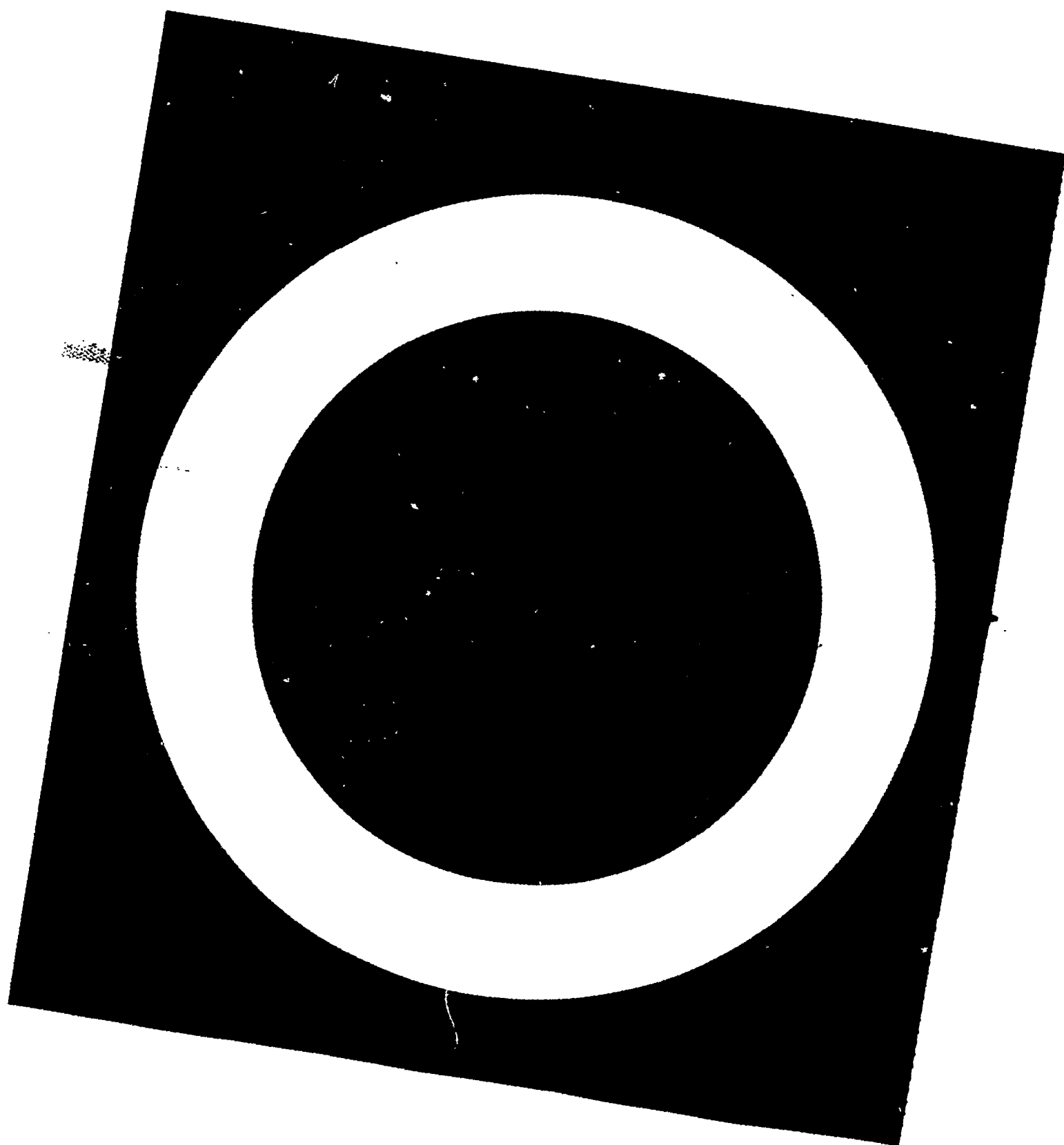
L'aluminate de lithium LiAlO_2 nous a paru être le premier candidat à considérer pour élaborer des céramiques "modèles": cet oxyde possède une faible concentration en lithium* et ne s'active que très peu sous irradiation neutronique. Ceci permet de limiter les dispositions expérimentales et temporelles à respecter lors de l'étude du relâchement du tritium. En outre, nous verrons qu'une substitution appropriée permet d'introduire des atomes de silicium dans la maille cristalline de l'aluminate de lithium $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Cette substitution présente a priori deux intérêts: d'une part, en modifiant la concentration initiale en lithium, elle laisse espérer une plus large gamme de microstructures; d'autre part, elle devrait permettre d'appréhender le rôle de la composition chimique sur le relâchement du tritium.

La préparation de l'aluminate de lithium $\gamma\text{-LiAlO}_2$ et de ses dérivés siliciés isostructuraux a donc constitué notre premier objectif. L'examen des différentes méthodes antérieures de préparation de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ témoigne de la difficulté à synthétiser ces céramiques (Chapitre 2). Ce constat nous a conduit à chercher une méthode de préparation originale des poudres d'aluminate de lithium en utilisant la méthode sol-gel (Chapitre 3).

Les céramiques ainsi préparées ont servi de "modèles" pour étudier le relâchement du tritium après irradiation (Chapitre 4.A). Nous avons réalisé des expériences d'extraction de tritium, en isotherme ou en rampe de température, en variant la microstructure de la céramique et la nature du gaz vecteur environnant. Les résultats expérimentaux ont été interprétés à partir de modèles de cinétique très simples comme la désorption pure (avec cinétiques du premier et du deuxième ordre) et un modèle où la diffusion et la désorption sont corrélées (Chapitre 4 B).

Après avoir maîtrisé les étapes expérimentales et théoriques précédentes, il nous a semblé intéressant de comparer, du point de vue de leur propriété tritigène, les céramiques de type $\gamma\text{-LiAlO}_2$ à des céramiques présentant une structure cristalline et des propriétés acido-basiques différentes. Nous nous sommes alors intéressés à des céramiques de type zirconate de lithium (Li_2ZrO_3) et titanate de lithium (Li_2TiO_3) (chapitre 5) de façon à établir une corrélation entre les caractéristiques des matériaux et leur aptitude au relâchement de tritium.

* Pour les formes "haute température", les concentrations en lithium de l'oxyde de lithium Li_2O , de l'orthosilicate de lithium Li_4SiO_4 , du zirconate de lithium Li_2ZrO_3 et de l'aluminate de lithium LiAlO_2 sont respectivement de 0,94, 0,51, 0,33 et 0,27 g/cm³.



LA FUSION NUCLEAIRE ET LES MATERIAUX ETUDIES

La fusion nucléaire provient de la collision de deux noyaux d'atomes légers qui s'agglomèrent. Cette réaction siège au cœur des étoiles et libère une énergie considérable. Contrôler cette source d'énergie afin de produire de l'électricité présente de multiples intérêts: par exemple, le volume des déchets et les risques liés à l'exploitation actuelle de la fission nucléaire de l'uranium seraient diminués.

La conception d'un réacteur de fusion thermonucléaire deutérium-tritium suppose l'existence d'une couverture lithiée soumise à des températures comprises entre 400°C et 600°C. Physico-chimiquement stable, elle produirait du tritium, issu du bombardement d'atomes de lithium 6 par les neutrons émis lors des réactions de fusion deutérium-tritium du plasma, et recueillerait l'énergie dégagée par ces réactions.

Les céramiques de type aluminat de lithium $\gamma\text{-LiAlO}_2$, et les compositions de type zirconate et titanate de lithium, respectivement Li_2ZrO_3 et Li_2TiO_3 , ont retenu notre attention.

I. LA FUSION NUCLEAIRE CONTROLEE:

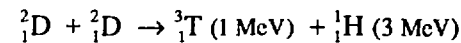
I.1. La fusion nucléaire

La fusion nucléaire correspond à "l'agglomération" de noyaux d'atomes légers. L'énergie cinétique des particules formées, égale à la différence des énergies de cohésion[#], pourrait être récupérée et transformée en chaleur, puis en électricité.

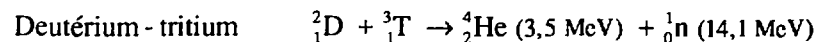
A cette fin, les réactions de fusion les plus intéressantes sont les suivantes:



ou



ou



Ces réactions se produisent lorsque les noyaux, après avoir vaincu la répulsion électrostatique, se sont rapprochés à une distance d'environ 10^{-15} m. L'interaction nucléaire est alors suffisamment intense pour provoquer leur fusion.

I.2. Le confinement d'un plasma:

La probabilité de vaincre la répulsion coulombienne et d'amorcer une réaction de fusion deutérium-tritium (D-T) devient importante lorsque l'énergie cinétique des noyaux excède 5 keV^{##}, avec un optimum à 80 keV. Ceci est synonyme de températures supérieures à 100 millions de degrés. La matière est à l'état de plasma et l'on parle alors de fusion thermonucléaire.

La réaction de fusion s'entretient sans apport d'énergie extérieure lorsque le plasma est en "ignition": la puissance cédée au plasma par les particules α compense son refroidissement caractérisé par le temps de confinement τ . Le domaine d'ignition a été précisé par Lawson en 1957: le produit $n \cdot \tau \cdot T$, de la densité n , du temps de confinement τ et de la température T , doit être supérieur à $5 \cdot 10^{21}$ keV.s.m⁻³.

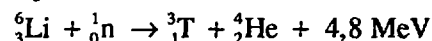
[#] La masse d'un noyau quelconque est inférieure à la somme des masses de ses composants, protons et neutrons. Ce défaut de masse est égal à l'énergie de cohésion, maximale pour les noyaux d'environ 50 nucléons.

^{##} 1 keV correspond à une température environ 12 millions de degrés.

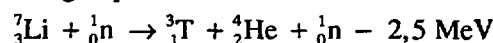
I.3. Vers une source contrôlable d'énergie:

Bien que la radioactivité du tritium[#] pose des problèmes de manipulation, seule la réaction de fusion thermonucléaire deutérium-tritium semble exploitable. La réaction de fusion deutérium-deutérium D-D nécessite en effet des énergies environ dix fois supérieures. Le deutérium constitue 0,015% de l'hydrogène à l'état naturel. En revanche, le tritium n'existe pratiquement pas. Il peut néanmoins être produit par deux réactions de fission du lithium (le lithium naturel contient 7,5% de lithium 6):

* L'une est exoénergétique:



* La seconde est endoénergétique:



Réaliser la fusion nucléaire suppose par conséquent de procéder au confinement d'un plasma équiatomique deutérium-tritium. Deux approches sont envisagées: le "confinement inertiel" où le temps de confinement τ est de l'ordre de la nanoseconde, et le "confinement magnétique" où τ est d'environ une seconde.

Le confinement inertiel s'approche des conditions de grande densité qui règnent dans les étoiles (figure II.1).

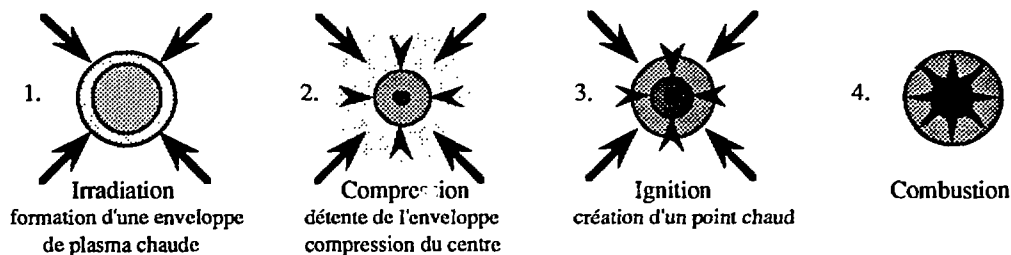


Figure II.1: Le concept du confinement inertiel

Une très petite sphère de silice contient le mélange combustible deutérium-tritium. Irradiée pendant un temps très court par de très puissants faisceaux (lasers ou ions), cette sphère implose et comprime le combustible (l'inertie du matériau empêche la volatilisation de la cible). Il existe alors au centre les conditions (températures, densités) nécessaires à l'amorce de la fusion.

[#] Le tritium se désintègre par émission β^- ($\text{T} \rightarrow {}^3\text{He}^+ + \beta^- + \bar{\nu}_e + 18,5 \text{ keV}$). Sa période de désintégration ($t_{1/2}$) est égale à 12,3 ans.

Le confinement magnétique permet d'isoler, de confiner, le plasma dans un espace restreint où se produit la réaction (figure II.2).

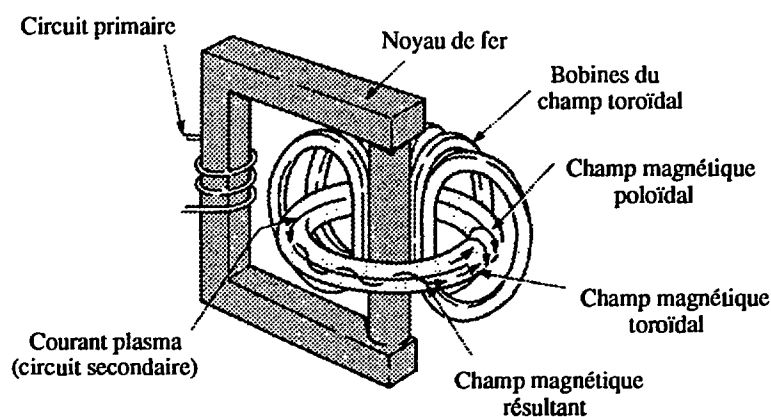


Figure II.2: Principe d'un Tokamak

Le confinement magnétique du plasma, constitué de particules ionisées, peut par exemple être réalisé par des dispositifs de type Tokamak. Les particules sont guidées par des champs magnétiques intenses. Elles décrivent, autour des lignes de champ, des trajectoires hélicoïdales imposées par le champ toroïdal (3,5 Teslas). La dérive des particules vers l'extérieur du tore, due à l'existence d'un gradient du champ toroïdal, est compensée par l'adjonction d'un champ poloïdal. Le champ poloïdal est créé par un courant électrique (3 à 7 méga-ampères) induit à l'intérieur du plasma au moyen d'un transformateur extérieur. Ce courant chauffe le plasma par effet Joule. Des moyens de chauffage auxiliaires, tels que l'injection d'ondes radiofréquence ou d'atomes de grande énergie cinétique (100 keV), permettent d'atteindre les températures requises.

Les résultats les plus avancés ont été obtenus par l'équipe du JET* :

- * Les conditions équivalentes au "breakeven" ont été atteintes par confinement magnétique d'un plasma deutérium-deutérium. Le breakeven correspond au régime où la puissance libérée par les réactions de fusion D-T serait égale à celle nécessaire pour chauffer le plasma.
- * En Novembre 1991, une puissance de 1,7 mégawatts fut produite pendant 2 secondes en injectant une faible quantité de tritium (0,2 gramme, soit 11% du mélange) dans un plasma de deutérium^I.

* Joint European Torus. Tokamak européen situé à Culham, en Angleterre.

^I. JET Team, Nuclear Fusion, 32 (1992) 187

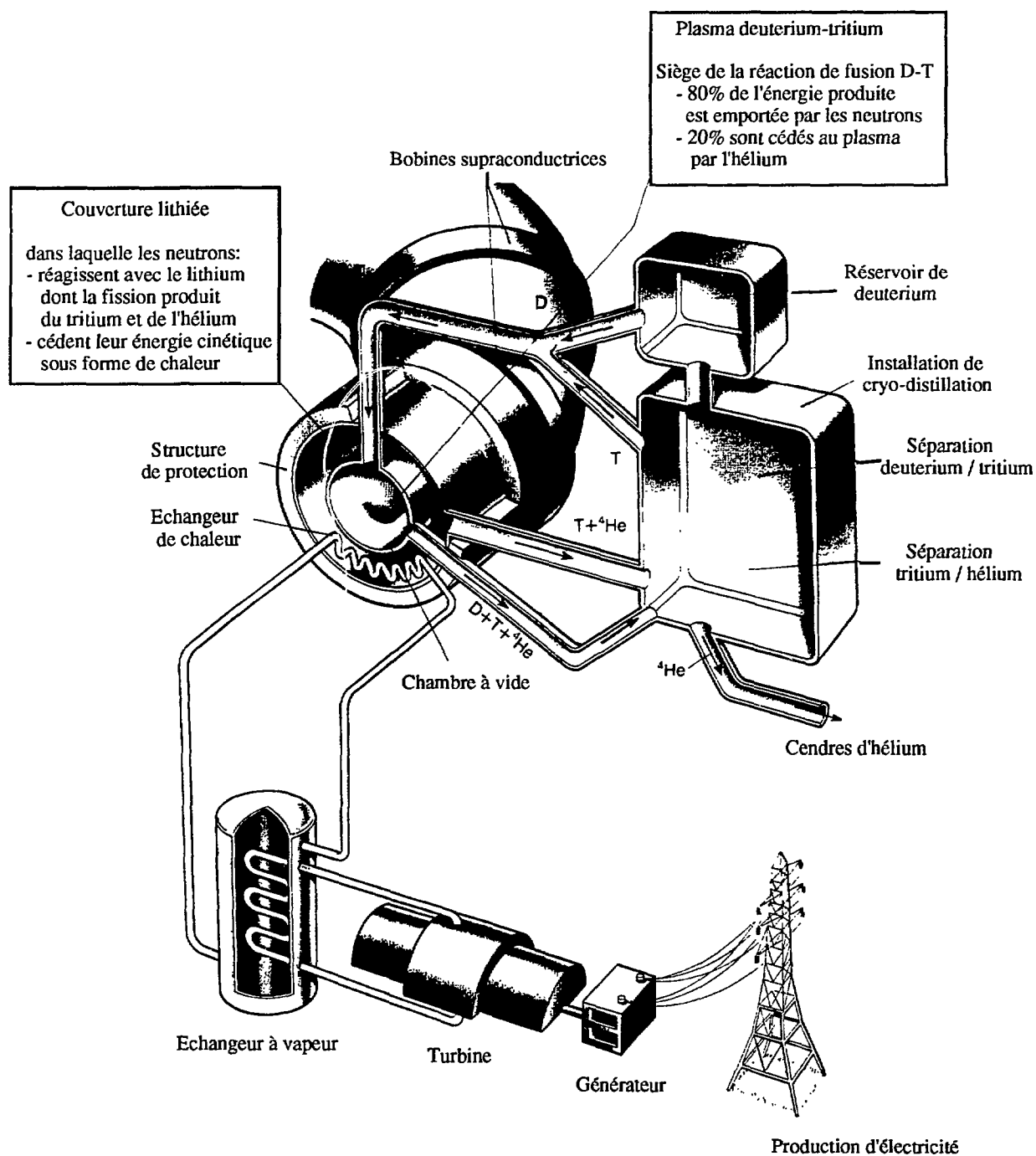


Figure II.3: Description schématique d'un réacteur de fusion thermonucléaire de type Tokamak

II. REACTEUR DE FUSION DE TYPE TOKAMAK:

L'architecture d'un futur réacteur de fusion de type Tokamak est conçue autour d'une chambre torique dans laquelle règne un vide poussé. Cette chambre est entourée d'une couverture dite "tritigène" qui comprend une partie "fertile" lithiée et éventuellement une partie "adaptateur neutronique" contenant du béryllium (figure II.3).

II.1. Principe de fonctionnement:

Le combustible, mélange gazeux équiatomique deutérium-tritium, est introduit dans la chambre à vide torique. Un champ électrique ionise le mélange en une fraction de seconde. Le plasma obtenu est confiné et la réaction de fusion D-T s'amorce en son centre: ${}^2_1\text{D} + {}^3_1\text{T} \rightarrow {}^4_2\text{He} (3,5 \text{ MeV}) + {}^1_0\text{n} (14,1 \text{ MeV})$. Un cinquième de l'énergie dégagée, emporté par les particules α , est cédée au plasma et permet d'entretenir la réaction. Les neutrons emmagasinent les quatre autres cinquièmes de l'énergie produite sous forme d'énergie cinétique. Ils s'échappent du plasma et cèdent leur énergie à la couverture: ils sont thermalisés et multipliés dans la partie "adaptateur neutronique" et réagissent avec le lithium contenu dans la partie fertile. Le tritium issu de cette réaction est injecté dans le plasma et alimente la réaction de fusion. L'ensemble de la couverture est refroidi par un fluide caloporteur mis en circuit avec un ensemble classique de production d'électricité.

II.2. La partie fertile de la couverture :

Plusieurs matériaux pourraient réaliser la fonction tritigène assignée à la partie lithiée de la couverture. Physico-chimiquement stables aux températures de fonctionnement, ils devront de plus être compatibles avec les autres matériaux de la couverture et posséder un comportement adéquat vis-à-vis de l'irradiation neutronique. Les recherches, menées depuis une dizaine d'années au plan international pour développer un matériau tritigène, portent notamment sur les liquides et les céramiques:

- * Le lithium liquide thermalise bien les neutrons.

- * L'alliage lithium-plomb $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ permet une production de tritium élevée (le plomb est multiplicateur de neutrons). Néanmoins, le tritium, très peu soluble dans cet alliage, peut diffuser facilement dans les parois en acier.

Les températures de fusion de ces matériaux permettent d'associer la fonction tritigène et la fonction caloportrice: la fusion du lithium liquide apparaît à 186°C , celle de l'alliage $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ à 235°C . Cependant, ces matériaux, hautement inflammables et corrosifs, posent de sérieux problèmes de sécurité.

- * Les céramiques lithiées offrent par conséquent une alternative intéressante.

III. LES CERAMIQUES TRITIGENES ^{2, 3} :

Les propriétés des oxydes céramiques à base de lithium en font des matériaux intéressants en tant que matériaux de couverture d'un réacteur de fusion. La stabilité, aussi bien chimique que thermique des céramiques candidates, doit permettre de les utiliser aux températures de fonctionnement (400-700°C) de la couverture. Les performances de ces céramiques sont plus précisément évaluées au regard de certains critères⁴ :

- * Il faut en particulier veiller aux problèmes aigus que posent la compatibilité avec les autres matériaux de la couverture^{5,6} et le comportement sous irradiation^{7,8,9}.

- * La dilatation thermique et le comportement thermomécanique sont également importants¹⁰. Bien que ces céramiques n'aient pas de rôle structural, les fractures doivent être évitées afin de minimiser les contacts avec les matériaux de structure et de ne pas affecter la conductibilité thermique.

- * Ces matériaux sont destinés à dissiper la chaleur déposée par les neutrons. Malheureusement, la conductibilité thermique de ces céramiques est en général assez faible^{11,12}. Cette difficulté devrait être contournée par une conception appropriée de la couverture.

- * Enfin, l'aptitude au relâchement du tritium est capitale^{13,14,15}. Le temps de séjour de la totalité du tritium formé dans la couverture doit être court. Pour des raisons de sécurité et d'économie, une quantité trop importante de tritium retenue dans la couverture serait inacceptable.

². D.Suiter, Lithium based oxide ceramics for tritium breeding applications, McDonnell Douglas Astronautics Compagny, Report MDC E2677, June 1983

³. C. Johnson, K. Kummerer, E. Roth, J.of Nucl. Mater., **188** (1988) 155

⁴. N. Roux, C. Johnson, K. Noda, J.of Nucl. Mater. **191-194** (1992) 15

⁵. M. Broc, T. Flament, P. Fauvet, J. Sannier, J.of Nucl. Mater. **141-143** (1986) 611

⁶. P. Hofmann, W. Dienst, Proc. 16th SOFT, Fusion Technol. (1990) 777

⁷. K. Noda, Y. Ishii, H. Matsui, H. Watanabe, Rad. Eff. **97** (1986) 297

⁸. M. Auvray-Gely, A. Perez, A. Dunlop, Philos. Mag. **B57** (1988) 137

⁹. Y. Asaoka, H. Moriyama, K. Iwasaki, K. Moritani, Y. Ito, J.of Nucl. Mater. **183** (1991) 174

¹⁰. G. Dell'Orco, G.C. Bertacci, Proc. ISFNT-2, Fusion Eng. and Design **17** (1991) 161

¹¹. M. Dalle Donne, G. Sordon, Fusion Technol. **17** (1990) 597

¹². J.D. Sullivan, C.L. Brayman, R.A. Verral, J.M. Miller, P.J. Gierszewski, F. Londry, A. Slavin Proc. ISFNT-2, Fusion Eng. and Design **17** (1991) 79

¹³. W. Breitung, H. Werle, J.of Nucl. Mater. **179-181** (1991) 847 (à vérifier)

¹⁴. M. Bricc, J.J. Abassin, C.E. Jonhson, M. Masson, N. Roux, H. Watanabe, Proc. 15th SOFT, Fusion Technol. (1988) 1105

¹⁵. T. Kurasawa, O.D. Slage, G.W. Hollenberg, R.A. Verral, Fusion Technol. **19** (1991) 931

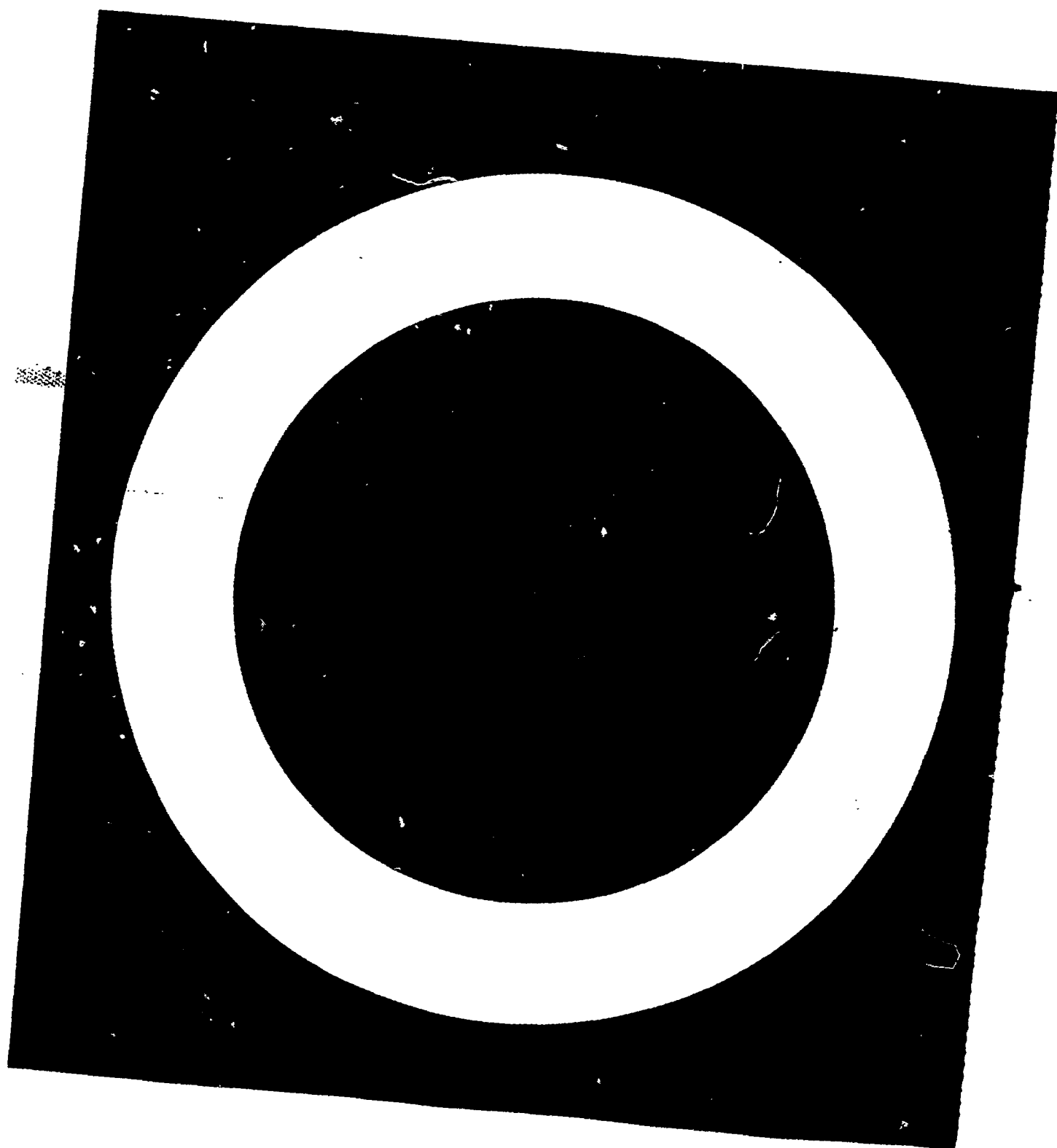
Quatre céramiques, issues de compromis, retiennent actuellement l'attention. Ce sont l'oxyde de lithium Li_2O , et des compositions appartenant aux diagrammes binaires formés par Li_2O avec les oxydes SiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 :

* L'oxyde de lithium Li_2O possède une concentration en lithium et une conductibilité thermique importantes. Néanmoins, sa pression partielle de vapeur d'hydroxyde de lithium LiOH est élevée: en présence d'eau, l'hydroxyde de lithium se forme aisément et altère fortement les caractéristiques mécaniques.

* L'orthosilicate de lithium Li_4SiO_4 affiche la meilleure conduction ionique des céramiques considérées. Son comportement en présence d'humidité est proche de celui de l'oxyde de lithium. Sa stabilité est également compromise lors de la disparition du lithium ("burn-up") sous irradiation neutronique (par formation de phases moins stables).

* Le zirconate de lithium Li_2ZrO_3 relâche très bien le tritium. Son principal inconvénient provient de la formation d'éléments radioactifs lors de l'irradiation. La radioactivité de certains produits d'activation du zirconium naturel décroît en effet selon des périodes de désintégration importantes par émissions de photons γ énergétiques.

* L'aluminate de lithium LiAlO_2 est plus stable que Li_2O . Il possède une assez bonne conductibilité thermique mais de moins bonnes caractéristiques de relâchement du tritium.



IV. LES MATERIAUX ETUDIES

IV.1. Les silico-aluminates de lithium $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$:

IV.1.1. Structures cristallographiques de l'aluminate de lithium LiAlO_2 :

L'aluminate de lithium LiAlO_2 présente trois variétés allotropiques¹⁶ :

* La forme α , de plus grande densité ($3,40 \text{ g/cm}^3$), est stable à basse température. Elle possède une symétrie rhomboédrique et appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$. La maille hexagonale, de paramètres: $a = 2,801 \text{ \AA}$ et $c = 14,214 \text{ \AA}$, contient trois molécules^{17,18}.

On peut décrire cette forme à partir d'un empilement cubique compact d'anions O^{2-} . Les plans de cations monovalents et trivalents sont alternés entre les plans d'anions O^{2-} . Tous les cations sont en coordinence octaédrique. Cette forme, isostructurale à $\alpha\text{-NaFeO}_2$, est une distorsion de la structure NaCl le long d'un axe trigonal¹⁹.

* La forme métastable β ($d = 2,68 \text{ g/cm}^3$) est orthorhombique ($a = 5,283 \text{ \AA}$, $b = 6,306 \text{ \AA}$ et $c = 4,908 \text{ \AA}$).

Cette structure, dans laquelle tous les cations sont en coordinence tétraédrique²⁰, se décrit à l'aide d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène. Les cations, ordonnés, n'occupent qu'un seul type de site tétraédrique. La structure $\beta\text{-LiAlO}_2$ découle subséquentement de celle de la wurtzite (ZnS) dont la distorsion orthorhombique est provoquée par la présence de deux types de cations (figure II.4).

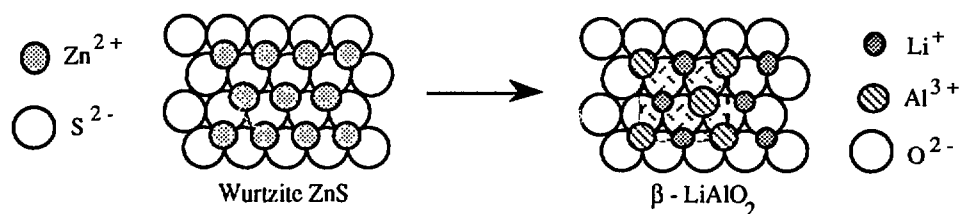


Figure II.4: $\beta\text{-LiAlO}_2$ dérive de la structure de la wurtzite. Une des couches de l'empilement hexagonal compact d'anions est montrée avec une couche adjacente de cations ordonnés sur les sites tétraédriques.

La phase $\beta\text{-LiAlO}_2$ est donc édifiée selon un empilement hexagonal compact de tétraèdres MO_4 qui pivotent de 180° autour de l'axe z lors du passage aux couches

¹⁶. K. Dörhofer, J. Appl. Cryst. 12 (1979) 240

¹⁷. M. Marezio, J.P. Remeika, J. Chem. Phys. 44 [19] (1966) 3143

¹⁸. K.R. Poeppelmeier, D.O. Kipp, Inorg. Chem. 27 (1988) 4523

¹⁹. A.F. Reid, A.E. Ringwood, Inorg. Chem. 7 (1965) 443

²⁰. V.W. Gessner, D. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 505 (1983) 195

adjacentes. Chaque tétraèdre partage chacun de ses sommets avec trois autres tétraèdres sans jamais partager ses arêtes²¹ (figure II.7).

* La forme γ , de plus faible densité (2,61 g/cm³), est stable à haute température. Elle présente une symétrie tétragonale (maille de paramètres: $a = 5,169 \text{ \AA}$ et $c = 6,268 \text{ \AA}$, contenant 4 molécules) et appartient au groupe spatial $P4_12_12$.

Longueurs des liaisons:

Tétraèdre centré sur un atome d'aluminium:

Al - O: (2) 1,755 ; (2) 1,766
O - O: (2) 2,918 ; (2) 2,896 ;
2,737 ; 2,874

Tétraèdre centré sur un atome de lithium:

Li - O: (2) 2,059 ; (2) 1,948
O - O: (2) 3,301 ; (2) 3,296
3,430 ; 2,737

Tétraèdre centré sur un atome d'oxygène:

Al - Al: 3,118 ; Li - Li: 3,091
Al - Li: 2,656 ; 3,055
3,153 ; 3,135

Angles entre les liaisons:

O - Al - O: (2) 110,7° ; (2) 111,9° ;
101,7° ; 109,9°
O - Li - O: (2) 110,6° ; (2) 110,9° ;
83,3° ; 123,4°
Al - O - Al: 87,5° ; 110,5° ;
114,5° ; 115,6°
Al - O - Li: 124,6°
Li - O - Li: 100,9°

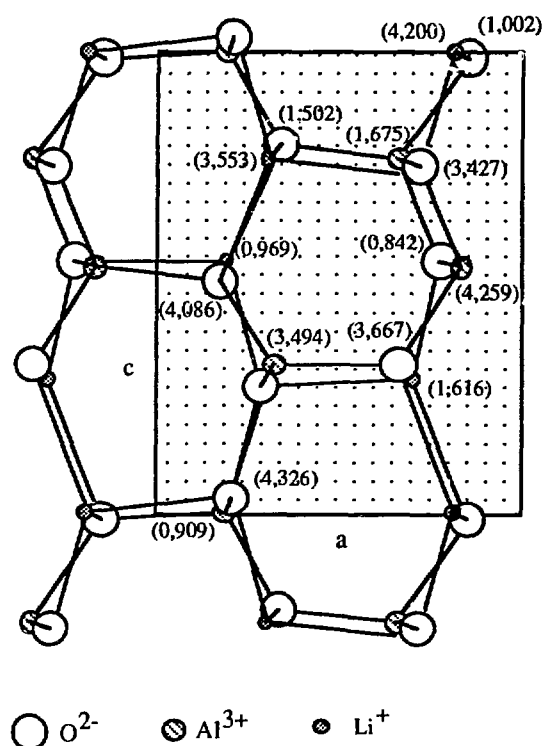


Figure II.5: Projection de la structure γ -LiAlO₂ dans le plan XZ. La hauteur des atomes (entre parenthèses) et les longueurs des liaisons sont données en $\text{\AA}$ (d'après la référence⁷)

Cette structure possède également un empilement anionique de type hexagonal compact. Mais, contrairement à la phase β , les cations sont répartis entre les deux types de sites tétraédriques disponibles (figure II.6).

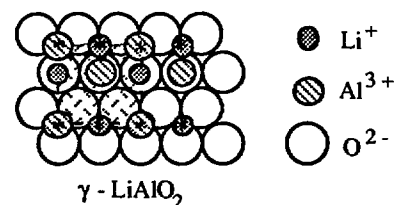
γ -LiAlO₂ est donc constituée d'un réseau tridimensionnel infini de deux types de tétraèdres distordus (AlO₄) et (LiO₄), formés respectivement d'atomes d'aluminium et de lithium au centre et d'atomes d'oxygène aux sommets. Chaque tétraèdre partage une de ses arêtes avec un tétraèdre de type différent. Chaque oxygène est partagé par quatre tétraèdres, deux tétraèdres (AlO₄) et deux tétraèdres (LiO₄)²² (figure II.7).

²¹ A.E. West, Z. für Kristall. **141** (1974) 437

²² M. Marzio, Acta Cryst. **19** (1965) 396

Figure II.6:

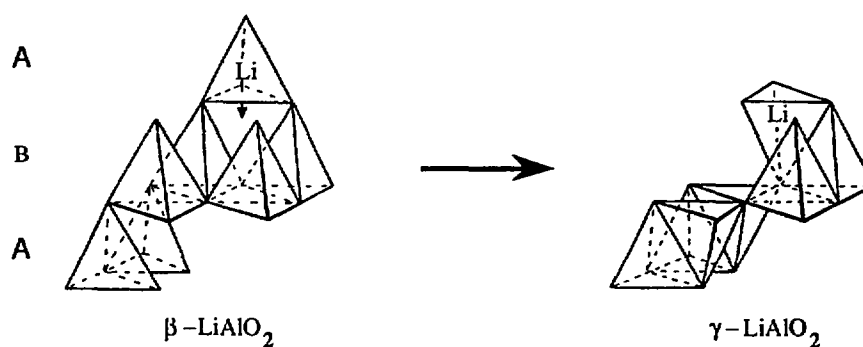
Une couche de l'empilement hexagonal compact d'anions est schématisée. Deux types de sites tétraédriques, T_+ et T_- , sont occupés par les cations. Les cations sur les sites T_+ , marqués par un cercle étoilé, sont coordonnés entre trois atomes d'oxygène de la couche montrée et un atome d'oxygène de la couche supérieure. Les tétraédres ainsi formés pointent au-dessus de la feuille. Les cations dans les tétraédres T_- , qui pointent vers la feuille, sont coordonnés à un atome d'oxygène de la couche montrée.



La cinétique de conversion des phases α - et β - LiAlO_2 en γ - LiAlO_2 est lente. Ces transformations sont quasi-irréversibles et complètes vers 900°C ^{23,24}, mais il semble difficile de déterminer les températures de transition avec précision.

La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ entraîne de profondes modifications structurales: la répartition octaédrique (phase α) des ions oxygènes autour des cations se métamorphose en une répartition tétraédrique (phase γ). L'augmentation du volume moléculaire (+ 30%) associée à cette évolution se manifeste par une importante anomalie dilatométrique.

En revanche, la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ n'implique probablement pas de variation dilatométrique significative (figure II.7). Elle s'effectue selon un mécanisme topotactique simple²⁵ et l'évolution de la structure β vers la structure γ s'opère par inversion de la moitié des tétraèdres par rapport à leur base. Les cations concernés passent d'un site tétraédrique vers un autre en franchissant leur base commune formée par trois anions O^{2-} .

**Figure II.7:** Transformation topotactique de β - LiAlO_2 en γ - LiAlO_2

²³. A.M. Lejus, Rev. Hautes Tempér. et Réfract. 1 (1964) 53

²⁴. S. Hirano, T. Hayashi, T. Kageyama, J. Am. Ceram. Soc. 70 [3] (1987) 171

²⁵. A.R. West, Nature 249 (1974) 245

IV.1.2. Le silico-aluminate de lithium $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$:

Dans le diagramme ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, le composé $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ préparé par réaction à l'état solide a récemment été examiné²⁶ (figure II.8).

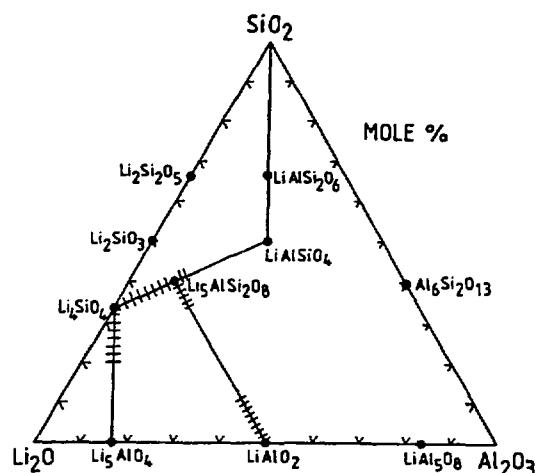
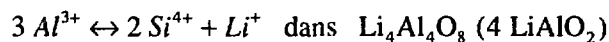


Figure II.8: Diagramme ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (d'après la référence²¹)

La phase tétragonale $\alpha\text{-Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$, stable à haute température, possède une structure de type $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Elle s'en différencie par son groupe spatial et des paramètres de maille légèrement plus petits: $a = 5,106 \text{ \AA}$ et $c = 6,237 \text{ \AA}$. Le passage de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ à $\alpha\text{-Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ s'effectue probablement par un mécanisme de substitution désordonné des sites Al tétraédriques de l'aluminate de lithium:



IV.1.3. La solution solide $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$, avec $0 < x < 0,28$:

Entre elles, les variétés $\alpha\text{-Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ et $\gamma\text{-LiAlO}_2$ engendrent des solutions solides partielles de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ (figure II.8). Le domaine de compositions délimité par $0 \leq x < 0,28$ a en particulier retenu notre attention: il correspond à une augmentation modérée de la concentration en lithium dans la structure $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Ceci permettra de moduler la microstructure de la céramique et d'appréhender le rôle du silicium lors du relâchement du tritium.

²⁶. A. Garcia, G. Torres-Treviño, A.R. West, Solid State Ionics **40-41** (1990) 13

IV.1.4. Préparation de céramiques d'aluminate de lithium γ -LiAlO₂:

Indépendamment de ses caractéristiques tritigènes, l'aluminate de lithium a également suscité l'intérêt en tant que candidat à des applications dans les piles à combustible*. Différentes méthodes de préparation de poudres d'aluminate de lithium ont été développées. Les caractéristiques des céramiques densifiées sont en revanche assez peu mentionnées.

a) Réactions à l'état solide:

Les réactions à l'état solide entre un sel de lithium (le carbonate de lithium Li₂CO₃ ou l'hydroxyde de lithium LiOH) et une alumine (γ -Al₂O₃) à grande surface spécifique sont les plus largement utilisées^{27,28}.

Lors de cette approche traditionnelle de fabrication, l'emploi d'alumines réactives permet d'éviter les étapes de broyage, sources d'impuretés. Les constituants sont mélangés, puis subissent plusieurs étapes de calcination (le chamottage) à 600-750°C pour obtenir la phase γ pure. Mise en forme, cette poudre est densifiée lors d'une cuisson (le frittage) à haute température (1100-1400°C). A ces températures, la volatilisation de l'oxyde de lithium Li₂O empêche de contrôler la stoechiométrie. Or, les évolutions de la microstructure y sont sensibles²⁹. On peut d'ailleurs recourir à une modification de la stoechiométrie initiale pour contrôler la microstructure.

Par exemple, un faible excès de carbonate de lithium Li₂CO₃ favorise la croissance des grains et conduit par conséquent à de très faibles surfaces spécifiques (inférieures à 1 m²/g après une calcination à 700°C pendant 3 heures). Au contraire, un léger déficit en Li₂CO₃ (2 à 5% en poids) permet d'obtenir une poudre calcinée dont la surface spécifique est supérieure à 30 m²/g. La densité de la céramique alors obtenue après un frittage à 1100°C pendant 3 heures reste cependant faible: selon la procédure de pressage (avec ou sans pré-compaction), la densité de la céramique oscille entre 66 et 76 % de la densité théorique³⁰.

* Dans une pile à combustible (Molten Carbonate Fuel Cells - MCFC), le gaz oxydant et le gaz combustible sont respectivement amenés vers une anode poreuse en nickel et une cathode poreuse en oxyde de nickel lithiée. L'anode et la cathode sont séparées par un électrolyte composé d'un mélange eutectique de carbonate de lithium (62%) et de carbonate de potassium (38%). L'électrolyte, en fusion à la température de fonctionnement (650°C), est contenu dans une matrice inerte solide γ -LiAlO₂. (C.A. Reiser, D.L. Maricle, U.S. Patent No 4526845, 1985)

²⁷. K. Kinoshita, J.W. Sim, J.P. Ackerman, *Mat. Res. Bull.* **13** (1978) 445

²⁸. B. Rasneur, *Proc. 15th SOFT, Fusion Technol.* (1988) 1030

²⁹. B. Rasneur, *Fusion Technol.* **8** (1985) 1909

³⁰. B. Rasneur, *Advances in Ceramics, The American Ceramic Society*, **27** (1990) 63

b) Préparation par voie liquide:

Les techniques de préparation des poudres par voie liquide offrent plus de possibilités de contrôle de la stoechiométrie et de la microstructure. Ces méthodes chimiques favorisent le mélange intime des précurseurs en solution et sont susceptibles de conduire à des poudres très réactives. Par-là même, les étapes de broyage peuvent être évitées. Les voies liquides de préparation des poudres laissent donc espérer une pureté et une homogénéité chimique ultimes supérieures à celles obtenues par les réactions en phase solide.

Une variété de réactions chimiques en solution ont permis de préparer des poudres d'aluminate de lithium:

- * imprégnation d'une alumine par un sel de lithium³¹
- * dissolution, suivie d'un séchage par atomisation, d'aluminium métallique dans une solution d'hydroxyde de lithium^{32,33}
- * coprécipitation de solutions de sels de lithium et d'aluminium^{Sim,34}
- * hydrolyse d'alkoxydes métalliques^{35,36}

Ces techniques chimiques de préparation en solution nécessitent toujours une étape de calcination à 600-700°C, voire une étape de filtration: les solvants et les groupements organiques sont éliminés et une poudre cristalline γ -LiAlO₂ est obtenue.

c) Conclusion concernant les méthodes de préparation de LiAlO₂:

Les méthodes de préparation de poudre d'aluminate de lithium développées jusqu'alors impliquent toutes une ou plusieurs étapes successives de calcination (600-750°C). Cette étape vise à obtenir une poudre cristalline γ -LiAlO₂ et, éventuellement, à éliminer les solvants ou les groupements organiques résiduels. Lors de la calcination, les poudres perdent néanmoins de leur réactivité initiale. Des céramiques denses ne peuvent donc être obtenues que par frittage à haute température (1200-1400°C). La volatilisation de l'oxyde de lithium Li₂O empêche alors de contrôler finement la stoechiométrie et la microstructure des céramiques.

Il semble donc délicat de synthétiser des céramiques γ -LiAlO₂ pures avec une stoechiométrie et une répartition de tailles de grains contrôlée.

³¹. J.W. Sim, K. Kinoshita, U.S. Pat. n° 4251600 (1981)

³². B. Schulz, H. Wedmeyer, J. of Nucl. Mater. **139** (1986) 35

³³. D. Vollath, H. Wedmeyer, Advances in Ceramics, The American Ceramic Society, **25** (1989) 93

³⁴. C. Alvani, S. Casadio, L. Contursi, F. Fava, Ceramics Today - Tomorrow Ceramics, Elsevier (1991) 3069

³⁵. C.W. Turner, B.C. Clatworthy, A.H.Y. Gin, Advances in Ceramics, The American Ceramic Society, **25** (1989) 141

³⁶. S. Hirano, T. Hayashi, T. Kageyama, J. Am. Ceram. Soc. **70** [3] (1987) 171

IV.2. Les composés de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_8$ ($x = 0 - 0,1 - 1$):

IV.2.1. Structures cristallographiques de Li_2TiO_3 et de Li_2ZrO_3 :

a) Le titanate de lithium Li_2TiO_3 :

Le titanate de lithium Li_2TiO_3 présente trois formes allotropiques³⁷:

* La forme α ($d = 2,00 \text{ g/cm}^3$) est cubique ($a = 4,50 \text{ \AA}$). Cette phase est métastable et se transforme irréversiblement en $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ à 300°C ³⁸.

* La forme β possède la plus grande densité ($d = 3,43 \text{ g/cm}^3$). Elle présente une symétrie monoclinique (maille de paramètres: $a = 5,041 \text{ \AA}$, $b = 8,806 \text{ \AA}$, $c = 9,726 \text{ \AA}$ et $\beta = 100^\circ 01'$, contenant 8 molécules)³⁹ et appartient au groupe d'espace $C2/c$. Cette forme est stable jusqu'à 1150°C , température à laquelle intervient la transformation réversible $\beta \leftrightarrow \gamma$.

* La forme γ ($d = 2,57 \text{ g/cm}^3$), cubique ($a = 4,135 \text{ \AA}$)⁴⁰, est stable au-dessus de 1150°C .

b) Le zirconate de lithium Li_2ZrO_3 :

Il existe deux variétés cristallines du zirconate de lithium Li_2ZrO_3 :

* La forme basse température, de plus grande densité ($d = 4,15 \text{ g/cm}^3$), est monoclinique (maille de paramètres: $a = 5,442 \text{ \AA}$, $b = 9,022 \text{ \AA}$, $c = 5,419 \text{ \AA}$ et $\beta = 112^\circ 709'$, contenant 4 molécules) et appartient au groupe d'espace $C2/c$ ⁴¹.

* La forme haute température ($d = 4,15 \text{ g/cm}^3$) est tétragonale (maille de paramètres: $a = 8,98 \text{ \AA}$ et $c = 3,42 \text{ \AA}$, contenant 4 molécules)⁴².

La transformation réversible "monoclinique $\leftrightarrow$ tétragonale" a lieu à 1100°C .

Nous allons comparer les structures des phases monocliniques, stables à basse température, du titanate de lithium Li_2TiO_3 et du zirconate de lithium Li_2ZrO_3 .

³⁷. D. Suiter, McDonnell Douglas Astronautics Compagny, Report MDC E2677, June 1983

³⁸. C. Gicquel, M. Mayer, R. Bouaziz, C.R. Acad. Sci. **275** (1972) 1427

³⁹. J.F. Dorrian, R.E. Newnham, Mater. Res. Bull. **4** (1969) 179

⁴⁰. J. Mikkelsen, J. Am. Cer. Soc. **42** (1980) 331

⁴¹. J.L. Horeau, M. Marzio, A. Santoro, R.S. Roth, J. Solid State Chem. **45** (1982) 170

⁴². S.A. Kutolin, N.A. Druz, Inorg. Mat. **1** (1965) 1451

c) Description des phases monocliniques de Li_2TiO_3 et Li_2ZrO_3 :

Les phases monocliniques Li_2TiO_3 et Li_2ZrO_3 dérivent toutes deux de la structure NaCl: dans chacune de ces structures, les anions O^{2-} forment un empilement cubique compact distordu, et les cations, ordonnés, occupent tous les sites octaédriques disponibles; les cations forment également un empilement cubique compact.

Li_2TiO_3 et Li_2ZrO_3 ne présentent toutefois pas la même distribution de cations Li^+ et de cations tétravalents. Pour chaque composé, le plan monoclinique (ab) est presque perpendiculaire à l'un des quatres axes $\langle 111 \rangle$ de la maille de surstructure pseudocubique. Nous allons considérer l'empilement cubique compact des plans de cations selon cette direction²⁶.

La structure Li_2TiO_3 présente deux types de plans de cations: l'un est uniquement composé de cations Li^+ ; l'autre présente un mélange de cations Li^+ et de cations Ti^{4+} dans le rapport 1:2; les plans mixtes ($\text{Li}/\text{Ti} = 1/2$) correspondent à un arrangement hexagonal compact dans lequel les cations Ti^{4+} occupent les sommets des hexagones et les cations Li^+ occupent les centres (figure II.9). Un arrangement donné se répète tous les six niveaux, c'est-à-dire après une séquence d'empilement cubique compact de type AB'CA'BC' (où B', A' et C' sont par exemple les plans constitués uniquement de lithium). Les paramètres de la maille monoclinique idéale sont alors donnés par:

$$a_{\text{monocl.}} = \sqrt{3} a_{\text{hex.}} \quad \text{et} \quad c_{\text{monocl.}} = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{6}}{\sin \beta^*} a_{\text{hex.}}$$

où β^* est défini dans le cas idéal par: $\tan(\beta^* - 90^\circ) = \sqrt{3/2} \sqrt{6} \approx 110^\circ$

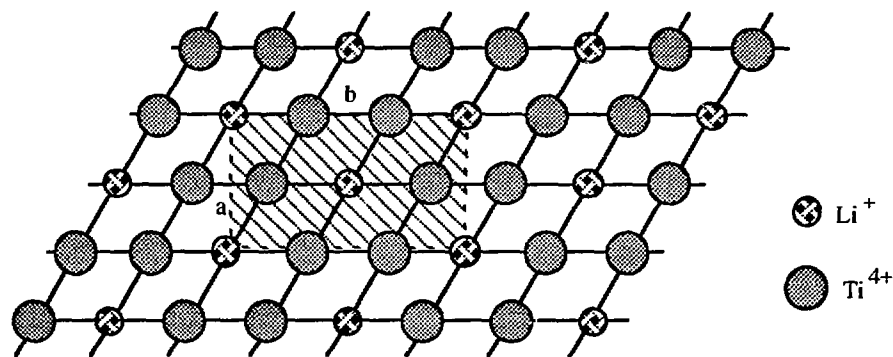


Figure II.9: Plan mixte de cations Li^+ et Ti^{4+} en coordination octaédrique dans la structure monoclinique $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. L'arrangement hexagonal compact du plan représenté ici est régulier. Il est en réalité distordu, ce qui explique le choix de la maille.

Dans la structure Li_2ZrO_3 , tous les plans de cations parallèles au plan (ab) monoclinique possèdent la même distribution, dans le rapport 2:1, de cations Li^+ et de cations Ti^{4+} . Comme dans le cas précédent (Li_2TiO_3), les cations d'un même plan forment un arrangement hexagonal compact. Cependant, dans le cas de Li_2ZrO_3 , les cations Li^+ occupent les sommets des hexagones, tandis que les cations Zr^{4+} occupent les centres. Là encore, un arrangement donné se répète tous les six niveaux.

En fait, à l'exception de Li_2ZrO_3 , tous les composés de type $\text{Li}_2^+\text{M}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ possèdent une structure identique à celle de Li_2TiO_3 . Or, de tous les cations tétravalents qui interviennent dans ces composés, Zr^{4+} est le cation de plus grand rayon ionique. La différence de structure entre Li_2TiO_3 et Li_2ZrO_3 semble par conséquent liée à la différence de taille⁴³ entre Ti^{4+} et Zr^{4+} .

d) Existence de solutions solides:

La substitution $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$ dans la maille cristalline du zirconate de lithium Li_2ZrO_3 ne semble pas conduire à l'existence d'une solution solide totale avec le titanate de lithium Li_2TiO_3 .

Nous avons en effet tenté de préparer, à partir de poudres issues d'une méthode sol-gel (chapitre 5), des composés de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Tant que x reste inférieur ou égal à 10%, les diagrammes de diffraction des rayons X sur des poudres calcinées sont ceux d'une structure monoclinique de type Li_2ZrO_3 . Au-delà ($x > 10\%$), nous avons observé des raies de diffraction supplémentaires caractéristiques d'une phase Li_4ZrO_4 et de la zirconite ZrO_2 monoclinique. Il est probable que cette limite d'existence d'une solution solide soit due à la différence de rayons ioniques entre Ti^{4+} et Zr^{4+} #.

L'élaboration des composés monophasés de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0,1 - 1$) par voie sol-gel sera précisée au cours du chapitre 5.

V. CONCLUSION:

L'aluminate de lithium LiAlO_2 existe sous trois formes cristallines: une forme trigonale (α), une forme orthorhombique (β) et une forme tétragonale (γ). Les transformations des phases α ou β vers la variété haute température γ - LiAlO_2 sont lentes, irréversibles et complètes vers 900°C. Lors de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$, les cations

⁴³ G. Lang, Zeitsch. für anorg. und alleg. Chem. **276** (1954) 77

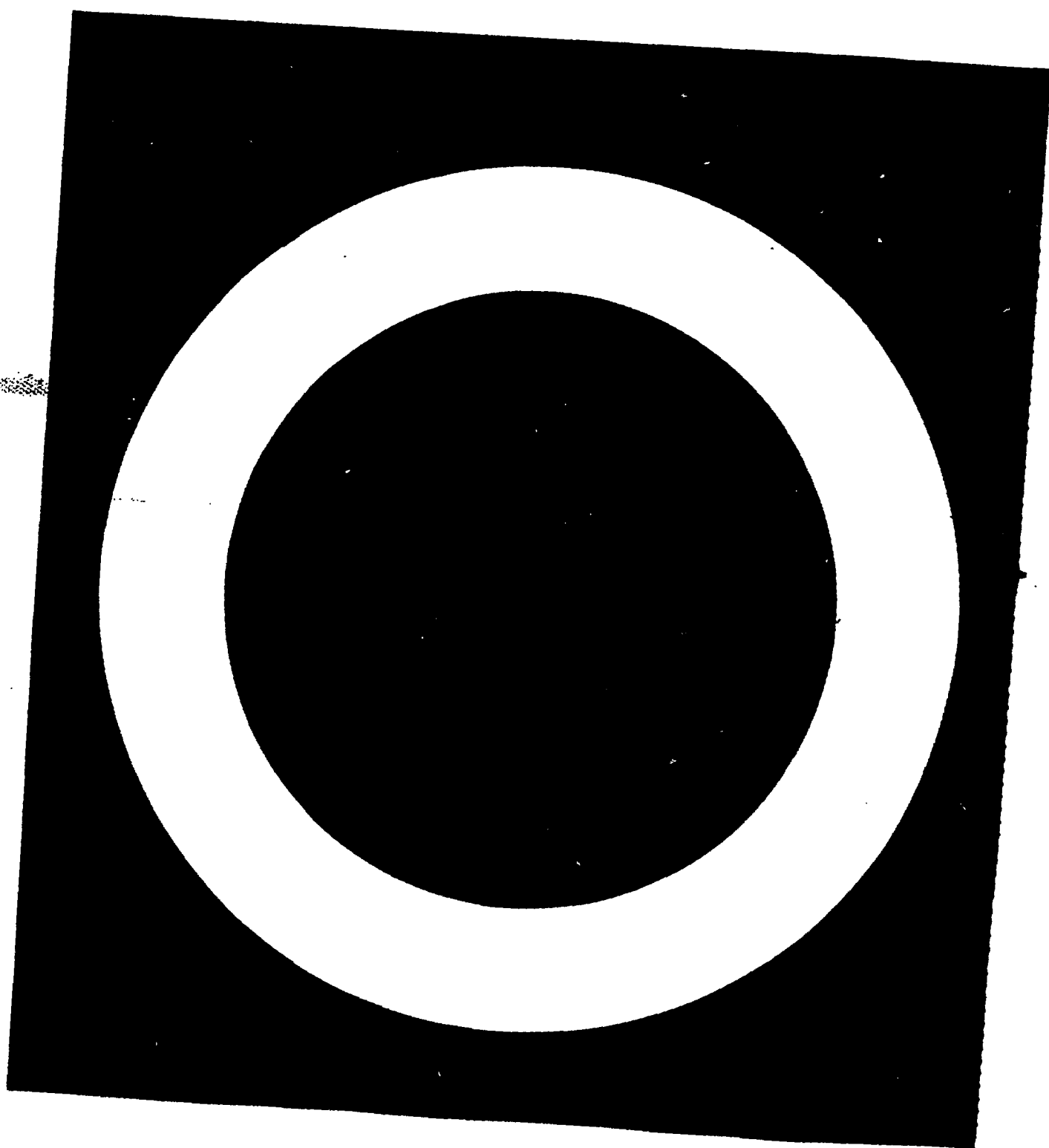
A l'autre bout de la ligne qui joint Li_2ZrO_3 et Li_2TiO_3 , nous avons pu vérifier que la solution solide $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ existait au moins pour $x \geq 90\%$. Il serait par conséquent possible d'étudier les compositions monophasées de type $\text{Li}_2\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ dans laquelle x et y sont tels que: $0 \leq x+y \leq 1$ avec ($0 \leq x \leq 0,1$ ou $0,9 \leq x \leq 1$). Le stannate de lithium possède en effet une structure identique à celle du titanate.

passent de la coordinence 6 à la coordinence 4, ce qui correspond à de profondes modifications structurales. La transformation $\beta \rightarrow \gamma$ est plus douce car elle n'implique pas de variation de coordinence.

Les phases tétraogonales α - $\text{Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ et γ - LiAlO_2 sont isostructurales. La solution solide partielle $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$, limitée à $0 \leq x < 0,28$, correspond donc seulement à une augmentation modérée de la concentration en lithium dans la structure type γ - LiAlO_2 .

Les phases monocliniques Li_2TiO_3 et Li_2ZrO_3 dérivent de la structure type NaCl (coordinence 6 pour les cations) avec un ordre cationique différent. Cette variation de structure est liée à la différence de rayons ioniques entre Ti^{4+} et Zr^{4+} . Elle n'autorise pas l'existence d'une solution solide totale.

Pour ces deux grandes familles structurales, il s'agit donc maintenant d'élaborer des céramiques présentant une stoechiométrie et une répartition de tailles de grains contrôlées. Le chapitre suivant décrit la préparation des céramiques à base d'aluminate de lithium à partir de poudres sol-gel.



PREPARATION DE POUDRES PAR METHODE
SOL-GEL
ET
ELABORATION DES CERAMIQUES DE TYPE
 $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$

Nous présentons dans ce chapitre la préparation par une voie sol-gel alkoxyde-hydroxyde de poudres de type LiAlO_2 .

Cette méthode chimique de préparation de composés de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) fait intervenir des réactions d'hydrolyse-condensation en milieu fortement basique. Nous verrons qu'il est possible, au moins pour $x \leq 0,125$, d'obtenir après séchage des poudres cristallines submicroniques de structure $\beta\text{-LiAlO}_2$. Le frittage direct (c'est-à-dire sans calcination préalable) des poudres compactées permet alors d'obtenir des céramiques isostructurales à $\gamma\text{-LiAlO}_2$ de stoechiométrie et de microstructure contrôlées.

I. POUDRE CERAMIQUE FINE PAR VOIE SOL-GEL:

I.1. La méthode sol-gel:

Le procédé sol-gel repose sur des réactions de polymérisation inorganique effectuées en phase liquide. Les précurseurs utilisés peuvent être des sels minéraux (nitrates, chlorures, ...) ou des composés organométalliques (essentiellement des alkoxydes métalliques). L'hydrolyse de ces précurseurs, puis la polycondensation des espèces hydrolysées, conduisent à la formation de macromolécules d'oxydes hydratés; le liquide se transforme alors en un sol ou en un gel.

I.2. Elaboration de céramiques par polymérisation inorganiques d'alkoxydes:

I.2.1. Les alkoxydes¹:

Les précurseurs utilisés sont des alkoxydes de métaux ou de métalloïdes $M(OR)_n$. Leur structure est fonction de l'élément M et du radical organique R: elle est corrélée à la nature de la liaison $\overset{\delta+}{M}-\overset{\delta-}{O}-R$, marquée par le caractère très électronégatif de l'oxygène (3,5 sur l'échelle de Pauling). L'électronégativité de l'élément M et, dans une bien moindre mesure, le radical organique R, déterminent le degré de polarisation de cette liaison.

Pour les non-métaux (B, Si, Ge,...), la nature covalente de la liaison M-O-R permet aux alkoxydes d'exister sous forme de monomères très volatils.

Pour les éléments métalliques (Al, Zr, ...), l'aspect ionique de la liaison favorise la formation d'oligomères par associations moléculaires (figure III.1).

Le degré d'association décroît lorsque l'encombrement stérique des groupements organiques augmente.

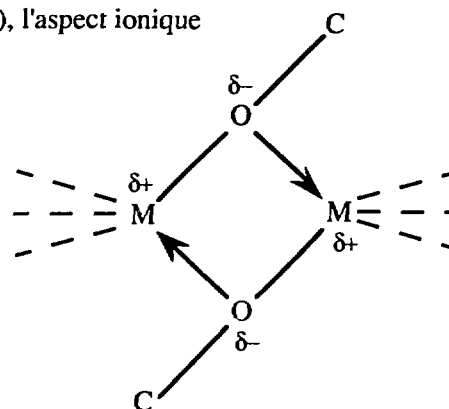


Figure III.1: Associations moléculaires par liaisons datives.

Macroscopiquement, l'aspect des alkoxydes est le reflet de leur structure. Les alkoxydes se présentent, soit sous forme de liquides miscibles aux principaux solvants organiques, soit sous forme de solides qui nécessitent alors une mise en solution dans un solvant organique adapté.

¹. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal Alkoxides (Academic Press, New York, 1978)

Plusieurs étapes interviennent lors de la préparation de céramiques par voie sol-gel ^{2, 3} (figure III.2):

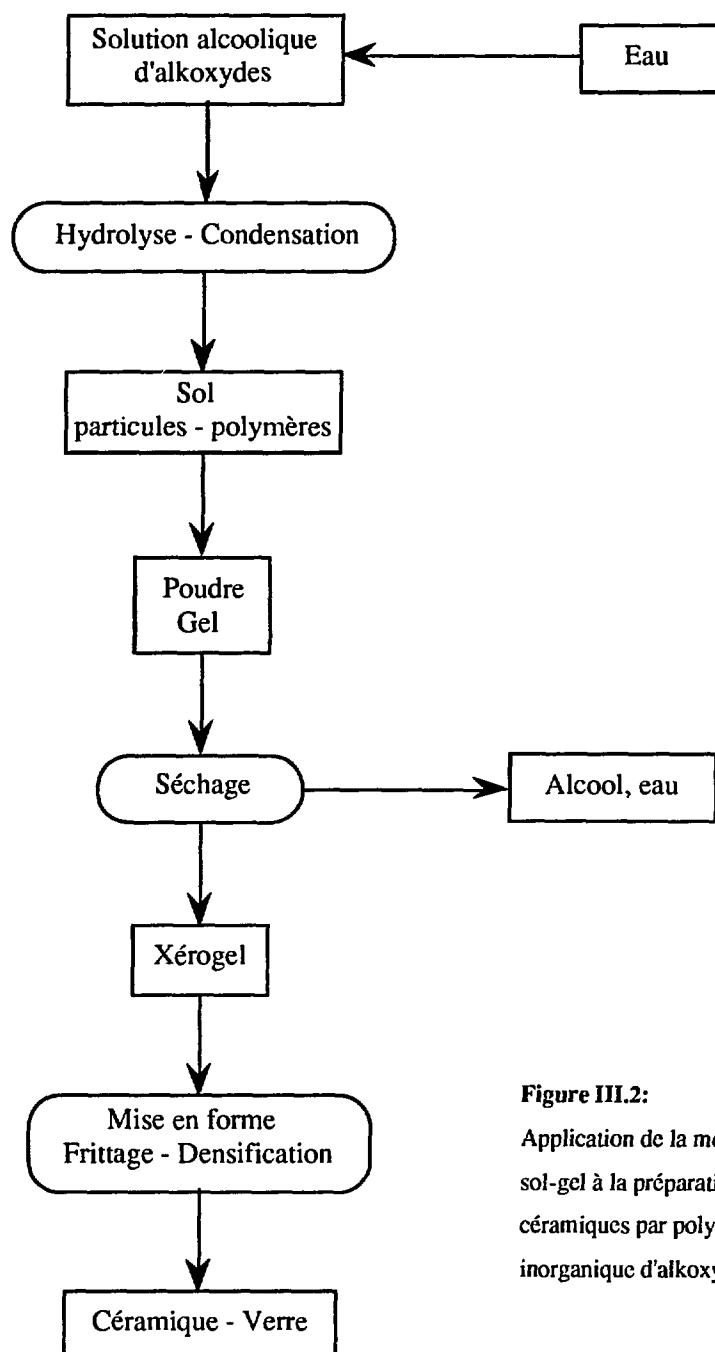


Figure III.2:
Application de la méthode
sol-gel à la préparation de
céramiques par polymérisation
inorganique d'alkoxydes.

². C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science, (Academic Press, New York, 1990)

³. Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes,
Ed. L.C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J., 1988)

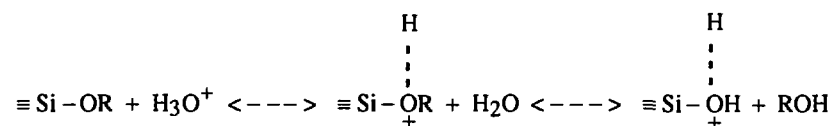
I.1.2.: La polymérisation inorganique des alkoxydes:

Nous allons présenter les réactions d'hydrolyse et de condensation dans le cas de systèmes modèles fournis par les alkoxydes de silicium.

a) L'hydrolyse ^{4,5,6}:

Cette réaction conduit à la formation de groupes silanols selon des mécanismes qui dépendent du pH:

- En milieu acide, la protonation électrophile d'un groupement $\equiv \text{Si}-\text{OR}$ est suivie d'une substitution nucléophile:



- En milieu basique, l'hydrolyse s'effectue par substitution nucléophile avec attaque d'un atome de silicium par un groupe hydroxyle:



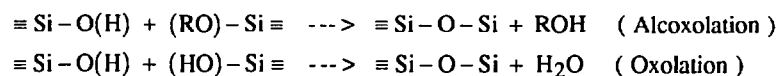
- L'activité acido-basique des groupes silanols est gouvernée selon les équilibres:



En solution aqueuse, le point isoélectrique est à $\text{pH} \approx 2-3$.

b) La condensation:

Deux types de réaction nucléophile peuvent succéder à l'hydrolyse et conduire à la formation de ponts siloxanes:



Ces réactions peuvent commencer avant que l'hydrolyse ne soit complète. Elles conduisent alors à la formation d'un grand nombre d'espèces différentes de type $\text{Si}(\text{OR})_{4-x-y}(\text{OH})_x(\text{OSi})_y$.

⁴. R. Aclion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 5705

⁵. E.R. Pohl, F.D. Osterholtz, Polym. Sci. Techn. **27** (Plenum, New York, 1985) 157

⁶. K.D. Keefer, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **32** (1984) 15

Comme les réactions d'hydrolyse, les réactions de condensation sont catalysées par les espèces chargées⁷.

Suivons par exemple la condensation de deux groupes silanols en fonction du pH d'un mélange d'un alkoxyde de silicium avec un alcool et de l'eau (figure III.3):

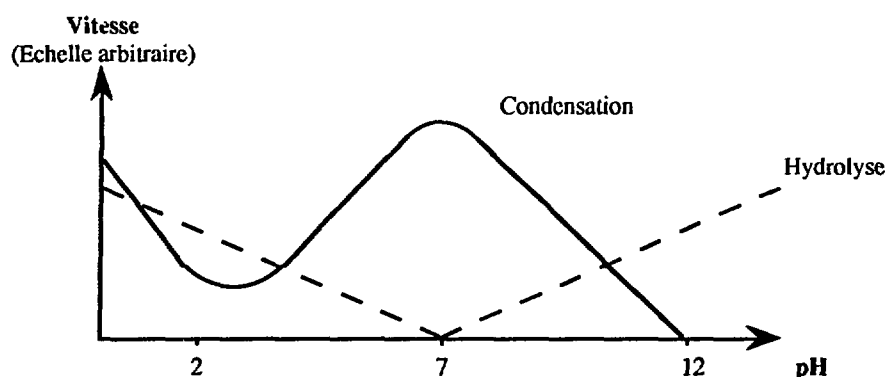
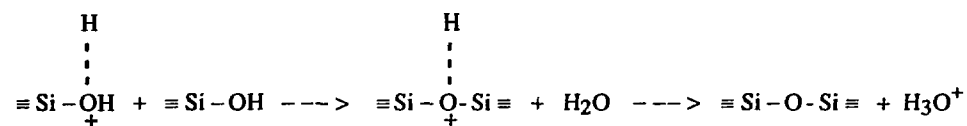


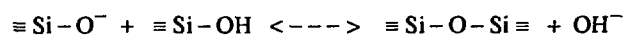
Figure III.3: Cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH.

- Dans un milieu très acide ($\text{pH} < 2$), les cations $\equiv \text{Si} - \text{OH}_2^+$ catalysent la condensation:



Une vitesse minimale de condensation est observée autour du point isoélectrique.

- Dans un milieu faiblement acide ou basique ($\text{pH} > 3$), la réaction de condensation catalysée par les anions $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ est réversible:



L'attaque nucléophile de l'ion hydroxyle sur un pont siloxane favorise la dépolymérisation. Cependant, cette attaque n'est efficace que sur les particules présentant une énergie de surface élevée donc un petit rayon de courbure.

La compétition entre les cinétiques de polymérisation et de dépolymérisation détermine la structure des produits de la condensation. On peut distinguer trois domaines:

⁷. C. Okkerse, Physical and Chemistry aspects of Absorbents and Catalysts, Ed. B.G. Linsen (Academic Press, New York, 1979)

- $3 < \text{pH} < 6-7$: les vitesses de polymérisation et de dépolymérisation sont lentes. De petites particules (1-2 nm), faiblement chargées en surface, se forment par nucléation-croissance. L'aggrégation spontanée de ces particules conduit à un gel alcoolique solide. Ce matériau composite polymère-solvant possède l'aspect du verre (figure III.4)⁸.
- $6-7 < \text{pH} < 11$: les cinétiques de dissolution des petites particules et de déposition de silice sur les plus grosses sont rapides. On observe un mûrissement d'Ostwald: la diminution du nombre de particules est accompagnée d'une augmentation de leur taille moyenne (jusqu'à 100 nm). Les particules, chargées négativement en surface, sont en suspension dans le liquide (sol), et la répulsion électrostatique empêche l'aggrégation. Le passage à un pH acide ou l'écrantage des interactions électrostatiques par utilisation d'un sel ionique permet la déstabilisation du sol et la gélification (figure III.4).
- $\text{pH} > 11$: la dépolymérisation l'emporte et la silice est transformée en silicate soluble.

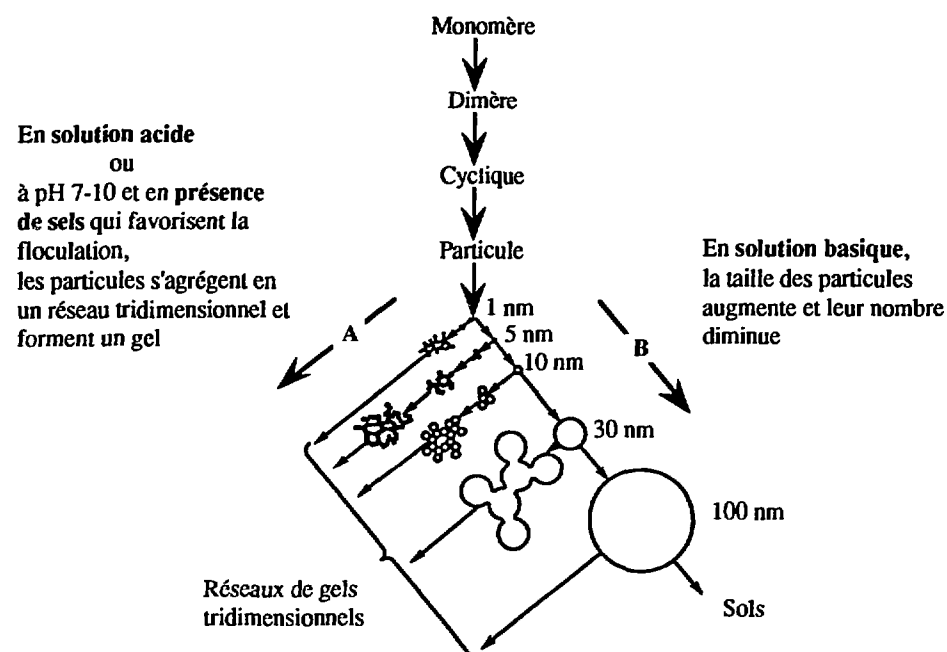


Figure III.4: La polymérisation de la silice aqueuse (d'après R. Aelion et al.⁴)

La structure des polymères formés est donc fortement corrélée aux conditions de pH, de concentration, ... (figure III.4)^{9, 10} : par exemple, une hydrolyse en milieu acide conduit à des structures ramifiées faiblement branchées, caractérisées par une dimension

⁸. Sakka, Kamiya, J. Non Crystalline Solid **48** (1982) 31

⁹. R.K. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley, New York, 1979)

¹⁰. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, J. Non-Crystalline Solids **48** (1982) 47

fractale de masse $d_f^{11, *}$. En contraste, une hydrolyse catalysée en milieu basique peut produire, selon les conditions de pH de la condensation, des particules "rugueuses" caractérisées par une dimension fractale de surface d_s^{**} (condensation acide), ou au contraire des particules colloïdales lisses (condensation basique en excès d'eau)¹².

c) Cinétiques rapides:

Comparés aux alkoxydes de silicium, les autres alkoxydes usuels manifestent fréquemment des cinétiques de réaction beaucoup plus rapides en raison de l'électropositivité généralement plus grande de l'élément métallique. Ce comportement est en particulier exacerbé lorsque l'hydrolyse est menée avec un large excès d'eau. La condensation conduit alors à des espèces polymérisées qui précipitent sous forme de fines particules, amorphes ou cristallisées, ayant une composition proche de celle des hydroxydes. Ce type de comportement a en particulier été mis en évidence sur des alkoxydes d'aluminium^{13, 14}. Il est cependant possible de modifier ces alkoxydes en les complexant, et d'adapter ainsi leur réactivité par un choix judicieux du modificateur.

I.1.3. Le séchage:

Le séchage est un traitement thermique effectué à basse température dont l'objectif est l'évaporation des solvants. Il permet de recueillir une poudre ou un xérogel. Le départ des solvants donne naissance à des phénomènes de capillarité et peut ainsi menacer la structure fragile du gel¹⁵. Le séchage hypercritique pallie à cet inconvénient et conduit à la formation de matériaux très peu denses appelés aérogels.

I.1.4. Le frittage:

Cette étape conduit à une diminution de la porosité du xérogel ou de la poudre mise en forme. La densification de la céramique s'effectue typiquement à une température comprise entre 700°C et 1400°C. Cette température est généralement inférieure à celle nécessaire à la préparation d'un matériau identique par une méthode conventionnelle. Aussi, les problèmes liés à la séparation de phases ou à la volatilisation de certains constituants sont nettement réduits.

¹¹ B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of the Nature*, Freeman, San Francisco (1982)

* Pour les objets fractals en masse, d_f relie la masse du polymère M à son rayon r selon la relation: $M = r^{d_f}$, où $d_f \leq 3$ en dimension 3.

** La dimension fractale en surface d_s relie l'aire d'un objet à sa taille. En dimension 3, d_s varie de 2 pour une surface lisse à 3 pour une surface extrêmement convolutive.

¹² K.D. Keefer, D.W. Schaefer, *Phys. Rev. Letters* **53** (1984) 1383

¹³ B.E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **23** (1973) 803

¹⁴ B.E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 387

¹⁵ G.W. Scherer *J. Non-Cryst. Solid* **87** (1986) 199

II. PREPARATION DE POUDRES $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) PAR UNE METHODE SOL-GEL ALKOXYDE-HYDROXYDE¹⁶:

Pour préparer des poudres d'aluminate et de silico-aluminate de lithium, nous avons utilisé une méthode sol-gel alkoxyde-hydroxyde analogue à celle mise au point par F. Chaput pour préparer le titanate de baryum BaTiO_3 ¹⁷. Dans notre cas, des alkoxydes servent de sources pour l'aluminium et le silicium, et l'hydroxyde de lithium monohydraté est utilisé comme précurseur du lithium.

Afin de favoriser la formation de poudres homogènes ultrafines lors des réactions d'hydrolyse-condensation, nous avons considéré les aspects fondamentaux de la méthode sol-gel. Le choix des liquides précurseurs, la nature du milieu réactif et le contrôle de la réactivité des alkoxydes employés sont déterminants. Nous allons examiner chacun de ces points avant d'exposer la méthode de préparation des poudres.

II.1. Complexité des alkoxydes d'aluminium:

La plupart des alkoxydes d'aluminium sont solides à température ambiante, ce qui témoigne de l'existence d'associations moléculaires stables. La formation de ces associations moléculaires est favorisée par l'aspect ionique de la liaison Al - OR. Le degré d'association de l'alkoxyde dépend alors principalement de l'encombrement stérique des groupes alkyls. Différentes structures peuvent donc être observées (figure III.5), mais la complexité moléculaire résultante se traduit toujours par une perte de réactivité de l'alkoxyde polymérisé.

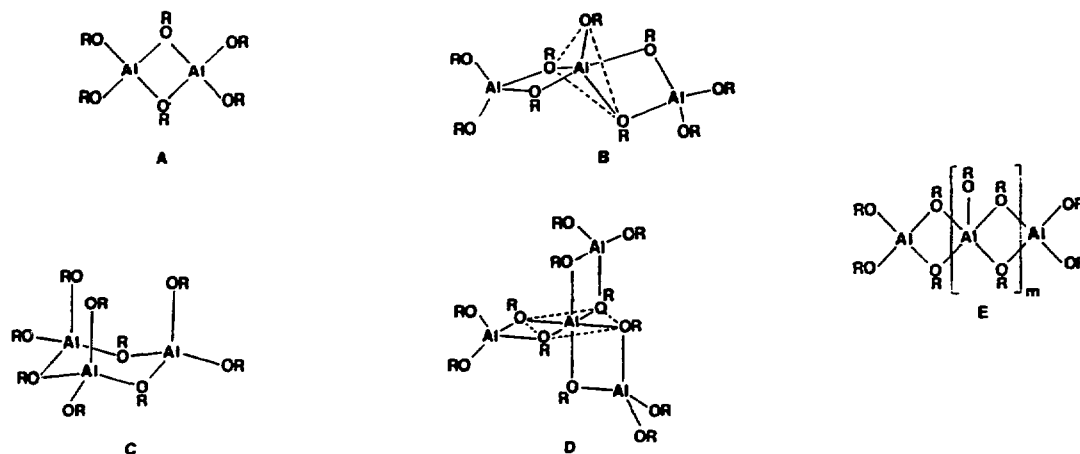


Figure III.5: Structures moléculaires d'alkoxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OR})_3$ (d'après Kriz et al.¹⁸).

¹⁶, O. Renoult, J.P. Boilot, M. Boncoeur, J. Am. Cer. Soc. xx (1994) ppp

¹⁷, F.Chaput, J.P. Boilot, A. Beauger, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 942

¹⁸, O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek, S. Hermanek, J. of Mag. Res. 60 (1984) 375

En fait, le degré d'association, et par conséquent la perte de réactivité de l'alkoxyde, décroissent lorsque l'encombrement stérique des groupes alkyls augmente:

R	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	s-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
χ	4,1	4,0	3,0	3,9	2,4	1,95

Tableau III.6: Degré d'association χ d'alkoxydes d'aluminium Al(OR)₃, en solution dans du benzène en ébullition (70°C), en fonction de la nature du groupe alkyl R (d'après R.C. Mehrotra¹⁹).

Le butoxyde secondaire d'aluminium Al(OBu^s)₃, moins sujet aux associations moléculaires, reste liquide à température ambiante. Cet aspect, associé à la labilité des groupes butoxy, a contribué au choix de cet alkoxyde qui serait composé d'un mélange de dimères (A), de trimères (B) et de tétramères (D) (figure III.5). La composition en oligomères dépend en fait fortement de la concentration, de la nature du solvant et de la température.

Deux tri-sec-butoxydes d'aluminium disponibles commercialement ont été caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire de l'aluminium 27 (figure III.7)²⁰:

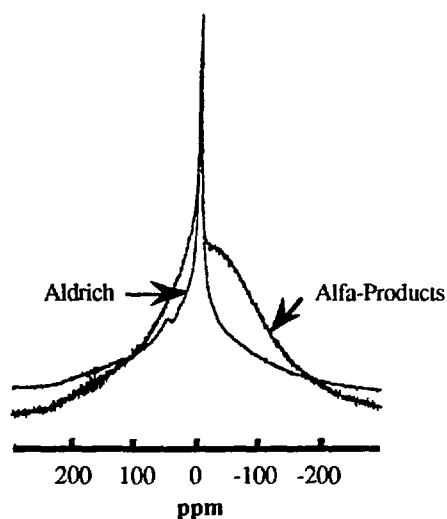


Figure III.7: Spectres RMN de l'aluminium 27, enregistrés à 93,84 MHz pour deux sec-butoxydes d'aluminium en solution dans du butanol. (Al(H₂O)₆)³⁺ est utilisé comme référence de déplacement chimique).

* Le premier est commercialisé à 95% de pureté par Alfa-Products. Il est visqueux et son spectre RMN présente une raie très large. Cet élargissement, attribué à l'existence de liaisons Al-O-Al qui ralentissent les mouvements moléculaires, reflète le degré élevé de polymérisation de cet alkoxyde.

* Le second, commercialisé à 97 % de pureté par Aldrich, est plus fluide. Son spectre RMN présente une raie intense et étroite à 3 ppm et une raie de faible intensité à 60 ppm (le déplacement chimique est noté par référence à Al(H₂O)₆)³⁺). Ces raies correspondent respectivement aux atomes d'aluminium en coordinence octaédrique et aux atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique. Cette structure du spectre reflète un faible degré de polymérisation et a motivé le choix de cet alkoxyde pour préparer les poudres d'aluminate de lithium.

¹⁹. R.C. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc. 30 (1953) 585

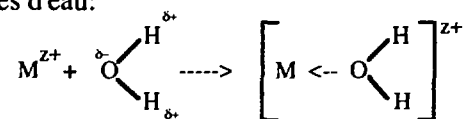
²⁰. M. Smaïhi, Thèse de l'Université Paris XI - Orsay (1990)

II.2. Utilisation d'un milieu basique:

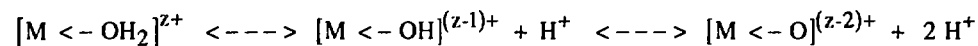
Nous savons que la vitesse d'hydrolyse-condensation des alkoxydes monomères décroît lorsque la longueur du radical alkyl augmente²¹. La substitution des groupes sec-butoxy par une chaîne organique plus courte permettrait donc d'accroître la réactivité de l'alkoxyde liquide $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$. Or, les groupes sec-butoxy sont très labiles et les groupes éthoxy s'y substituent aisément: cet échange a par exemple été mis en évidence pour le sec-butoxyde d'aluminium modifié par l'acétoacétate d'éthyle $(\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3))^{22}$. Le gain de réactivité associé à cet échange peut cependant être anéanti par la formation de nouvelles associations moléculaires...

Nous avons par conséquent utilisé une solution éthanolique fraîchement préparée de butoxyde secondaire d'aluminium. Après l'ajout d'une solution éthanolique d'hydroxyde de lithium monohydraté ($\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$), la solution devient fortement basique et il existe un taux d'échange élevé entre les groupes sec-butoxy et les groupes éthoxy. Cet échange permet l'hydrolyse rapide du précurseur de l'aluminium, ce qui évite le développement d'associations moléculaires. L'hydrolyse complète est obtenue par addition d'eau. Dans ces conditions (eau en excès et basicité de la solution), les espèces stabilisées de l'aluminium sont des monomères tétraédriques²³ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ électriquement neutralisés par les cations Li^+ . La condensation de ces espèces peut alors conduire directement à une structure LiAlO_2 dans laquelle tous les cations possèdent une coordinence tétraédrique.

En effet, lorsqu'un cation M^{z+} est mis en solution dans l'eau, il est généralement solvaté par les molécules d'eau:



Cette solvation s'accompagne d'un transfert électronique. L'affaiblissement des liaisons O - H confère alors des propriétés acides à l'eau de coordination:



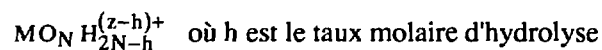
Trois types de ligands sont donc susceptibles d'entourer l'espèce M en milieu aqueux: le ligand aquo (H_2O), le ligand hydroxo ($-\text{OH}$) et le ligand oxo ($=\text{O}$).

²¹. id. ref. 2

²². L. Coury, Thèse de l'Université Paris VI, Novembre 1990

²³. J.W. Akitt, W. Gessner, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 147

Pour un cation M^{z+} qui s'entoure de N molécules d'eau, la formule brute sera:



(h permet de connaître le nombre de protons qui restent dans la sphère de coordination). L'espèce M forme un "aquo-ion" $[M(OH_2)_N]^{z+}$ lorsque $h = 0$ et un "oxo-ion" $[MO_N]^{(2N-z)-}$ lorsque $h = 2N$. Pour $0 < h < 2N$, il existe au moins un ligand hydroxo dans la sphère de coordination²⁴.

Le diagramme "charge-pH" permet de distinguer ces trois domaines (aquo, hydroxo, oxo) en fonction de la valence z de M et du pH de la solution (figure III.8). Dans le domaine aquo, l'espèce M existe sous forme de cation monomère en raison du faible pouvoir nucléophile de l'eau. A l'inverse, dans le domaine oxo, l'espèce M existe sous forme d'anions monomères en raison du faible pouvoir nucléophile du ligand oxo. Dans le domaine hydroxo, la coexistence de tous les ligands autour du même élément M autorise la réalisation des réactions de condensation.

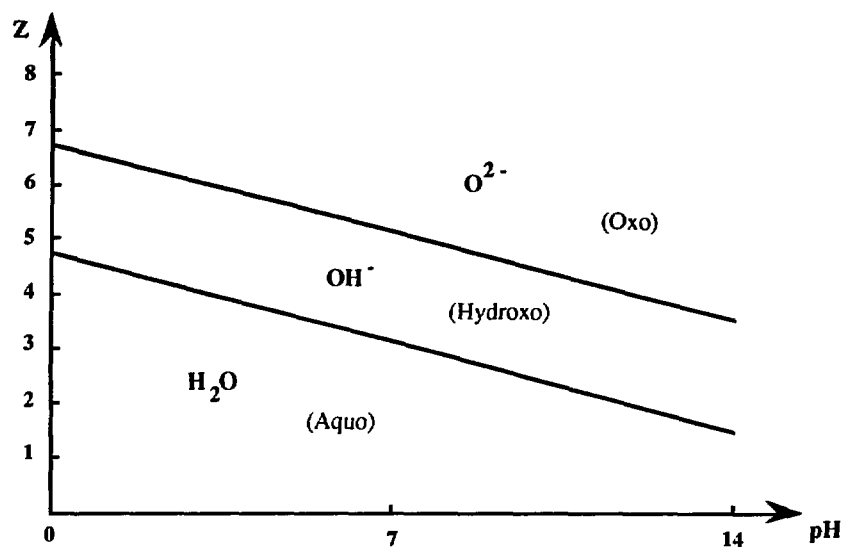


Figure III.8: Diagramme "charge-pH"

Le diagramme "charge-pH" permet donc de comprendre pourquoi, en milieu basique, les cations Al^{3+} s'entourent de ligands hydroxo. Les cations Li^+ existent en revanche sous une seule forme non condensée sur un large domaine de pH.

²⁴ M. Henry, GRECO 93 "Précurseurs moléculaires de matériaux inorganiques" Procédé Sol-Gel, Partie I, Bombanes (1987) Ed. CNRS

En milieu basique, les cations Li^+ peuvent donc stabiliser électriquement les monomères tétraédriques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ formés. L'existence des ligands hydroxo autour de l'aluminium permet la condensation par formation de ponts oxo Al-O-Al.

II.3. Réaction de préhydrolyse des alkoxydes de silicium:

Une précaution supplémentaire a dû être observée lors de la préparation des aluminosilicates $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$. Il est en effet généralement admis que le procédé sol-gel permet d'obtenir des oxydes multicomposants d'une grande homogénéité. En fait, les alkoxydes présentent souvent des vitesses d'hydrolyse et de condensation très différentes: ces réactions sont par exemple beaucoup plus lentes pour les alkoxydes de silicium que pour les alkoxydes d'aluminium¹⁷. Dans un mélange d'alkoxydes, l'hydrolyse et la condensation rapides de l'espèce la plus réactive peuvent ainsi conduire à des inhomogénéités au sein du produit final.

Pour pallier au manque de réactivité de l'alkoxyde de silicium, nous avons eu recours à une réaction de préhydrolyse²⁵. Les cinétiques des réactions d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ou TEOS, sont bien caractérisées par notre laboratoire. Le choix de ce précurseur du silicium s'est donc imposé naturellement. Pour déterminer les conditions de préhydrolyse de cet alkoxyde, nous avons utilisé les travaux de thèse de J.C. Pouxviel²⁶.

²⁵. B.E. Yoldas, J. Mater. Sci. **12** (1977) 1203

²⁶. J.C. Pouxviel, Thèse (1987) Paris VI

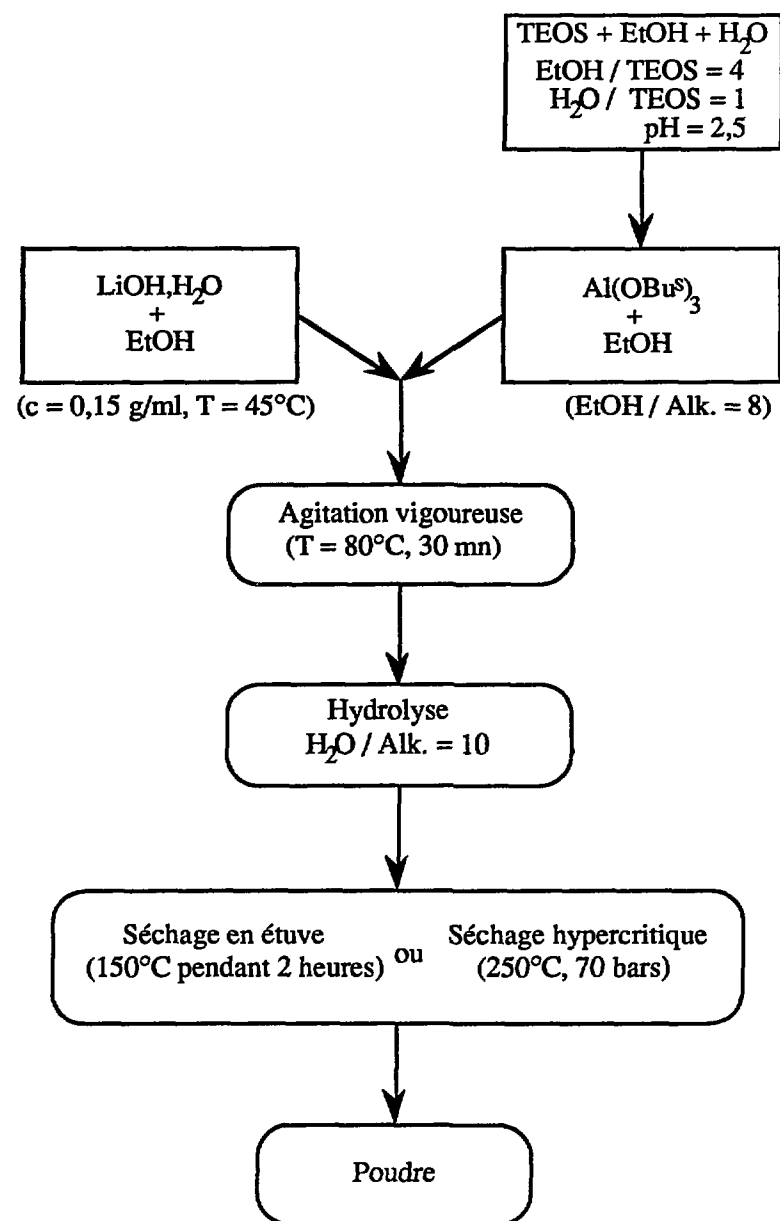


Figure III.9: Organigramme de préparation des poudres d'aluminosilicates $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$.

II.4. Partie expérimentale:

II.4.1. Description de la préparation des poudres:

La préparation des poudres est réalisée dans une boîte à gants sous balayage d'azote. Décrivons chacune des étapes qui jalonnent cette préparation (figure III.9):

1. Le butoxyde secondaire d'aluminium $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ est mélangé à de l'éthanol EtOH. Cette solution, dans laquelle le rapport molaire EtOH/alkoxyde est fixé à 8, est agitée pendant 10 minutes.

Pour les silicoaluminates $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$, une solution éthanolique de tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) est préalablement hydrolysée pendant une heure par une lente addition d'un mélange d'acide nitrique HNO_3 et d'eau ($\text{pH} = 2,5$). Les rapports molaires eau / TEOS et EtOH / TEOS sont respectivement fixés à 1 et 4. Ces conditions acides de préhydrolyse privilégient un taux d'hydrolyse maximum alors que le taux de condensation reste minimal²⁷.

Les solutions éthanoliques de butoxyde secondaire d'aluminium et de TEOS préhydrolysé sont alors mélangées.

2. Une quantité stoechiométrique d'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en suspension avec de l'éthanol (150 g.l^{-1}), est ajoutée à la solution d'alkoxydes.

La température du mélange s'élève jusqu'à 80°C et une solution blanche est obtenue après une agitation vigoureuse de 30 minutes.

3. L'hydrolyse des alkoxydes est complétée par ajout d'eau préalablement déionisée et décarbonatée. Le rapport total eau / alkoxyde est ainsi fixé à 10. Le mélange pâteux et blanc résultant est agité pendant 10 minutes supplémentaires.

4. Un séchage en étuve (150°C pendant 2 heures) ou un séchage hypercritique en autoclave (250°C sous 70 bars) des compositions conduit à la formation de poudres fines.

II.4.2. Techniques de caractérisation des céramiques:

La morphologie des poudres obtenues est examinée par Microscopie Electronique à Balayage et par mesure de la surface spécifique par méthode B.E.T..

²⁷. J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Belocil, J.Y. Lallemand, J. Non-Cryst. Solid **89** (1987) 345

Les évolutions des poudres en fonction de la température sont examinées par analyse thermogravimétrique (A.T.G.), analyse thermique différentielle (A.T.D.) et par diffraction des rayons X (D.R.X. - $\text{CuK}\alpha$).

Les poudres de type LiAlO_2 obtenues sont mises en forme (pastille ou sphère) par pressage isostatique à froid à 200 MPa. L'aptitude au frittage des poudres compactées est étudiée par dilatométrie (vitesse de montée en température $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

Les pastilles sont alors frittées à l'air, sans calcination préalable, dans un creuset en alumine à des températures comprises entre 800°C et 1150°C pendant 2 heures (vitesse de montée en température $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Les échantillons sont noyés dans une poudre de même composition pour prévenir toute dérive de stoechiométrie. La densité relative des échantillons frittés est mesurée par la méthode d'Archimède dans du cyclohexane. La fracture de surface des échantillons densifiés est également examinée par Microscopie Electronique à Balayage.

III. RESULTATS:

III.1. Les céramiques $\gamma\text{-LiAlO}_2$:

Quel que soit le mode de séchage utilisé, les poudres obtenues sont caractérisées par des valeurs de surfaces spécifiques B.E.T. élevées ($92,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un séchage en étuve et $51,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un séchage hypercritique). Une analyse en Microscopie Electronique à Balayage montre que les poudres issues d'un séchage hypercritique sont constituées d'agrégats maléables (fragiles) de particules dont la taille est inférieure à 100 nm . Lors d'un premier chauffage entre 200°C et 500°C , nous avons observé une perte de masse de 5% sur les poudres issues d'un séchage hypercritique et de 12% sur les poudres issues d'un séchage en étuve. Ces pertes de masse restent faibles et sont attribuables au départ des solvants résiduels et à la combustion des groupements organiques non-hydrolysés.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres séchées sont constitués de fines raies qui correspondent à la phase cristalline $\beta\text{-LiAlO}_2$ (figure III.10.a). La transition de phase $\beta \rightarrow \gamma$ a été étudiée par diffraction des rayons X à haute température. La chambre de diffraction, gardée sous air, était chauffée à environ $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La transformation de β - en $\gamma\text{-LiAlO}_2$ est observée entre 816°C et 848°C . Sur ce domaine, on observe trois raies de diffraction qui ne peuvent être attribuées ni à $\beta\text{-LiAlO}_2$, ni à $\gamma\text{-LiAlO}_2$. La transition $\beta \rightarrow \gamma$ s'effectue donc probablement par l'intermédiaire d'une nouvelle phase non-caractérisée. Après calcination à 950°C , la phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ bien cristallisée est obtenue (figure III.10.b).

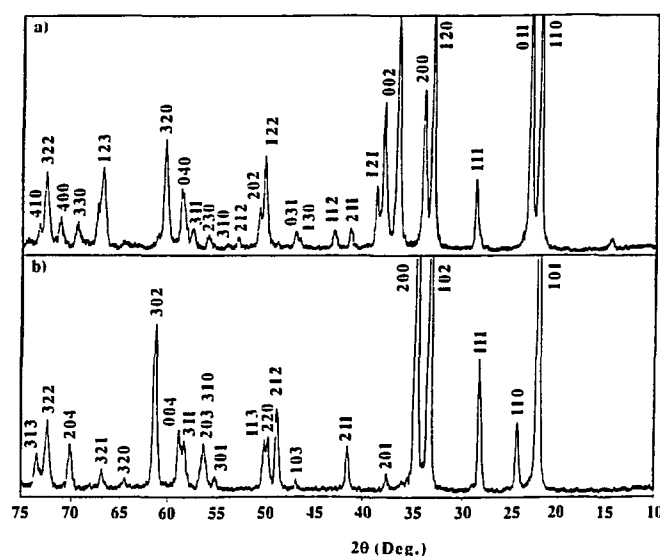
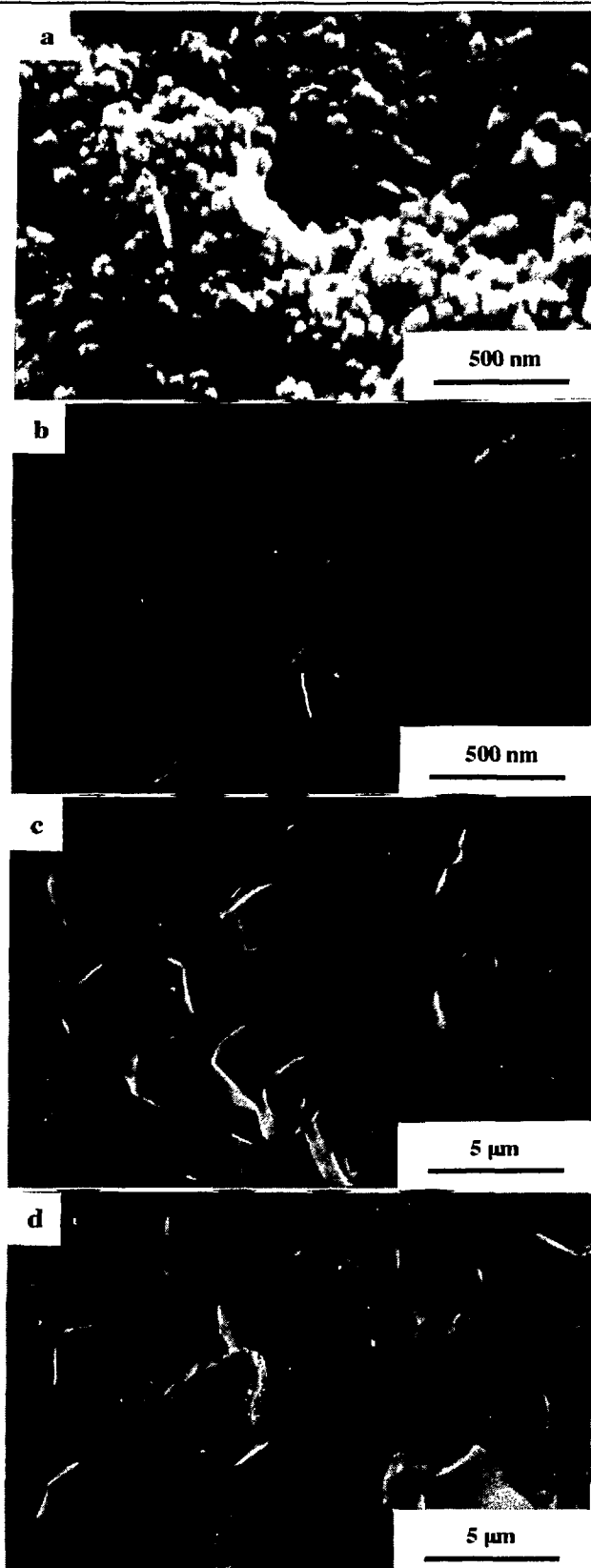


Figure III.10: Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) observés pour une poudre LiAlO_2 pure
a) après un séchage hypercritique (phase $\beta\text{-LiAlO}_2$ pure)
b) après une calcination à 950°C (phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ pure)



Figures III.12: Fractographies en Microscopie Electronique à Balayage de céramiques LiAlO_2 monophasées frittées pendant 2 heures à différentes températures:

- a) 850°C ($d = 70\% d_{th}$)
- b) 1000°C ($d = 92\% d_{th}$)
- c) 1100°C ($d = 99\% d_{th}$)
- d) 1150°C ($d = 99\% d_{th}$)

Le frittage des poudres séchées puis compactées à 200 MPa a lieu entre 850°C et 1150°C, et s'accompagne d'un retrait linéaire de 18% (figure III.11). Conformément à ce que nous attendions, les faibles variations structurales liées à la transition de β - $\rightarrow$ γ - LiAlO_2 ne font apparaître aucune anomalie dilatométrique.

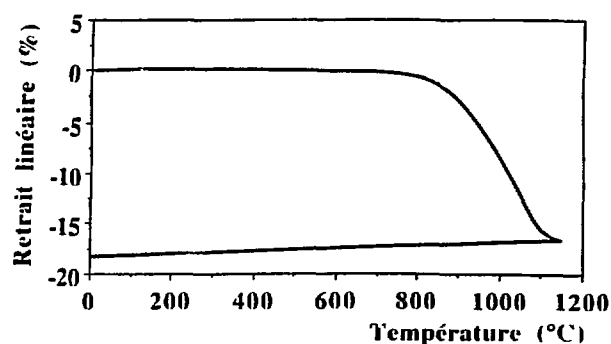


Figure III.11: Analyse dilatométrique de la densification d'une poudre LiAlO_2 séchée en étuve puis compactée à 2 kbars. (vitesse de chauffage: 3°C/mn)

Le frittage à 850°C, et sans calcination préalable, des poudres séchées β - LiAlO_2 permet d'obtenir des céramiques très poreuses ($d = 70\% d_{th}$) constituées de particules ultrafines ($\Phi_{grains} < 0,1 \mu\text{m}$) (figure III.12.a). A 1000°C, la densité relative s'élève à 92% et une microstructure microporeuse à grains fins est observée. Le diamètre des grains est alors de 0,2-0,3 μm (figure III.12.b). A 1100°C, des corps compacts sont obtenus avec une microstructure homogène formée de grains de 2-3 μm de diamètre (figure III.12.c). Finalement, au-dessus de 1100°C, la distribution de taille des grains s'accroît (3-8 μm à 1150°C) (figure III.12.d). Aucun changement significatif n'est observé concernant la dépendance en température de la microstructure des céramiques préparées par frittage de poudres issues d'un séchage hypercritique. Les caractéristiques des céramiques γ - LiAlO_2 pures sont résumées dans le tableau III.13.

Frittage	Diamètre moyen des grains (μm)	Densité relative(%)
850°C, 2 heures	< 0,1	70
1000°C, 2 heures	0,2 - 0,3	92
1100°C, 2 heures	2-3	99
1150°C, 2 heures	3-8	99

Tableau III.13: Caractéristiques des différentes céramiques LiAlO_2 après différents frittages.

III.2. Les céramiques: $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 < x \leq 0,25$):

Les poudres de silico-aluminate de lithium de compositions: $x = 0.0025$, $x = 0.125$ et $x = 0.25$ contiennent respectivement environ 1,1 , 5,7 et 11,6 % de silice SiO_2 en poids. Nous allons comparer les caractéristiques de ces céramiques avec celles de l'aluminate de lithium pur ($x = 0$).

Jusqu'à $x = 0.125$, la présence de silicium ne modifie pas significativement la surface spécifique et la cristallinité des poudres séchées en étuve. L'augmentation du taux de substitution s'accompagne en revanche d'un élargissement du domaine de transformation structurale $\beta \rightarrow \gamma$. Pour $x = 0,125$, cette transition s'effectue entre 746 et 839°C, alors qu'elle a lieu entre 816 et 848°C lorsque $x = 0$.

Pour $x = 0,25$, la réactivité de la poudre séchée est fortement augmentée ($290 \text{ m}^2/\text{g}$). Une phase amorphe est préparée et se transforme directement en une phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ à 768°C.

En conséquence, même pour les compositions riches en silicium, seule une phase tétragonale $\gamma\text{-LiAlO}_2$ bien cristallisée est détectée lors de l'analyse par diffraction des rayons X des poudres calcinées à 1100°C pendant 2 heures . Lorsque le taux de substitution augmente de 0 à 0,25, les paramètres a et c de la maille tétragonale décroissent continuellement, respectivement de 5,169 à 5,153Å et de 6,268 à 6,260Å. (figure III.14). Cette dépendance des paramètres de maille avec x est en bon accord avec l'existence d'une solution solide $\text{LiAlO}_2\text{-Li}_5\text{AlSi}_2\text{O}_8$ dans cette gamme de composition.

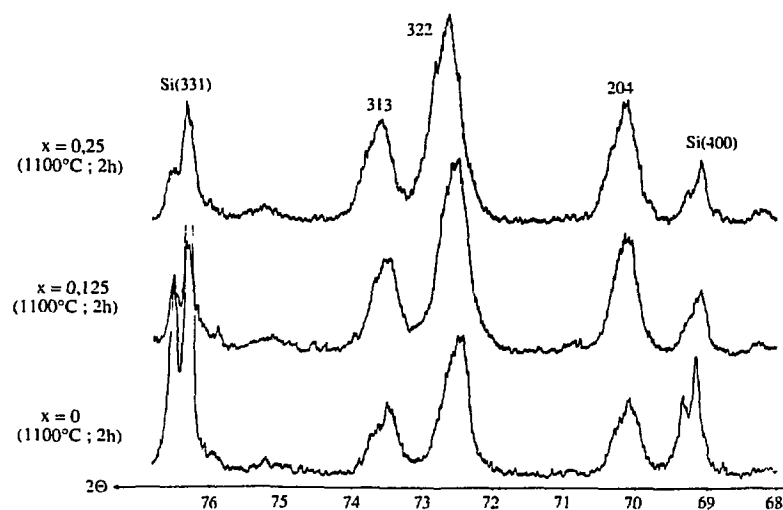
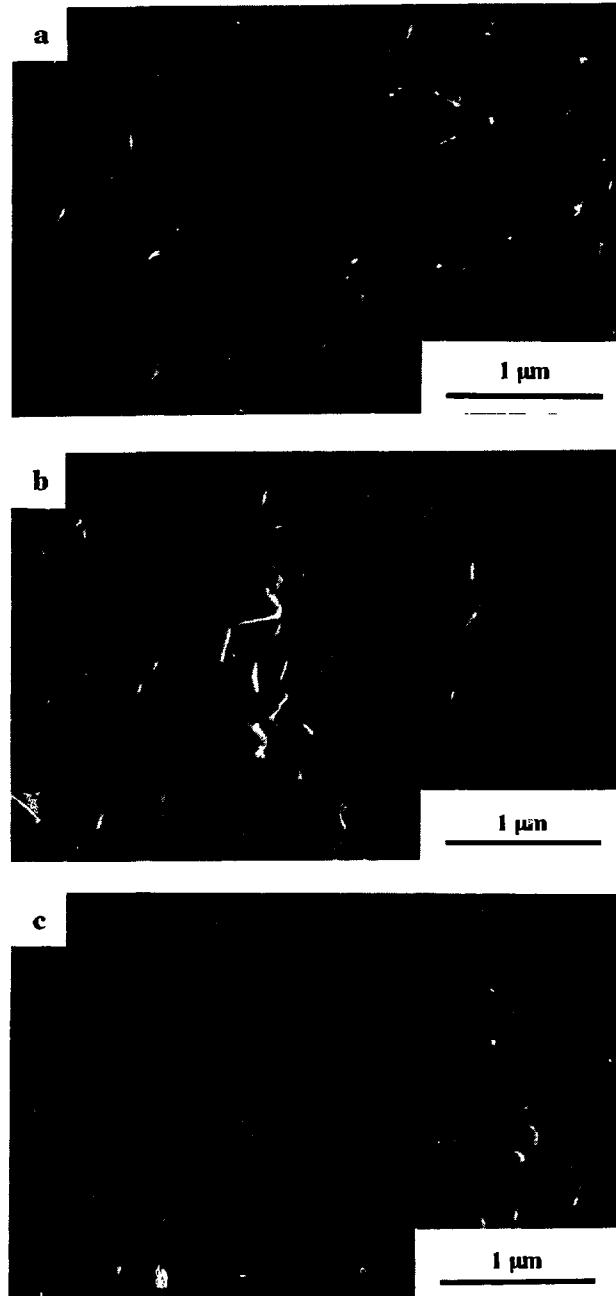


Figure III.14: Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) de poudres $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ calcinées à 1100°C pendant 2 heures. Les raies de diffraction 400-331 du silicium sont prises pour référence. Le déplacement des raies 204-322-313 correspond à l'évolution des paramètres a et c de la maille tétragonale de la structure type $\gamma\text{-LiAlO}_2$ en fonction de x .

La présence de silicium déplace légèrement le domaine de densification vers les températures plus élevées. Après un frittage à 1080°C , une céramique pour laquelle $x = 0,025$ possède une microstructure microporeuse à grains fins: la densité relative est de 85%, et le diamètre des grains est d'environ $0,3 \mu\text{m}$ (figure III.15.a). En augmentant la température de frittage, la densité relative et la taille moyenne des grains augmentent. Finalement, à 1120°C , des céramiques denses ($d = 97\% d_{\text{th}}$) sont obtenues et présentent une microstructure homogène composée de petits grains ($0,5 \mu\text{m}$) (figure III.15.b).



Figures III.15:
Fractographies en Microscopie
Electronique à Balayage de
céramiques $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$
monophasées frittées pendant 2
heures à différentes températures:
a) $x = 2,5\%$, 1080°C ($d = 85\% d_{\text{th}}$)
b) $x = 2,5\%$, 1120°C ($d = 97\% d_{\text{th}}$)
c) $x = 25\%$, 1180°C ($d = 85\% d_{\text{th}}$)

Pour une céramique riche en silicium, $x = 0,25$, la courbe dilatométrique montre un retrait à 200-300°C dû au départ des groupements organiques piégés dans la poudre amorphe (figure III.16). De plus, la cinétique de densification est drastiquement augmentée par la grande réactivité initiale de la poudre et modifie l'évolution de la microstructure (figure III.15.c).

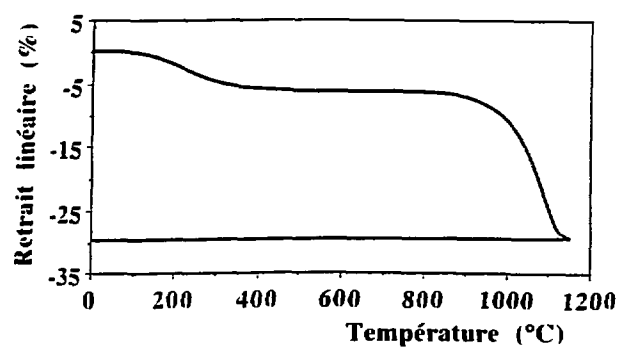


Figure III.16: Analyse dilatométrique de la densification d'une poudre $\text{Li}_{4,25}\text{Al}_{3,25}\text{Si}_{0,5}\text{O}_8$ séchée en étuve puis compactée à 2 kbars (vitesse de chauffage: 3°C/mn).

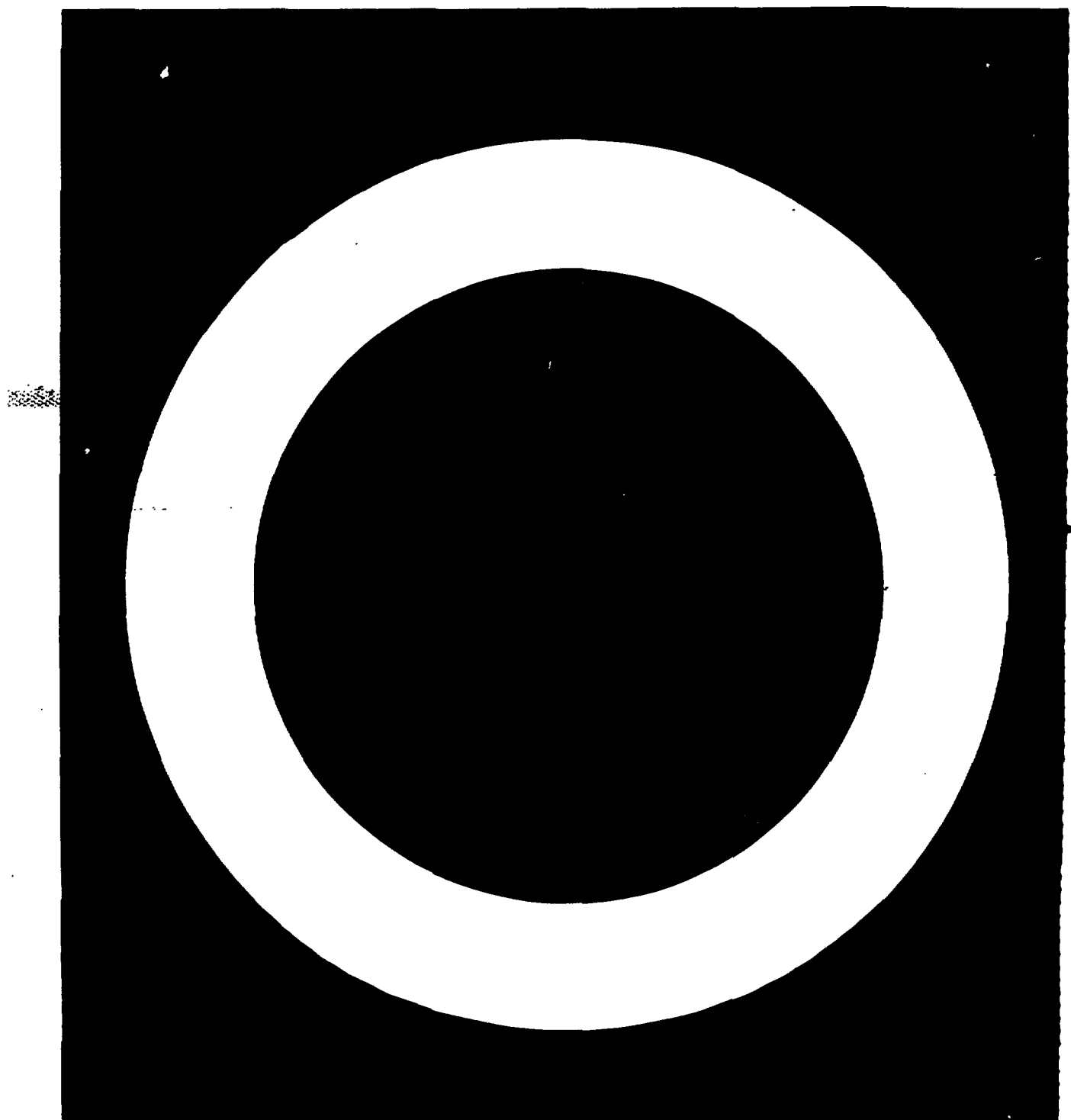
IV. CONCLUSION:

Nous avons développé une voie alkoxyde-hydroxyde pour préparer des poudres de compositions $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Les aspects fondamentaux de la méthode sol-gel ont guidé notre démarche. Nous avons ainsi choisi d'utiliser un alkoxyde d'aluminium non polymérisé et l'hydroxyde de lithium monohydraté. Nous avons également préhydrolysé le précurseur du silicium afin d'accroître sa réactivité.

L'ajout d'un excès d'eau à une solution éthanolique des précurseurs permet d'hydrolyser totalement les alkoxydes. De plus, la basicité de la solution permet probablement la formation d'espèces intermédiaires constituées de tétraèdres $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ électriquement neutralisés par des cations Li^+ . La condensation par ponts oxo Al-O-Al conduit directement à la formation d'une structure de type $\beta\text{-LiAlO}_2$.

La transformation topotactique $\beta \rightarrow \gamma\text{-LiAlO}_2$ a lieu sur une large plage de températures (746-838°C pour $x = 0,125$). Cette transition s'effectue probablement par l'intermédiaire d'une nouvelle phase non-caractérisée, mais ne donne lieu à aucune anomalie dilatométrique. Nous avons ainsi pu préparer des céramiques denses de type $\gamma\text{-LiAlO}_2$ par frittage direct des poudres de type $\beta\text{-LiAlO}_2$. Ainsi, une céramique $\gamma\text{-LiAlO}_2$ monophasée (99% d_{th}) a été obtenue par un frittage à 1100°C.

En fait, par frittage à une température comprise entre 850°C et 1100°C, nous obtenons des céramiques de stoechiométrie contrôlée et une large gamme de microstructures homogènes. Ces céramiques nous serviront de "modèles" pour étudier le relâchement du tritium.

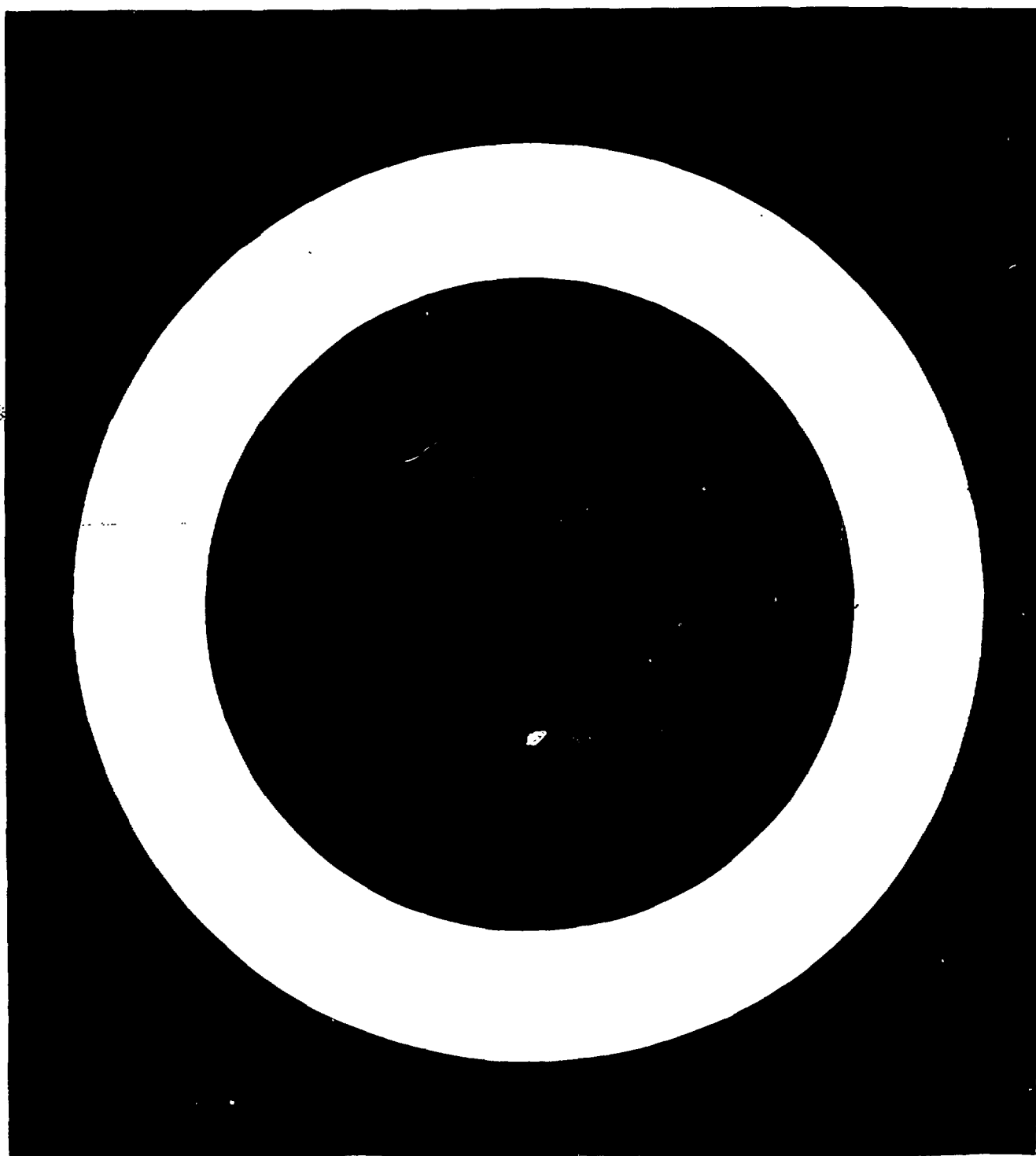


LE RELACHEMENT DU TRITIUM PAR LES CERAMIQUES A BASE D'ALUMINATE DE LITHIUM

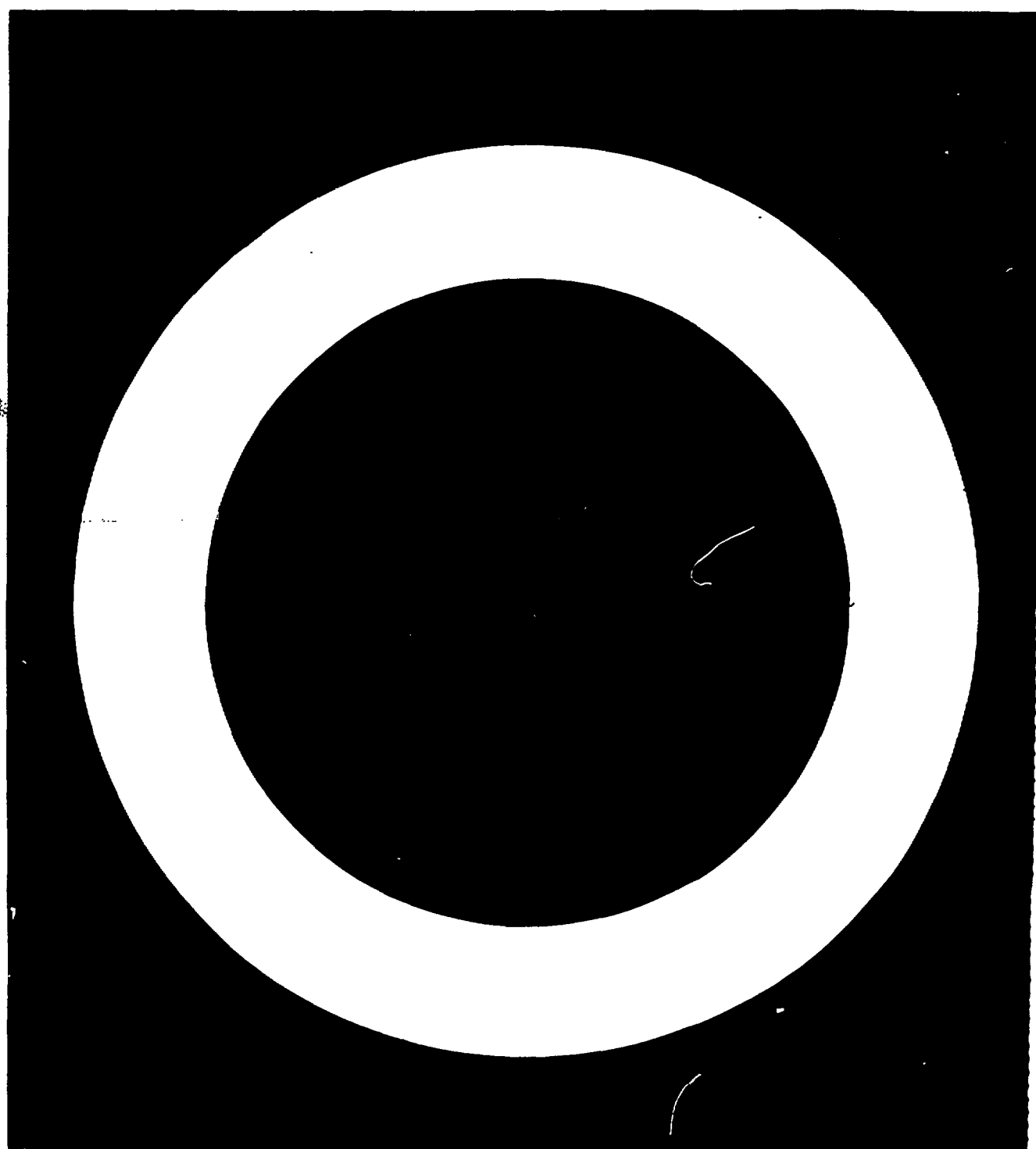
Au cours de ce chapitre, nous allons étudier le relâchement du tritium par des céramiques de type aluminat de lithium préparées par voie sol-gel.

Dans une première partie (A), nous décrirons les échantillons, les différentes étapes de préparation préalables à leur irradiation, puis le dispositif expérimental utilisé. Les expériences hors-pile montrent l'importance de la microstructure et de la composition de la céramique pour le relâchement du tritium. A l'issue de ces expériences, il semble que la cinétique de relâchement soit fortement dépendante de la microstructure de la céramique et de processus de surface.

Dans une seconde partie (B), nous confronterons les résultats expérimentaux à des modèles simples de cinétique de relâchement. Il sera alors nécessaire de prendre en compte la microdynamique des espèces tritiées pour interpréter correctement l'ensemble des résultats.



**LES ECHANTILLONS,
L'EXPERIENCE DE RELACHEMENT DU TRITIUM
APRES IRRADIATION DES ECHANTILLONS
ET
LES RESULTATS EXPERIMENTAUX**



I. LES ECHANTILLONS:

I.1. Mise en forme des échantillons:

Les échantillons utilisés lors des expériences de relâchement du tritium se présentent sous forme de sphères d'environ 4 mm de diamètre. Ces billes peuvent être obtenues par une technique manuelle d'abrasion, mais peuvent par là même être polluées. Nous avons par conséquent fabriqué des gaines de latex à l'allure de quilles au col très étroit. Après le pressage isostatique à froid de cette forme remplie de poudre, la partie sphérique et la partie cylindrique de la céramique peuvent aisément être détachées. La bille obtenue est alors consolidée au cours d'un traitement thermique de frittage.

I.2. Les différents types d'échantillons:

Plusieurs lots de céramiques ont été préparés selon cette technique. Ils peuvent être distingués selon la composition, la densité relative et la taille moyenne des grains des céramiques. Pour chacun des lots, la fracture d'un échantillon a été observée en Microscopie Electronique à Balayage avant irradiation.

I.2.1. Les échantillons de type "aluminate de lithium":

Nous avons étudié trois variétés microstructurales de l'aluminate de lithium γ -LiAlO₂ monophasées, préparées à partir d'une même poudre et issues de frittages réalisés à des températures différentes:

(i) Les échantillons de la première variété (LA-p) présentent une microstructure homogène ultra-fine composée de grains dont le diamètre est de l'ordre de 0,1 μ m. Les céramiques de ce type sont très poreuses (environ 40% de porosité) et présentent une surface spécifique de 29,8 m²/g (B.E.T.). En fait, nous pouvons comparer ces échantillons à de la poudre agglomérée et très faiblement consolidée.

(ii) Pour la seconde variété (LA-d), la microstructure des céramiques est homogène, microporeuse et composée de grains d'environ 0,3 μ m de diamètre. La densité relative des échantillons est de 82%, et la surface spécifique est de 4,2 m²/g.

(iii) Les céramiques de la troisième variété (LA-td) sont beaucoup plus denses (95%) et constituées de grains (grandes zones fondues) de plusieurs microns. Cette microstructure résulte d'un frittage à 1200°C.

I.2.2. Les silico-aluminates de lithium:

Les composés de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ont été examinés pour trois taux de substitution: $x = 2,5\%$, $x = 12,5\%$ et $x = 25\%$. Afin de favoriser les comparaisons, nous avons tenté, pour chacun de ces taux, de conserver les caractéristiques des échantillons de type LA-d ($x = 0$). De ce fait, la porosité et la taille de grains des billes de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ sont respectivement voisines de 18% et 0,3 μm . Nous avons également préparé un silico-aluminate de lithium beaucoup plus dense pour $x = 2,5\%$.

I.2.3. Les échantillons à base d'aluminate et dopés avec du borate de lithium:

Ces échantillons sont constitués de grains d'aluminate de lithium et de joints de grains plus riche en lithium. Cette zone riche en lithium est formée à l'aide d'un borate de lithium. Ces échantillons possèdent également une porosité et une taille de grains comparables à celles des échantillons de type LA-d (aluminate de lithium monophasé).

	LiAlO_2			$\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$			
Silicium ($x = \% \text{ mol.}$)	0			2,5	2,5	12,5	25
Densité(g/cm^3)	1,56	2,16	2,49	2,15	2,53	2,32	2,19
Densité relative (%)	60	83	95	82	97	88	83
$\varnothing_{\text{MEB}}$ grains (μm)	0,1	0,3	> 5	0,3	(2)	0,3	0,3
Surface spécifique (m^2/g)	29,8	4,2	0,07				

Tableau IV.1: Caractéristiques des différentes céramiques monophasées étudiées.

I.3. Irradiation des échantillons:

Quelques étapes de préparation des billes lithiées sont nécessaires à l'étude du relâchement du tritium:

Les échantillons, placés dans des ampoules de quartz, sont préalablement dégazés sous un vide primaire à 10^{-2} bar pendant 3 heures à 650°C . A l'issue de ce dégazage, les ampoules sont remplies d'hélium[#] (200 Torrs), scellées, et placées dans un container en aluminium (AG3 ou AG9).

[#] L'hélium contenu dans l'ampoule permet de dissiper la chaleur formée dans la céramique au cours de l'irradiation.

L'ensemble est alors irradié par des neutrons dans le réacteur expérimental Osiris au Centre d'Etude Nucléaire de Saclay. Le flux est environ de $4.10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les neutrons thermiques et de $4.10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les neutrons rapides. Au cours de cette irradiation, le lithium 6 contenu dans la céramique est transformé en tritium. La durée de l'irradiation varie typiquement de 1 à 10 heures. Compte tenu de la répartition spatiale parabolique du flux neutronique, les échantillons contiennent finalement de 100 μCi (Curie) à 5 mCi de tritium.

Après l'irradiation, l'ensemble container-quartz-bille émet des rayonnements γ très énergétiques. Ces rayonnements proviennent majoritairement de l'activation des impuretés contenues dans le container en aluminium. Ils peuvent également être dus à l'activation d'éléments qui entrent dans la composition de la céramique. Les échantillons ne sont disponibles pour l'étude du relâchement du tritium que lorsque les rayonnements γ ne présentent plus de danger. Lors de nos expériences, le "temps de refroidissement" a pu varier de quelques semaines à quelques mois.

II. EXPERIENCE HORS-PILE DE RELACHEMENT DU TRITIUM:

II.1. Appareillage et déroulement d'une expérience de relâchement:

L'étude du relâchement du tritium est effectuée à l'aide d'un dispositif spécialement adapté à la manipulation de matériaux radioactifs (figure IV.2).

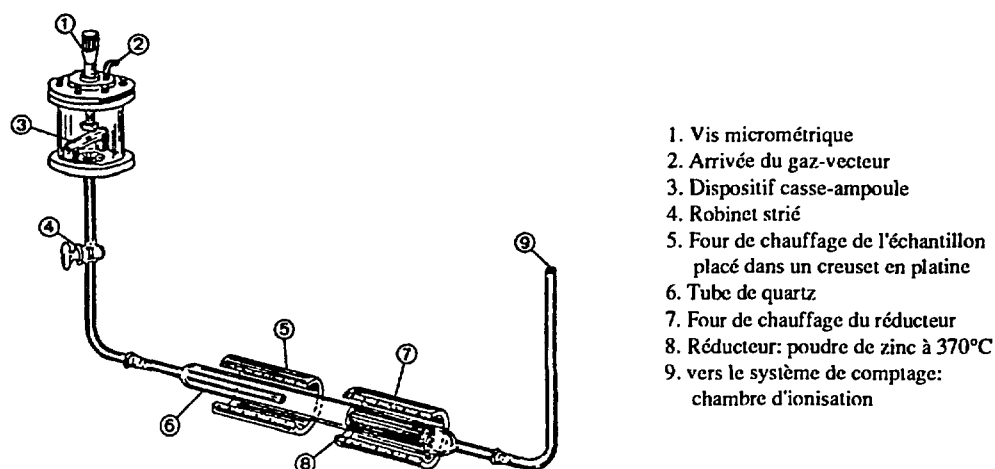


Figure IV.2 : Description schématique de l'appareillage d'étude du relâchement du tritium. Le dispositif présenté ici est utilisé lorsque l'activité initiale de l'échantillon est supérieure à 500 μCi .

Un flux d'argon, d'hélium, ou un mélange d'un de ces gaz avec de l'hydrogène, balaye l'ensemble de l'appareillage. Le débit du gaz-vecteur est fixé à 30 ml.min^{-1} . Nous allons décrire ce dispositif en suivant le déroulement d'une expérience type:

1. L'ampoule contenant la bille tritiée est cassée: la bille tombe dans une nacelle en platine placée à l'intérieur d'un four à 35°C ; le gaz tritié contenu dans l'ampoule est libéré et est entraîné par le gaz-vecteur vers un système de comptage.

2. Lorsque le signal est revenu au bruit de fond initial, l'extraction du tritium contenu dans l'échantillon peut commencer. La bille et la nacelle en platine sont alors soumises à un cycle thermique depuis la température ambiante jusqu'à une température pouvant atteindre 1100°C . Ce cycle, imposé par un four classique ou un four à induction, est généralement composé d'une rampe linéaire de température (de $0,1$ à 10°C/min) ou d'une succession d'isothermes. Sous l'effet de la température, le tritium piégé dans la céramique est relâché sous forme gazeuse.

3. Le mélange formé par le gaz-vecteur et les gaz tritiés libérés est ensuite "filtré". Cette étape doit permettre d'éviter la condensation de la vapeur d'eau tritiée relâchée sur les parois de l'appareillage. Deux dispositifs peuvent être employés et la vapeur d'eau tritiée peut ainsi:

- * soit, être réduite par une poudre de zinc portée à 370°C ,
- * soit, être piégée sur du charbon actif contenu dans un tube en U et refroidie à -78°C par un mélange de carboglace et d'acétone. Dans ce cas, le gaz-vecteur utilisé sera toujours l'argon, hydrogéné ou non.

Selon le cas, la proportion d'eau tritiée relâchée n'est pas déterminée (four réducteur) ou, n'est connue que globalement à la fin de l'expérience (piège).

Sauf si cela est précisé, les expériences que nous présenterons ont été réalisées avec un four réducteur.

4. Un système de comptage permet de déterminer à chaque instant la quantité de tritium contenue dans le mélange gazeux. Selon les concentrations à mesurer, on comptabilise le nombre de paires (${}^3_2\text{He}^+$, e^-) formées lors de la désintégration du tritium dans une chambre d'ionisation ou on détecte le rayonnement β^- à l'aide d'un compteur proportionnel[#].

[#] Le fonctionnement d'une chambre d'ionisation est comparable à celui d'un condensateur qui se décharge au passage d'une particule ionisante. Le rapport d'amplification est de 1.

Le compteur proportionnel repose sur le principe du compteur Geiger. Il s'agit de faire passer le rayonnement à travers un gaz placé entre deux électrodes portées à haute tension. Dans le cas du compteur Geiger, chaque rayonnement qui passe dans le gaz provoque une décharge électrique d'amplitude constante quelque soit sa nature. Dans un compteur proportionnel, la tension est moins élevée ($1500\text{-}1700 \text{ V}$) et le signal recueilli est proportionnel à l'énergie du rayonnement. Ce signal est faible et doit être fortement amplifié par un dispositif électronique.

II.2. Remarques concernant la réduction des gaz tritiés:

Le passage du mélange tritié dans le four réducteur (poudre de zinc portée à 370°C) tend à modifier nos observations. Afin d'apprécier cette influence, nous avons étudié la réponse à un signal-créneau fourni par un mélange d'argon et de gaz tritié T₂, et la réponse à une "impulsion" d'eau tritiée.

1. L'ensemble du dispositif (utilisé pour les faibles teneurs en tritium) est balayé par un mélange "argon + 1000 ppm d'hydrogène" dont le débit est fixé à 30 ml/min.

2. Un mélange d'argon et de gaz tritié T₂, auquel peut être ajouté de l'hydrogène, est substitué au mélange initial. La réponse à ce créneau est enregistrée par un compteur proportionnel (le volume de la chambre est de 10 ml).

L'addition de 1000 ppm d'hydrogène dans le mélange tritié permet de limiter la perturbation liée à la présence du réducteur. En revanche, en absence d'hydrogène, la réponse est fortement modifiée.

3. Un nouveau balayage du dispositif par le mélange "argon + 1000 ppm d'hydrogène" permet de libérer les espèces tritiées piégées par le zinc réducteur (figure IV.3).

On peut supposer que l'introduction d'hydrogène permet de saturer les sites catalytiques du réducteur et évite ainsi de piéger le gaz tritié T₂. Nous ajouterons par conséquent, en aval de l'échantillon et en amont du réducteur, de l'hydrogène au gaz-vecteur lorsque celui-ci en est dépourvu. Ceci implique évidemment une modification de l'appareillage précédemment décrit. Cependant, seul le dispositif utilisé lorsque l'activité initiale en tritium est faible a pu être modifié. Les expériences pratiquées sur cet appareillage seront donc prises pour référence lorsque le gaz-vecteur ne contient initialement pas d'hydrogène.

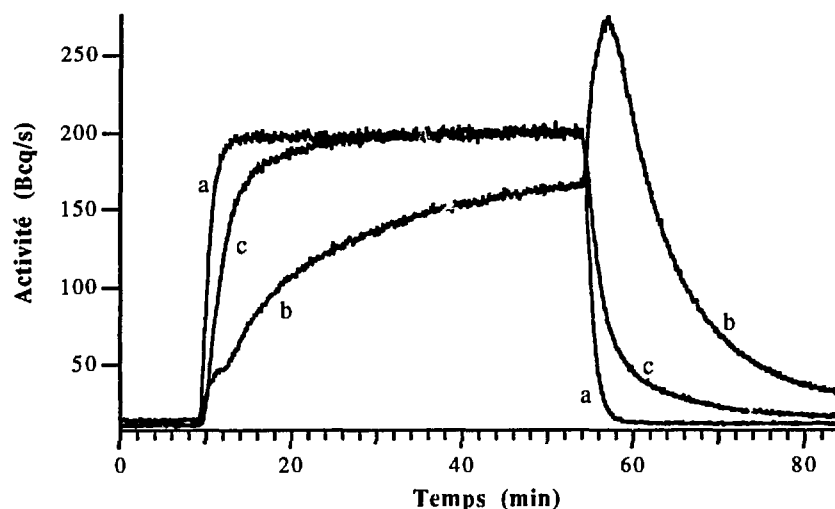


Figure IV.3 : Modification de la réponse observée à un créneau de gaz tritié T₂ due à la présence du dispositif réducteur (zinc à 370°C). La perturbation dépend de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur: a) Absence du four-zinc à 370°C; b) Présence du four-zinc à 370°C; c) b + Balayage Ar + 0,1% H₂

De la même façon, nous avons observé la réponse à une "impulsion" d'eau tritiée sous un courant d'argon et d'hydrogène. Cette impulsion est créée par le réchauffement d'eau tritiée préalablement piégée sur du charbon actif. Un pic dont la largeur est supérieure d'environ 4 minutes au temps de réchauffement est observé, ce qui suggère que la réduction de l'eau tritiée est assez rapide et ne perturbe pas l'observation.

II.3. Les expériences en rampe de température:

Lors de ces expériences, les mécanismes impliqués dans le relâchement du tritium sont activés par une augmentation linéaire de la température de l'échantillon: $T = T_0 + \beta \cdot t$, où T_0 est la température initiale et T la température à l'instant t . Plusieurs "sites" thermiques de relâchement (pics, épaulement, ...) peuvent être observés. D'une façon générale, ces sites ont tendance à se superposer lorsque la vitesse de montée en température augmente. En effet, l'augmentation de la puissance thermique transmise au système permet à plus de mécanismes d'être simultanément efficaces. Nous utiliserons donc fréquemment des vitesses de montée en température lentes (0,1 ou 0,5°C/mn) afin d'obtenir une bonne résolution du profil de relâchement (figure IV.4.a). Les variations du signal de relâchement du tritium au cours du temps sont faibles et nous avons considéré que le signal n'était pas perturbé par l'étape de réduction du gaz tritié.

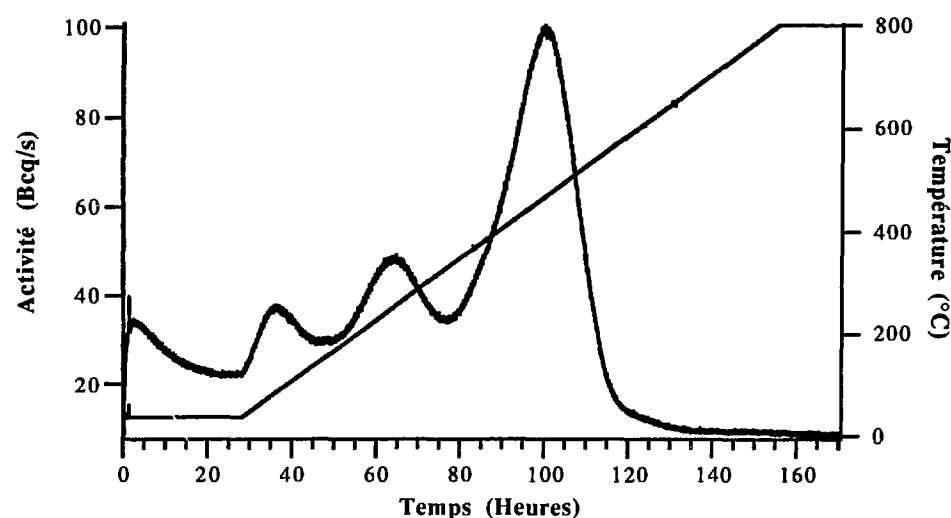


Figure IV.4.a : Exemple d'un profil de relâchement du tritium obtenu au cours d'une expérience avec une rampe de température à 0,1°C/mn.

II.4. Les expériences isothermes:

Ces expériences permettent d'observer le relâchement du tritium en fonction du temps à température constante. Selon cette température, les mécanismes efficaces de

relâchement peuvent correspondre à un seul ou à plusieurs des "sites" thermiques précédemment décrits. Une expérience comprendra par conséquent au moins autant d'isothermes qu'il existe de "sites" pour le type d'échantillon étudié. Nous essayerons ainsi, par un choix approprié des températures, d'observer successivement chacun de ces "sites" (figure IV.4.b).

Il semble donc que les expériences isothermes soient mieux appropriées à la confrontation théorie-expérience: la séparation théoriquement possible des différents sites de relâchement ne peut en effet être que favorable à notre analyse; de plus, l'élimination de la variable "température" simplifie la résolution analytique des équations associées à un modèle donné.

La réalisation de telles expériences se révèle cependant très délicate. D'une part, nous devons imposer des variations en échelon à la température de la céramique. Nous utiliserons à cette fin un four à induction. La température requise et l'équilibre thermique de l'échantillon ne pourront toutefois être atteints instantanément. D'autre part, l'augmentation brutale de la température est généralement suivie du relâchement rapide d'une partie de la population tritiée. Or, nous avons précédemment remarqué que l'observation de toute variation rapide du relâchement était modifiée par la présence du dispositif réducteur. Au regard des études effectuées sur ce dispositif, 20 minutes au moins sont nécessaires avant l'observation d'un signal peu altéré.

En conclusion, les difficultés expérimentales rencontrées nous interdisent d'exploiter les premières minutes des courbes de relâchement obtenues lors de chaque isotherme. *A priori*, ces expériences perdent donc de leur intérêt.

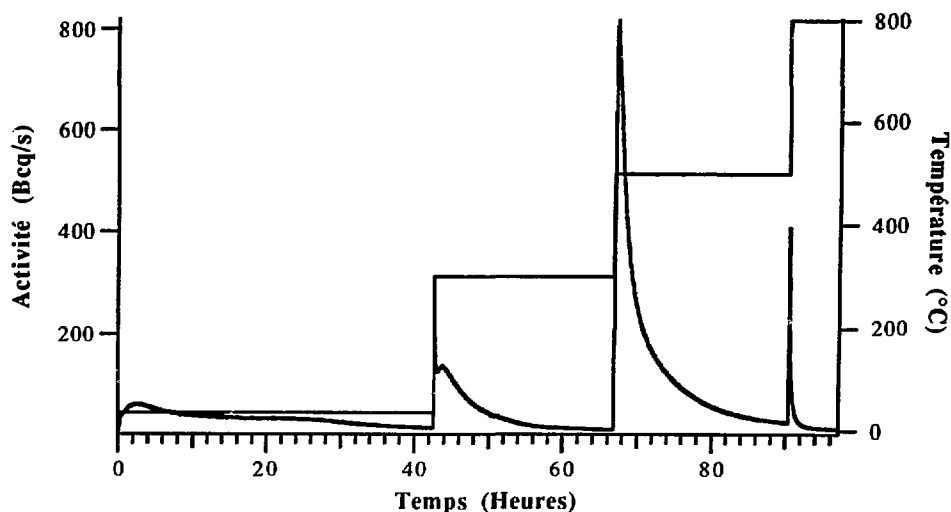


Figure IV.4.b: Exemple des évolutions du relâchement du tritium et de la température lors d'une expérience avec des isothermes. La céramique étudiée ici, et celle dont le profil de relâchement est présenté sur la figure IV.4.a, sont de même type.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX:

Les résultats présentés au cours de ce chapitre proviennent tous d'expériences en rampe de température. Lors du chapitre d'interprétation, quelques expériences isothermes viendront compléter cette présentation.

III.1. Aptitude au relâchement du tritium des différents matériaux:

Dans un premier temps, nous avons comparé l'aptitude au relâchement du tritium des différents types d'échantillons en fonction de la température. Un échantillon de chaque type, balayé par un courant d'argon contenant 0.1 % d'hydrogène, a été soumis à une rampe de température de 0.5°C/mn. Lors de ces expériences, les céramiques possédaient des teneurs en tritium comparables (environ 200 μCi).

III.1.1. L'aluminate de lithium:

Les échantillons d'aluminate très poreux (LA-p) présentent trois pics de relâchement du tritium: le pic principal est dissymétrique et présente un maximum à 510°C; deux pics secondaires sont observés à 90°C et 310°C.

Pour les céramiques moins poreuses de type LA-d, on observe un seul pic de relâchement. Ce pic, symétrique vers le sommet, est accompagné d'un épaulement vers les basses températures. En comparaison avec les échantillons de type LA-p, la position du maximum de relâchement (510°C) n'est pas modifiée.

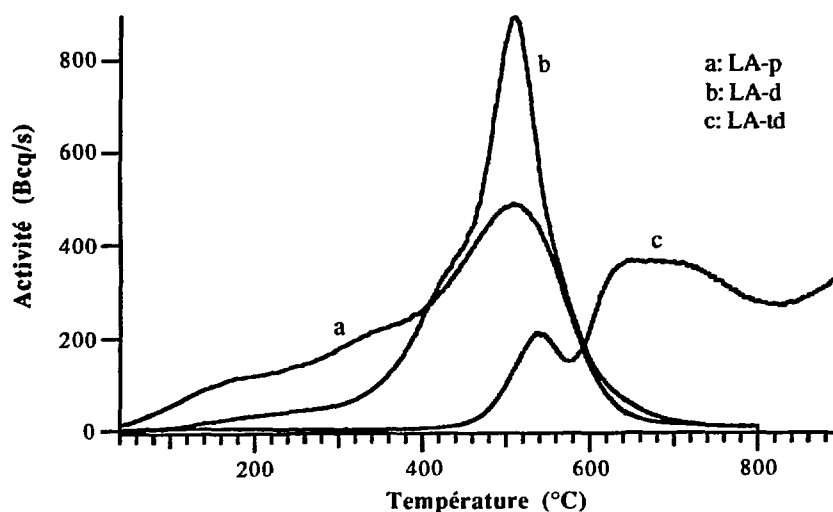


Figure IV.5: Courbes de relâchement du tritium obtenues pour différentes variétés microstructurales de l'aluminate de lithium LiAlO_2 (rampe de température: 0.5°C/mn; Gaz-vecteur: He + 0.1% H_2).
a) 60% d_{th} - $\Phi_{grains} = 0,1 \mu\text{m}$; b) 82% d_{th} - $\Phi_{grains} = 0,3 \mu\text{m}$; c) 95% d_{th} - $\Phi_{grains} > 5 \mu\text{m}$

Les échantillons d'aluminate les plus denses (LA-td) relâchent la majorité du tritium qu'ils contiennent à des températures supérieures à 600°C. La structure des pics qui en résulte semble complexe. Cette complexité, attribuée à l'existence de gros grains et de porosité fermée, ne permettra pas d'effectuer une analyse plus fine (figure IV.5).

III.1.2. Les silico-aluminates de lithium:

Les échantillons de composition $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ sont monophasés, et correspondent, du point de vue de leur microstructure, aux échantillons de type LA-d. Les courbes de relâchement relatives à ces céramiques sont présentées figure IV.6. Dès les faibles taux de substitution ($x = 2,5\%$), la présence de silicium se manifeste par une diminution de la température au maximum de relâchement. Lorsque la teneur en silicium augmente, le mouvement vers les basses températures se poursuit et s'accompagne d'un abaissement du seuil de relâchement. Un gain d'environ 100°C est enregistré lorsque le taux de substitution x croît de 0 à 25%.

La présence de silicium dans la céramique semble donc favoriser le relâchement du tritium, mais il convient de limiter cette conclusion aux céramiques microporeuses à grains fins. Nous avons en effet comparé le relâchement pour des échantillons beaucoup plus denses d'aluminate (LA-td, densité relative = 92%) et de silico-aluminate de lithium ($x = 2,5\%$, densité relative = 95%). Pour ces céramiques, une faible teneur en silicium ne permet pas d'observer une amélioration significative du relâchement.

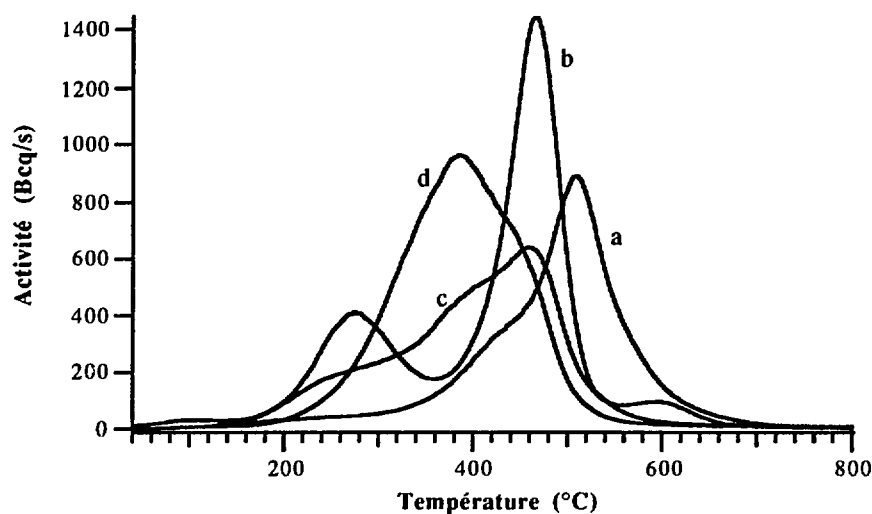


Figure IV.6: Courbes de relâchement du tritium pour différents taux de substitution x dans les composés monophasés $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ (rampe de température: 0,5°C/mn; Gaz-vecteur: He + 0,1% H_2)
a/ $x = 0\%$ b/ $x = 2,5\%$ c/ $x = 12,5\%$ d/ $x = 25\%$

III.1.3. Les échantillons "composites": aluminate et borate de lithium:

Pour ces échantillons, la courbe de relâchement laisse apparaître deux pics distincts (figure IV.7). La dissymétrie du pic principal atteste de la difficulté à relâcher une grande partie de la population tritiée. La présence d'une phase riche en lithium aux joints de grains de la céramique gêne clairement le relâchement et provoque le déplacement du pic principal vers des températures plus élevées. Seule, une très faible partie du tritium ne serait pas sensible à l'existence de cette phase et serait relâchée plus facilement (pic secondaire). Le profil obtenu correspondrait donc au pic et à l'épaule observés dans le cas des échantillons monophasés de type LA-d et maintenant séparés par une modification de la nature des joints de grains.

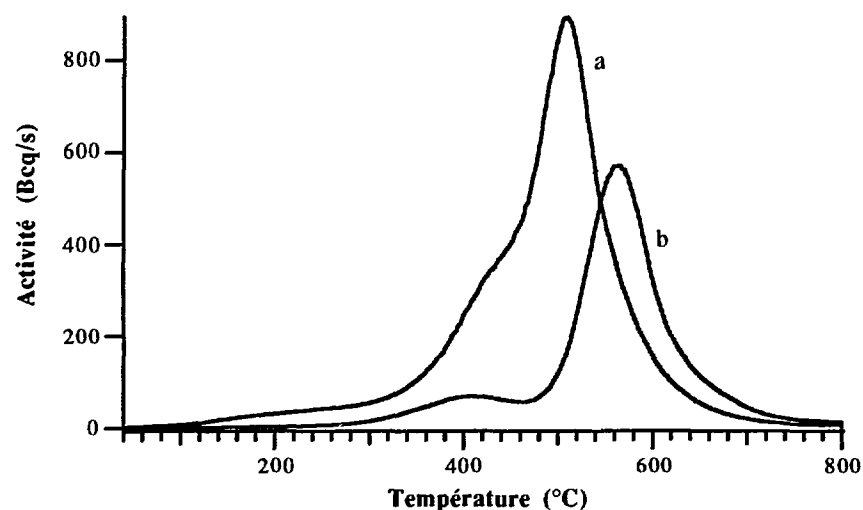


Figure IV.7: Comparaison des courbes de relâchement du tritium obtenues pour un échantillon d'aluminate de lithium LiAlO_2 monophasé (a) et un échantillon "composite" (b) (rampe de température: $0,5^\circ\text{C}/\text{mn}$; Gaz-vecteur: $\text{He} + 0,1\% \text{H}_2$).

III.2. Modification de la teneur initiale en tritium:

La cinétique de relâchement du tritium pourrait être fonction de l'activité initiale de la céramique. Nous avons par conséquent réalisé des expériences avec des échantillons d'aluminate de lithium dont la teneur initiale en tritium variait dans un rapport 20. Ces expériences ont été pratiquées à plusieurs rampes de température et avec les différents types de microstructure.

Nous n'avons décelé que très peu de différences de comportement en fonction de l'activité initiale de l'échantillon. Seul, pour les céramiques de type LA-d, l'épaule observé (figure IV.5) pour les faibles teneurs s'atténue lorsque la teneur en tritium

augmente. Il convient néanmoins de limiter ces observations aux activités très faibles. En effet, très peu de défauts sont formés dans les céramiques lors de l'irradiation, et seulement quelques ppm de lithium sont transformés en tritium. Des activités plus importantes (quelques Curies) s'accompagneraient de nombreux défauts structuraux dont l'existence pourrait modifier les conditions de relâchement du tritium^{1,2}.

III.3. Modification de la composition du gaz-vecteur:

Nous avons testé l'influence de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur sur les cinétiques de relâchement observées. Ces expériences ont été effectuées en rampe de température à 0,5°C/mn sur des échantillons d'aluminates et de silico-aluminates de lithium. Au cours de ces expériences, l'argon (N60)[#], l'hélium ou un mélange contenant 1% d'hydrogène furent en particulier utilisés. Rappelons que la teneur en hydrogène de notre mélange de référence était fixée à 0,1%.

En augmentant la teneur en hydrogène du gaz-vecteur, nous n'avons pas observé de modifications significatives des courbes de relâchement enregistrées.

Par contre, en l'absence d'hydrogène dans le gaz-vecteur, on remarque le déplacement du pic principal de relâchement de quelques dizaines de degrés vers les hautes températures. De plus, pour les échantillons d'aluminate de lithium poreux de type LA-p, la symétrie du pic est fortement modifiée (figures IV.8).

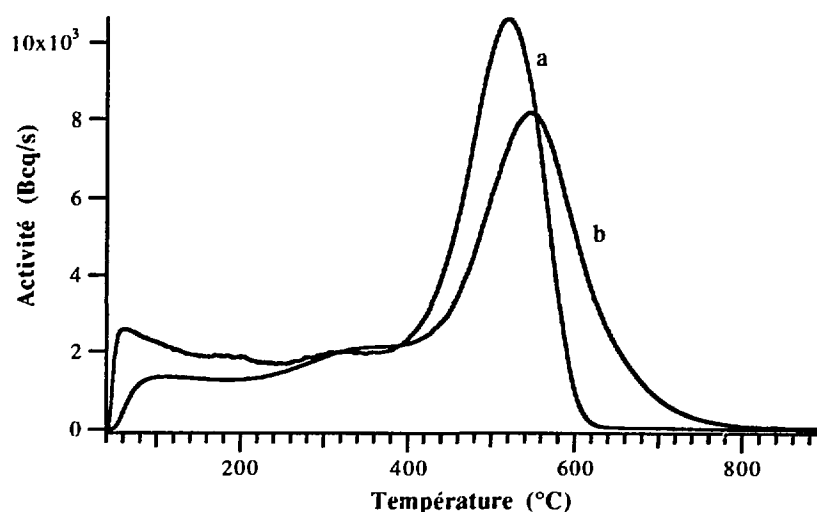


Figure IV.8: Influence de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur sur la cinétique de relâchement du tritium. Cas des échantillons d'aluminate de lithium LA-p (60% d_{th}, 0,1 µm). Rampe de température à 0,5°C/mn; Nature du gaz-vecteur: a) He + 0,1% H₂, b) He seul

¹. A. Alberman, D. Lesueur, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1989), Harry Farrar IV and E.P. Lippincott Eds.

². M. H. Auvray-Gely, A. Perez, A. Dunlop, Philos. Mag. B 57 (1988) 137

[#] L'argon N60 peut contenir jusqu'à 0,1 ppm d'hydrogène et 0,6 ppm d'eau.

Les modifications précédemment décrites sont observées quelle que soit la teneur initiale en tritium. Elles ne peuvent pas être attribuées à une simple perturbation du signal due à la présence du dispositif réducteur. Il semble donc que l'hydrogène présent dans le gaz-vecteur intervienne dans le processus de relâchement du tritium. Le fait de ne pas discerner de modification lorsque nous augmentons la teneur en hydrogène de 0,1% à 1% n'entre pas nécessairement en contradiction avec cette observation. En effet, même pour une teneur de 0,1%, la quantité d'hydrogène utilisée est largement supérieure à la quantité de tritium présente dans la céramique. Dans ces conditions, il est probable que le système soit "saturé" en hydrogène et l'augmentation de la teneur en hydrogène n'entraînerait par conséquent aucune modification.

III.4. Les espèces relâchées:

Parmi les gaz tritiés relâchés par la céramique au cours d'une expérience, la vapeur d'eau (HTO ou T_2O) peut être piégée sur du charbon actif à $-78^{\circ}C$. Le profil de relâchement observé correspond alors à la seule contribution des espèces HT et T_2 . La quantité de tritium piégée peut être globalement déterminée à la fin de l'expérience.

Nous avons ainsi pu évalué la quantité d'eau tritiée relâchée par les échantillons d'aluminate de lithium très poreux en fonction de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur. Lors de ces expériences, la vitesse de chauffage était fixée à $0,5^{\circ}C/mn$.

Lorsque le gaz-vecteur contient 0,1 % d'hydrogène, la vapeur d'eau tritiée recueillie représente environ un cinquième du tritium extrait de la céramique. Cette population est probablement relâchée aux basses températures: en effet, que l'eau tritiée soit comptabilisée ou non, les courbes de relâchement observées se différencient par la présence ou non d'un pic à environ $70^{\circ}C$.

En revanche, en utilisant un gaz-vecteur dépourvu d'hydrogène ($Ar(N_60)$), nous n'avons décelé aucun signal lors de la rampe de température: le tritium relâché se présente alors exclusivement sous forme de vapeur d'eau.

Nous pouvons donc supposer que les espèces tritiées désorbent initialement sous forme d'eau (HTO ou T_2O). En présence d'hydrogène, elles seraient ensuite réduites sous forme HT ou T_2 lorsque la température est suffisamment élevée pour permettre la réduction.

III.5. Conclusion:

Nous avons observé le relâchement du tritium pour des céramiques $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.25$) de stoechiométrie et de microstructure contrôlées.

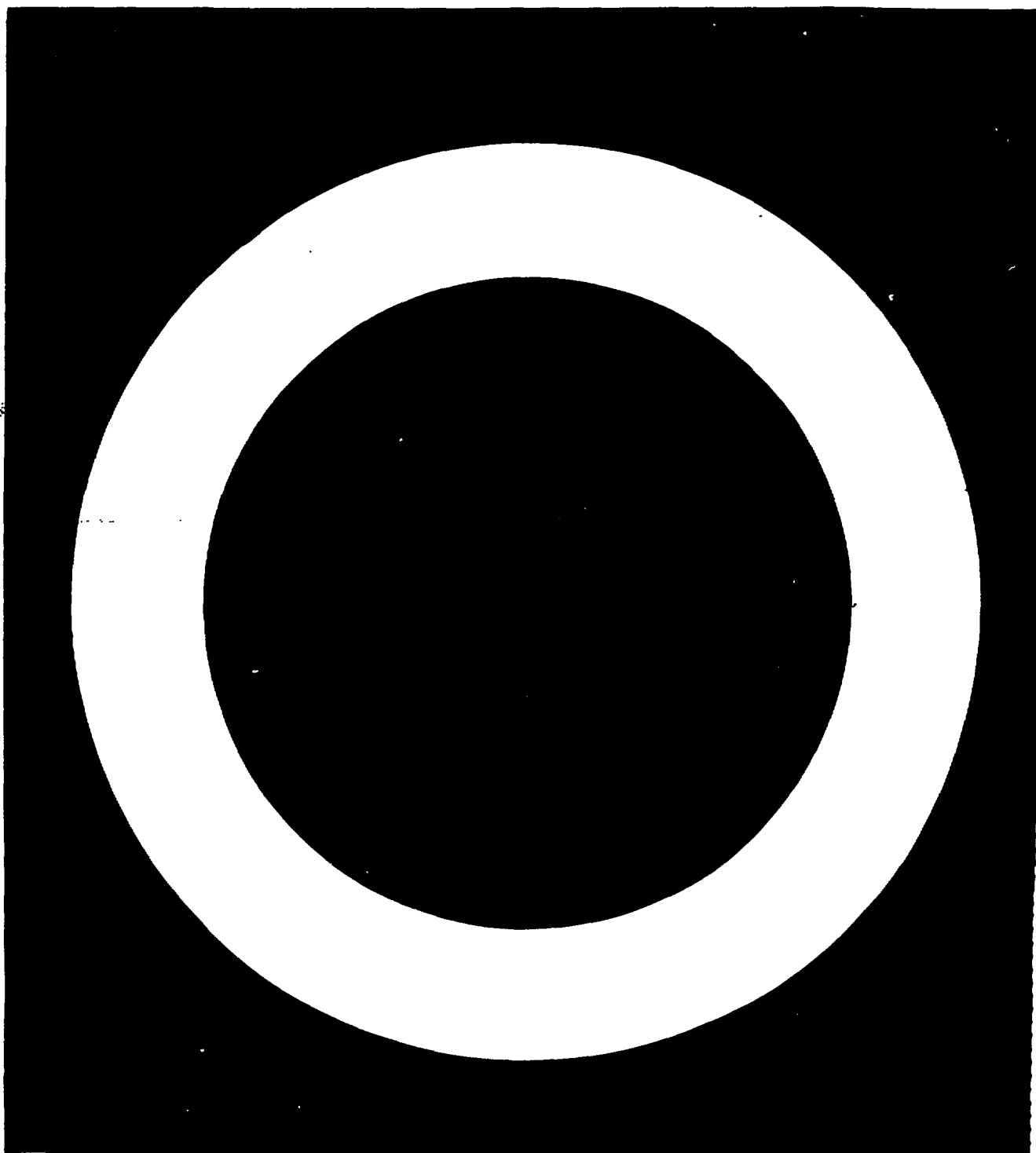
La forme des courbes de relâchement obtenues est peu sensible aux variations d'activité initiale (i. e. de la teneur initiale en tritium) des échantillons. En revanche, l'aptitude au relâchement du tritium des céramiques $\gamma\text{-LiAlO}_2$ dépend fortement de leur microstructure. De plus, l'introduction de silicium dans la maille cristalline favorise clairement le relâchement du tritium pour les céramiques microporeuses à grains fins. On observe en particulier un abaissement du seuil de relâchement d'environ 100°C pour un taux de substitution $x = 25\%$. Par contre, la présence de phases riches en lithium et en bore aux joints de grains gêne le relâchement.

Il semble en outre que l'hydrogène présent dans le gaz-vecteur intervienne dans le processus de relâchement du tritium pour les céramiques microporeuses. La forme des courbes de relâchement est en effet sensible à la teneur en hydrogène du gaz-vecteur.

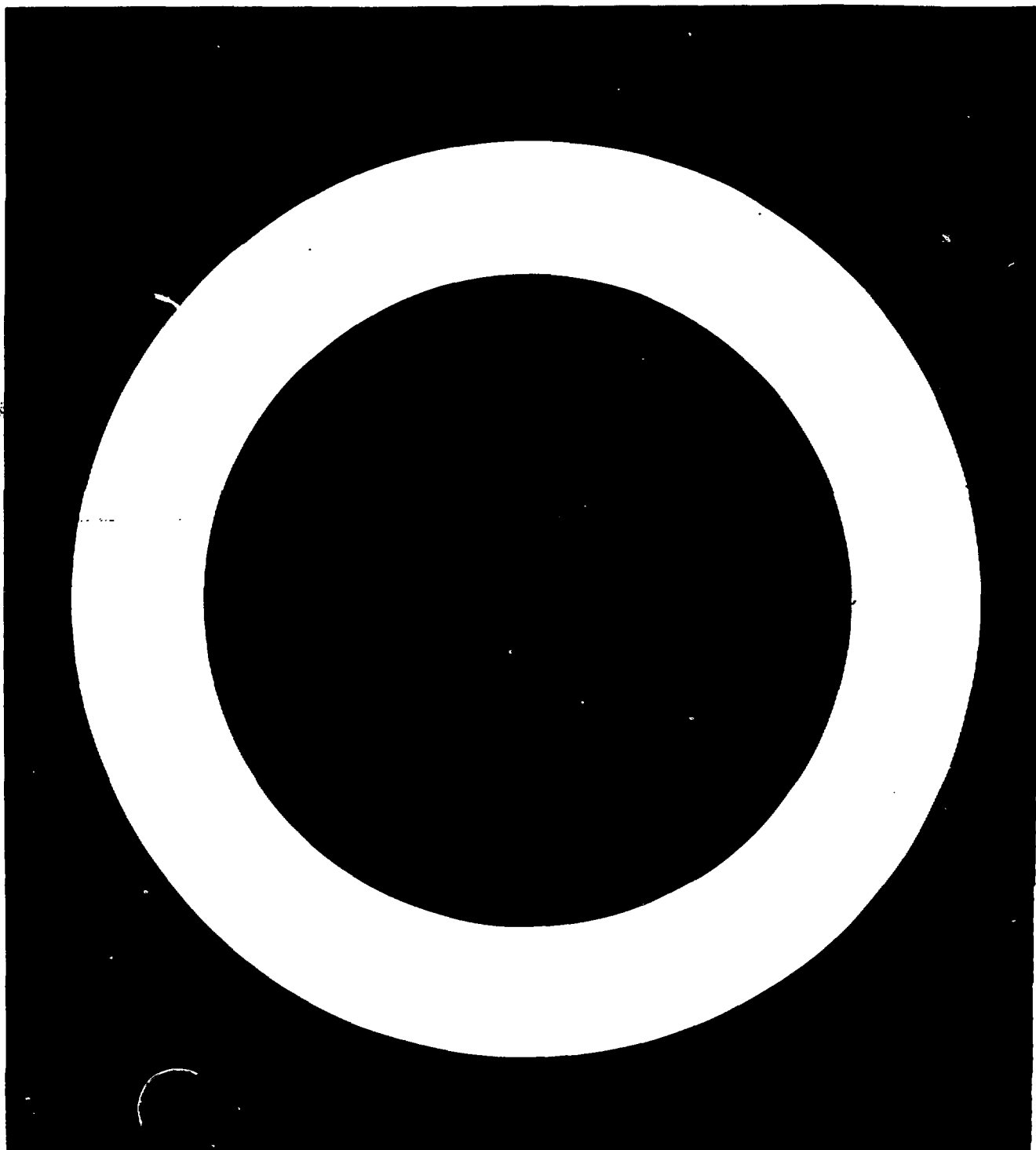
En résumé, la microstructure et la composition de la céramique, ainsi que la teneur en hydrogène du gaz-vecteur, semblent être les paramètres déterminants pour la cinétique de relâchement du tritium. Pour les céramiques microporeuses, cette cinétique semble fortement dépendre de processus de surface, mais ne semble pas être limitée par la diffusion intragranulaire[#]. Si le relâchement du tritium était limité par la diffusion intragranulaire, la cinétique observée serait en effet indépendante de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur. Ces observations corroborent les conclusions de l'étude menée par J. Kopasz concernant le relâchement du tritium par des monocristaux d'aluminate de lithium³. Il semble d'après les résultats de cette étude que l'étape de diffusion intragranulaire ne puisse dominer la cinétique de relâchement dès lors que le diamètre des grains est inférieur à $50\text{ }\mu\text{m}$.

[#] Pour décrire le relâchement du tritium piégé dans un grain, on suppose généralement une succession d'étapes (ref.): le tritium diffuse jusqu'à la surface du grain; là, il se recombine selon des mécanismes faisant intervenir ou non des espèces hydrogénées; enfin, les espèces tritiées formées se désorbent et diffusent à travers le réseau de pores.

³ J. Kopasz, C.A. Seils, C.E. Johnson, Proc. of the International Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, Tokyo (1992) 88



**ANALYSE
ET
INTERPRETATION
DES
RESULTATS EXPERIMENTAUX**

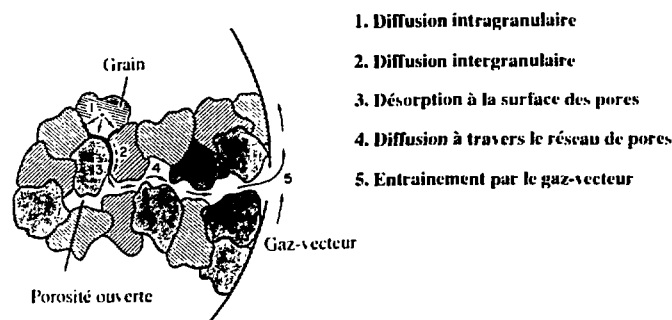


IV. ANALYSE THEORIQUE DU PIC PRINCIPAL DE RELACHEMENT ET CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE - CAS DES ALUMINATES:

Nous allons maintenant tenter d'affiner les conclusions expérimentales qui précèdent, et en particulier chercher à identifier la ou les étape(s) qui gouverne(nt) la cinétique de relâchement du tritium par des céramiques microporeuses. Il s'agit donc, d'un point de vue qualitatif, d'expliquer nos observations expérimentales, et d'un point de vue quantitatif, de déterminer les grandeurs microscopiques caractéristiques des mécanismes limitants. Pour cela, nos résultats expérimentaux seront confrontés à différents modèles.

Afin de simplifier notre démarche, nous allons dans un premier temps focaliser notre attention sur les résultats obtenus lors d'expériences réalisées en **présence d'hydrogène** pour les **deux types d'aluminate de lithium microporeux** (LA-p et LA-d). Nous supposerons de plus que le tritium initialement présent est uniformément réparti dans les grains de la céramique.

Pour décrire le relâchement du tritium piégé dans une céramique lithiée, une succession d'étapes est généralement admise⁴: le tritium diffuse jusqu'à la surface des grains; là, il se recombine selon des mécanismes faisant intervenir ou non des espèces hydrogénées; enfin, les espèces tritiées formées se désorbent et diffusent à travers le réseau de pores.



Les différentes étapes du relâchement du tritium (d'après la référence⁵).

A l'issu de nos observations expérimentales, nous avons conclu à l'importance des processus de surface pour la cinétique de relâchement du tritium. **Nous allons donc tout d'abord supposer que le relâchement est limité par l'étape de désorption des espèces tritiées.** Dans ce cas, on suppose que les étapes qui précèdent la désorption sont

⁴. W. Breitung, J. Lebkücher, H. Werle, 2nd Tritium Modeling Workshop (April 1989) Indianapolis, USA

⁵. A.R. Raffray, M.A. Abdou, P.J. Gierszewski, Advances in Ceramics 25 (1989) 1

beaucoup plus rapides et conduisent à une répartition en surface de l'ensemble du tritium. Compte tenu de l'activité initiale de nos échantillons et de leur surface spécifique, on peut évaluer le taux d'occupation des sites de surface par la population tritiée entre quelques dixièmes (échantillons de type LA-d présentant une activité d'environ 5 mCi) et quelques millièmes (échantillons LA-p présentant une activité d'environ 5 mCi). Nos expériences sont alors directement comparables aux expériences de Désorption Programmée en Température⁶. Nous utiliserons par conséquent le formalisme associé à l'étude des interactions solide-gaz⁷.

La nature et l'arrangement des atomes à la surface des grains d'une céramique sont sources d'hétérogénéité. Par conséquent, une céramique polycristalline présente probablement différents types de sites pour la désorption. Les mécanismes de désorption, les énergies mises en jeu peuvent varier d'un type de sites à un autre; c'est d'ailleurs ce que laisse supposer l'existence de plusieurs pics de relâchement. Sans chercher à rendre précisément compte de cette complexité, nous limiterons notre étude à l'analyse du **pic principal de relâchement** observé lors des expériences en rampe de température.

⁶. D.A. King, Surf. Sci **47** (1975) 384

⁷. J.L.Falconer, J.A. Schwarz, Catal. Rev. **25** (1983) 141

IV.1. Etape limitante du relâchement: un unique processus de désorption ?

L'hypothèse la plus simple consiste à supposer que l'ensemble de la population tritiée considérée désorbe selon la même cinétique, et que la ré-adsorption est négligeable. Dans ces conditions, la cinétique de relâchement du tritium correspond à une unique cinétique de désorption et est décrite par une équation d'Arrhenius:

$$N(t) = -\frac{d\theta}{dt} = v_n \theta^n \exp(-Ea / RT) \quad (1)$$

- où:
- $N(t)$ représente le flux de désorption (molécules.cm⁻².s⁻¹)
 - θ représente le taux de recouvrement de la surface (molécules.cm⁻²)
 - n est l'ordre de la réaction de désorption
 - v_n est le facteur de fréquence de désorption (s⁻¹)
 - Ea est l'énergie d'activation de la désorption (kJ/mol)

Lors d'une augmentation linéaire de la température T de l'échantillon au cours du temps t ($T = T_0 + \beta t$), le flux de désorption est affecté par deux variations dans le temps: alors que l'argument de l'exponentielle augmente, le taux de recouvrement de la surface diminue et le produit qui en résulte donne une forme en cloche à la courbe de relâchement.

En supposant Ea et v_n indépendants du taux de recouvrement θ , nous pouvons déterminer les paramètres cinétiques relatifs à ce modèle en utilisant différentes techniques d'analyse⁸. Nous en présenterons deux:

IV.1.1. Analyse du déplacement de la température au maximum de relâchement en fonction de la vitesse de chauffage:

La température T_m au maximum de relâchement du tritium (figure IV.9) est donnée par la condition: $dN(t)/dt = 0$ à $T = T_m$. En dérivant l'équation (1), on obtient:

$$\frac{Ea}{R T_m^2} = \frac{n v_n \theta_m^{n-1}}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{R T_m}\right). \quad (2)$$

(i) Lorsque la cinétique de désorption est du premier ordre ($n = 1$), la température au maximum de relâchement T_m est indépendante du taux de recouvrement θ_m et augmente avec la vitesse de chauffage β . L'énergie d'activation Ea peut alors être déterminée à partir de la pente Ea/R obtenue en portant $\ln(T_m^2/\beta)$ en fonction de $1/T_m$ pour plusieurs couples (β, T_m)⁹ (figure IV.10). Lors de cette détermination, la vitesse de chauffage β doit varier sur au moins un ordre de grandeur¹⁰.

⁸. J.L. Falconer, J.A. Schawrz, Catal. Rev.-Sci. Eng. 25 (1983) 141

⁹. A.M. Booth, Can. J. Chem., 32 (1954) 214

¹⁰. F.M. Lord, J.S. Kittelberger, Surf. Sci., 43 (1974) 173

(ii) Lorsque la cinétique de désorption est du second ordre ($n = 2$), nous montrerons que θ_m est approximativement égal à la moitié du taux de recouvrement initial θ_o . Dans ces conditions, la température au maximum de relâchement T_m diminue lorsque le taux de recouvrement initial θ_o augmente[#].

La méthode exposée précédemment pour déterminer l'énergie d'activation Ea dans le cas d'une cinétique du premier ordre reste néanmoins valable si l'on considère un taux de recouvrement initial constant.

IV.1.2: Analyse de la forme de la courbe de relâchement obtenue lors d'une expérience en rampe de température ^{11, 12}:

Pour un accroissement linéaire de la température $T = T_o + \beta t$, l'équation (1) s'intègre immédiatement^{##} sous la forme.

$$-\int \frac{d\theta}{\theta^n} = \frac{\nu_n}{\beta} \int \exp(-Ea/RT) dT \quad (3)$$

En substituant dans l'équation (1) l'expression de $\theta(T)$ issue de cette intégration, nous pouvons calculer le flux de relâchement $N(T)$ pour des cinétiques du premier ou du second ordre (figure IV.9).

a) Pour une cinétique du premier ordre ($n = 1$),

$N(T)$ s'exprime sous la forme:

$$N(T) = \frac{\nu_1}{\beta} \theta_o \exp \left\{ -\frac{\nu_1}{\beta} \left[T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) - \frac{Ea}{R} E_1\left(\frac{Ea}{RT}\right) \right] \right\} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (4)$$

[#] Si la température au maximum de relâchement décroît lorsque le taux de recouvrement initial augmente, la cinétique de la réaction peut être du second ordre avec une énergie d'activation constante ou peut être du premier ordre avec une énergie d'activation qui dépend du taux de recouvrement.

¹¹ P.A. Redhead, Vacuum **12** (1962) 203

¹² G. Carter, Vacuum **12** (1962) 245

^{##} Le changement de variable $u = Ea/RT$ conduit à:

$$\frac{\nu_n}{\beta} \int \exp(-Ea/RT) dT = \frac{\nu_n}{\beta} \left\{ T \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) - \frac{Ea}{R} E_1\left(\frac{Ea}{RT}\right) \right\} + Cste$$

où la fonction Exponentielle Intégrale E_1 est définie par:

$$E_1(z) = \int_z^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du \quad (|\arg(z)| < \pi)$$

et où la constante $Cste$ sera déterminée à l'aide de la condition initiale: $\theta(T=0) = \theta_o$.

En utilisant les équations (2) et (4), et le développement asymptotique[#] de la fonction Exponentielle Intégrale E_1 (on suppose la condition $Ea/RT \gg 1$ vérifiée au voisinage de T_m) on obtient:

$$\frac{N(T)}{N(T_m)} \approx \exp \left\{ \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \left(\frac{T}{T_m} \right)^2 \left[1 - 2 \frac{RT}{Ea} + \dots \right] \exp \left[-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

$$- \left[1 - 2 \frac{RT_m}{Ea} + \dots \right]$$

b) Pour une cinétique du second ordre ($n = 2$),

La résolution de l'équation (1) pour $n = 2$ donne l'expression $\theta(T)$ suivante:

$$\frac{1}{\theta(T)} = \frac{1}{\theta_o} + \frac{\nu_2}{\beta} \left[T \exp \left(-\frac{Ea}{RT} \right) - \frac{Ea}{R} E_1 \left(\frac{Ea}{RT} \right) \right] \quad (6)$$

et, en utilisant le développement asymptotique de E_1 , l'équation (10) peut être approximée à:

$$\frac{1}{\theta(T)} = \frac{1}{\theta_o} + \frac{\nu_2}{\beta} \frac{R}{Ea} T^2 \left[1 - 2 \frac{RT}{Ea} + \dots \right] \exp \left(-\frac{Ea}{RT} \right) \quad (7)$$

Lorsque $T = T_m$, la combinaison des équations (2) et (7) conduit à: $\theta_o/\theta_m \approx 2$.

La démarche utilisée pour calculer $N(T)/N(T_m)$ dans le cas $n = 1$ s'applique de façon identique au cas $n = 2$, et en supposant $Ea/RT \gg 1$ nous obtenons facilement l'expression:

$$\frac{N(T_m)}{N(T)} \approx \frac{1}{4} \left\{ \left(1 + 4 \frac{RT_m}{Ea} \right) \exp \left[\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] + 2 \left(\frac{T}{T_m} \right)^2 \left[1 - 2 \frac{R(T - T_m)}{Ea} \right] \right\} \quad (8)$$

$$+ \left(\frac{T}{T_m} \right)^4 \left[1 - 4 \frac{RT}{Ea} \right] \exp \left[-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]$$

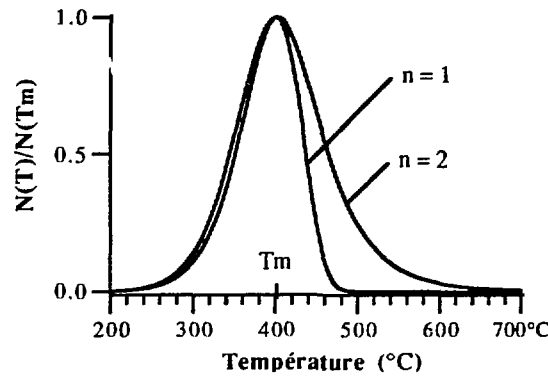


Figure IV.9: Comparaison des courbes de désorption normalisées en intensité correspondant à 2 cinétiques de désorption de même énergie d'activation $E_a = 100$ kJ/mol: a) premier ordre ($n = 1$), b) second ordre ($n = 2$). La partie supérieure de la courbe est dissymétrique pour une cinétique du premier ordre, tandis qu'elle est beaucoup plus symétrique pour une cinétique du second ordre.

[#] Forme asymptotique: $E_1(z) \approx \frac{\exp(-z)}{z} \left\{ 1 - \frac{1}{z} + \frac{2}{z^2} - \frac{6}{z^3} + \dots \right\} \quad (z \gg 1)$

IV.1.3. Analyse des courbes expérimentales:

Afin de vérifier nos hypothèses, nous avons réalisé des expériences avec différentes vitesses de chauffage (0,2 - 0,5 - 1 et 2 °C/mn) en utilisant He + 0,1% H₂ en tant que gaz-vecteur. Les échantillons d'aluminate de lithium étudiés présentaient tous une activité initiale de $5 \pm 0,4$ mCi.

En première approximation, le taux de recouvrement initial peut être considéré comme constant. Indépendamment de toute supposition sur l'ordre de la cinétique, l'énergie d'activation de désorption E_a peut donc être déterminée pour chaque type d'échantillon en portant $\ln(T_m^2/\beta)$ fonction de $1/T_m$ (figure IV.10).

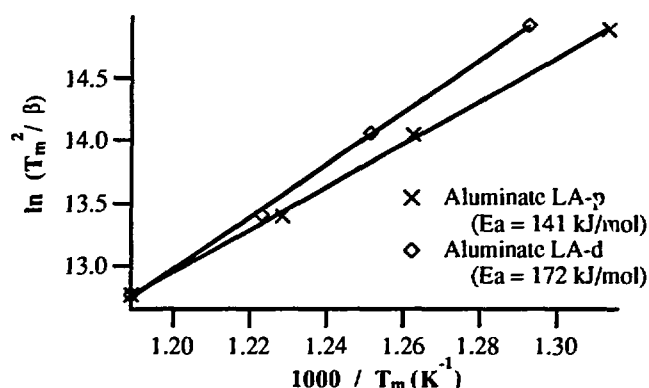


Figure IV.10: Détermination de l'énergie d'activation de désorption pour chacun des types d'aluminate de lithium microporeux étudiés (très poreux = LA-p; plus denses = LA-d). Chaque échantillon présentait initialement un taux de recouvrement semblable. Les valeurs d'énergie d'activation (déterminées à partir des pentes des droites E_a/R) sont donc indépendantes de toute hypothèse sur l'ordre de la cinétique.

L'énergie d'activation de désorption peut d'autre part être évaluée pour une cinétique d'ordre donné à l'aide des équations (5) ou (8). Nous avons alors employé une méthode d'ajustement de paramètres sur la forme des courbes expérimentales*.

a) Les échantillons très poreux (LA-p) présentent un pic principal de relâchement dissymétrique bien simulé par l'équation (5). Pour ces échantillons, l'étape lente du relâchement du tritium pourrait donc correspondre à une étape de désorption dont la cinétique serait du premier ordre (figure IV.11). Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation, optimisées pour chacune des vitesses de chauffage, sont toutes voisines de 100 kJ/mol. Ces valeurs restent cependant éloignées de celle obtenue par la méthode de la pente (141 kJ/mol) (figure IV.10).

* Lors de ces approximations de la forme des courbes expérimentales, nous avons utilisé le logiciel d'analyse de données Igor. Les méthodes d'ajustement des paramètres utilisées sont décrites en détail dans Numerical Recipes in C (2nd edition-1992), W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, B.P. Flannery, Ed. Cambridge University Press.

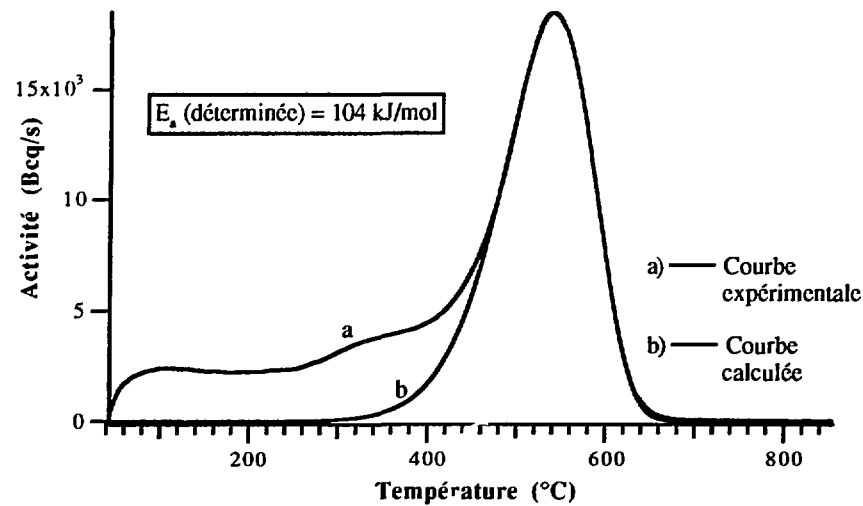


Figure IV.11: Expérience avec une rampe de température à 1°C/mn sous He+0,1% H₂. Echantillon d'aluminat de lithium très poreux LA-p. Ajustement du pic principal par une cinétique de désorption du premier ordre.

b) Pour les échantillons plus denses (LA-d), les courbes expérimentales sont symétriques et ne peuvent être correctement reproduites que par l'équation (8). Le relâchement du tritium serait donc limité par une étape de désorption dont la cinétique serait du second ordre (figure IV.12). Par ajustement des paramètres, les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation décroissent de 264 kJ/mol à 216 kJ/mol lorsque la vitesse de chauffage augmente de 0,2°C/mn à 2°C/mn. Là encore, ces valeurs diffèrent de la valeur déterminée par la méthode de la pente (172 kJ/mol) (figure IV.10).

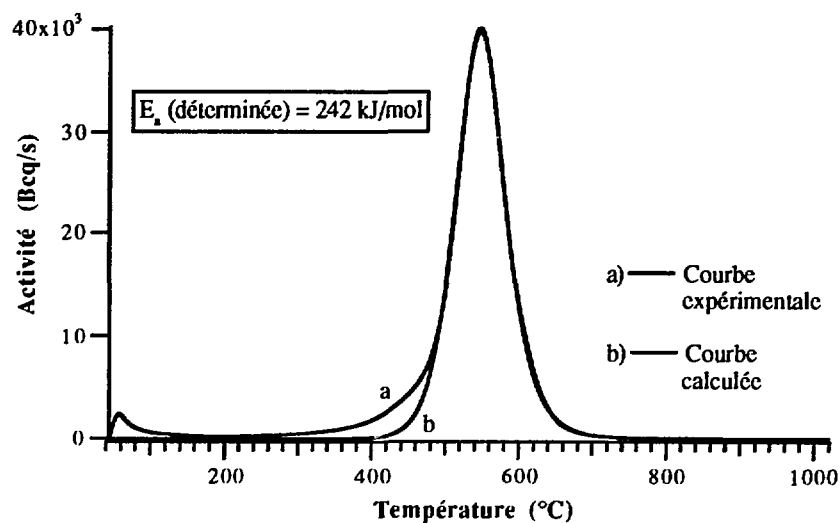


Figure IV.12: Expérience avec une rampe de température à 1°C/mn sous He+0,1% H₂. Echantillon d'aluminat de lithium de type LA-d. Ajustement du pic principal par une cinétique de désorption du second ordre.

Si le relâchement du tritium était limité par un mécanisme de désorption dont la cinétique est du second ordre, la température au maximum de relâchement devrait augmenter lorsque le taux de recouvrement initial diminue. Nous avons donc réalisé des expériences avec une rampe de température de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ sur des échantillons LA-d dont l'activité initiale était d'environ $250\ \mu\text{Ci}$. Compte tenu de cette diminution de l'activité initiale, nous espérions une augmentation d'environ 20°C de la température au maximum de relâchement.

Contrairement à notre attente, et bien que les courbes expérimentales soient encore correctement simulées par une cinétique de second ordre ($E_a \approx 220\ \text{kJ/mol}$), la température enregistrée au maximum de relâchement est inférieure de 10°C à celle obtenue lorsque l'activité initiale était d'environ $5\ \text{mCi}$.

IV.1.4. Conclusion sur l'hypothèse d'une désorption unique comme processus limitant:

Nous avons supposé d'une part que la vitesse de relâchement du tritium était limitée par une seule cinétique de désorption, et d'autre part que l'énergie d'activation E_a et le facteur de fréquence ν_n de désorption étaient indépendants du taux de recouvrement θ . A partir de ces hypothèses, deux analyses indépendantes permettent d'examiner la cinétique de relâchement d'après les courbes expérimentales: l'analyse du déplacement de la température au maximum de relâchement en fonction de la vitesse de chauffage et éventuellement de l'activité initiale de l'échantillon, et l'analyse de la forme de la courbe de relâchement.

Pour les échantillons très poreux de type LA-p, la forme dissymétrique du pic principal pourrait correspondre à une cinétique de désorption du premier ordre. Cependant, l'énergie d'activation déterminée par l'analyse de la forme ($100\ \text{kJ/mol}$) s'avère très différente de celle déterminée par la méthode de la pente ($141\ \text{kJ/mol}$). A lui seul, cet écart rend caduque l'hypothèse d'une cinétique de désorption de premier ordre[#].

Les échantillons plus denses de type LA-d présentent une courbe de relâchement symétrique. Celle-ci pourrait correspondre à une désorption selon une cinétique du second ordre. Néanmoins, l'étude du déplacement de la température au maximum de relâchement en fonction de l'activité initiale des échantillons LA-d ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

[#] Les pics adjacents pourraient affecter la forme du pic principal, donc fausser la détermination de l'énergie d'activation. Lors de l'analyse de la forme, nous pouvons tenir compte de cette contribution selon les mêmes hypothèses. Nous avons donc approximé l'ensemble de la courbe à l'aide de trois "sites" de désorption d'énergie d'activation distinctes. Cette seconde analyse ne modifie pas significativement la valeur de l'énergie d'activation déterminée précédemment.

En outre, peut-on raisonnablement envisager que l'ordre de la cinétique de désorption puisse différer d'une céramique à l'autre?

Pour les échantillons d'aluminate de lithium microporeux, le pic principal de relâchement ne peut donc pas être décrit par une unique cinétique de désorption où l'énergie d'activation Ea et le facteur de fréquence ν_n seraient indépendants du taux de recouvrement θ .

IV.2. Etape lente du relâchement: de multiples processus de désorption ?

Notre hypothèse précédente présentait le cas idéal où la population considérée désorbait selon une même cinétique. En fait, nous avons déjà mentionné que la surface des grains d'une céramique pouvait offrir différents types de sites pour la désorption. Les mécanismes de désorption, les énergies mises en jeu peuvent varier d'un type de sites à un autre. Nous pouvons donc supposer que plusieurs cinétiques de désorption indépendantes cd_i doivent être considérées pour rendre compte du pic principal. De fait, nous n'observerions en réalité que l'enveloppe de plusieurs pics "élémentaires" P_i de relâchement.

Pour chacune des cinétiques de désorption cd_i , l'énergie d'activation Ea_i et le facteur de fréquence ν_n seront encore supposés indépendants du taux de recouvrement $\theta_i^{\#}$,¹³. Aussi, d'après l'équation (2), pour chacun des pics élémentaires P_i , le déplacement de la température au maximum de relâchement $T_{m,i}$ dépend de la vitesse de chauffage β et de l'énergie d'activation Ea_i . Si les énergies d'activation Ea_i sont suffisamment différentes, nous devrions donc observer une modification de la forme du pic principal en faisant varier la vitesse de chauffage β .

La comparaison "immédiate" de la forme des courbes expérimentales obtenues pour différentes vitesses de chauffage est délicate: la position du pic principal $T_{m,i}$ dépend elle-même de la vitesse de chauffage β . Afin de nous affranchir de cette dépendance, nous avons effectué une opération de renormalisation sur les courbes. Nous pouvons donc comparer les courbes expérimentales dans un nouveau repère en portant en abscisse la coordonnée réduite $x = (T - T_m) / (T_m - T_o)$ et en ordonnée $N(T)/N(T_m)$ (figure IV.13).

[#] En fait, le facteur de fréquence ν_n et l'énergie Ea_i sont intrinséquement liés par des effets de compensation⁶. Nous supposons donc que les différentes cinétiques de désorption ne diffèrent que par leur énergie d'activation Ea_i .

¹³. A. Cassuto, J. Fusy, A. Pentenero; Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2 (1974) 79

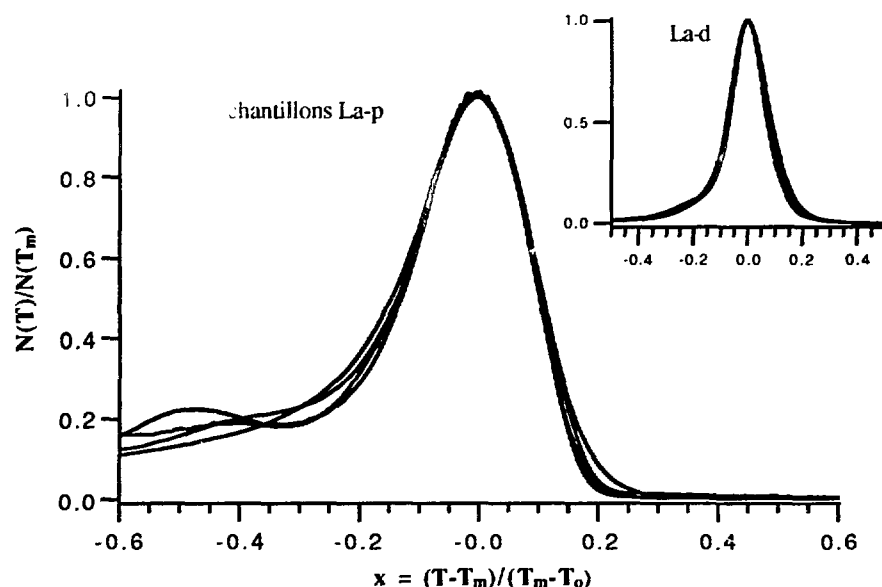


Figure IV.13: Evolution de la symétrie du pic principal de relâchement du tritium avec la vitesse de chauffage (0,2 - 0,5 - 1 et 2°C/mn). Cas des échantillons d'aluminate de lithium très poreux LA-p. Le résultat de l'opération de renormalisation des courbes expérimentales de relâchement obtenues pour les échantillons d'aluminate de lithium de type LA-d est présenté en encart.

Dans le cas des échantillons très poreux, la figure IV.13 montre que la forme du pic principal ne dépend pas de la vitesse de chauffage puisque toutes les courbes se superposent par le changement d'échelle. Cette constatation appelle deux commentaires:

(i) **Les processus physico-chimiques** qui conduisent au relâchement sont **indépendants de la vitesse de chauffage**.

(ii) Si cette observation ne permet pas d'affirmer qu'il n'existe pas différents sites de désorption indépendants, elle permet en tout cas de dire que ces sites présenteraient des énergies très voisines. Dans ce cas, le pic principal de relâchement serait décrit par une seule cinétique de désorption avec une énergie d'activation moyenne. Or, une telle hypothèse est semblable à notre première supposition (il existe une unique cinétique de désorption) et n'est donc pas plausible.

Dans le cas de nos échantillons, la **cinétique de relâchement du tritium ne peut donc pas être décrite par un modèle classique**: habituellement, on évoque en effet exclusivement l'existence de **multiples cinétiques de désorption indépendantes** avec différentes énergies d'activation pour expliquer la cinétique de relâchement du tritium par les céramiques polycristallines¹⁴.

¹⁴. J. P. Kopasz, J.M. Miller, C.E. Johnson, Proc. of the Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interaction. Paris (Sept. 1993), Ed CEA Saclay, p.81

IV.3. Etape limitante du relâchement: des processus de surface complexes ?

Bien que les modèles de désorption communément admis ne permettent pas d'expliquer les cinétiques de relâchement observées, nous ne pouvons nier l'importance des processus de surface. Ce serait en particulier oublier l'influence de l'hydrogène. En fait, si les précédentes tentatives d'explications ont échoué, c'est peut-être que les processus physico-chimiques impliqués en surface sont complexes. A cet égard, les hypothèses concernant, d'une part l'absence de ré-adsorption, et d'autre part l'absence de variation de l'énergie d'activation¹⁵ et du facteur de fréquence avec le taux de recouvrement¹⁶, étaient évidemment drastiques. Nous pourrions donc maintenant tenir compte de ces aspects, ou supposer que la désorption a lieu après plusieurs réactions intermédiaires^{17,18} ou est influencée par l'existence d'interactions latérales^{13,19}. Nous confinerions ainsi notre explication à des phénomènes de surface.

Cependant, prendre le risque d'interpréter nos observations *a priori* en faisant intervenir un ou plusieurs paramètres *ad hoc* n'est pas satisfaisant. Pourquoi en effet avoir recours à de telles hypothèses si les phénomènes "invoqués" n'ont en réalité qu'une influence marginale sur la cinétique de relâchement ? Ne doit-on pas plutôt supposer que plusieurs mécanismes successifs (diffusion, désorption...) doivent être considérés pour rendre compte de la cinétique de relâchement observée?

Face à ces interrogations, les expériences isothermes, de prime abord écartées pour des motifs expérimentaux, ont largement guidé notre réflexion.

IV.4. Les expériences isothermes et la notion de retard:

D'un point de vue expérimental, nous avons en effet effectué plusieurs isothermes successives sur le même échantillon afin d'isoler le relâchement de la population tritiée étudiée.

Pour les échantillons très poreux LA-p, nous allons donc nous intéresser au relâchement observé lors de l'isotherme à 500°C (figure IV.14) (l'expérience isotherme précédente était à 300°C). Evidemment, nous ne pouvons tenir compte du signal observé lors des 20 premières minutes de cet isotherme. De fait, le relâchement effectif semble décroître continûment dans le temps.

¹⁵. E. R. S. Winter, J. of Catalysis **4** (1965) 134

¹⁶. C. Pisari, G. Rabino, F. Ricca, Surf. Sci. **41** (1974) 277

¹⁷. R. Gorte, L. D. Schmidt, Surf. Sci. **76** (1978) 559

¹⁸. A. Cassuto, D.A. King, Surf. Sci. **102** (1981) 388

¹⁹. D. L. Adams, Surf. Sci. **42** (1974) 12

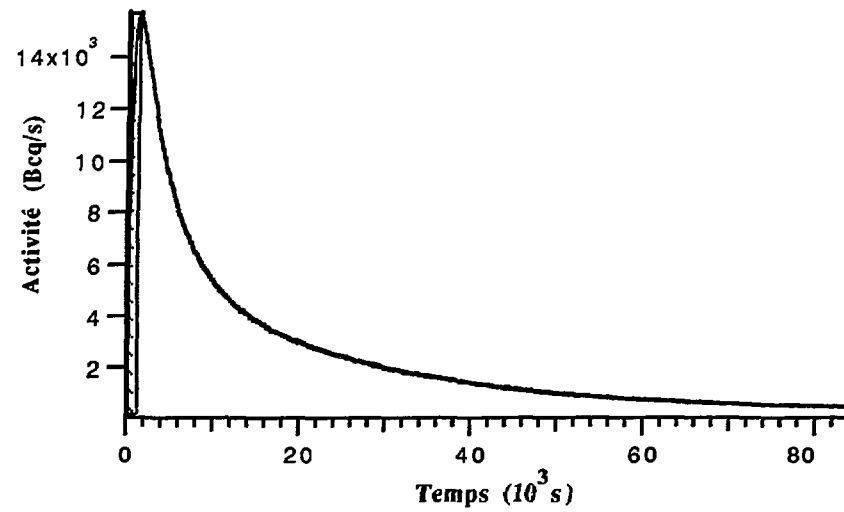


Figure IV.14: Relâchement du tritium au cours d'une expérience isotherme à 500°C par un échantillon d'aluminate de lithium très poreux LA-p (Gaz-vecteur: Ar + 0,1% H₂). Cette expérience succédait à une expérience isotherme à 300°C. Les 20 premières minutes de l'expérience, matérialisées par un rectangle hachuré, ne sont pas significatives.

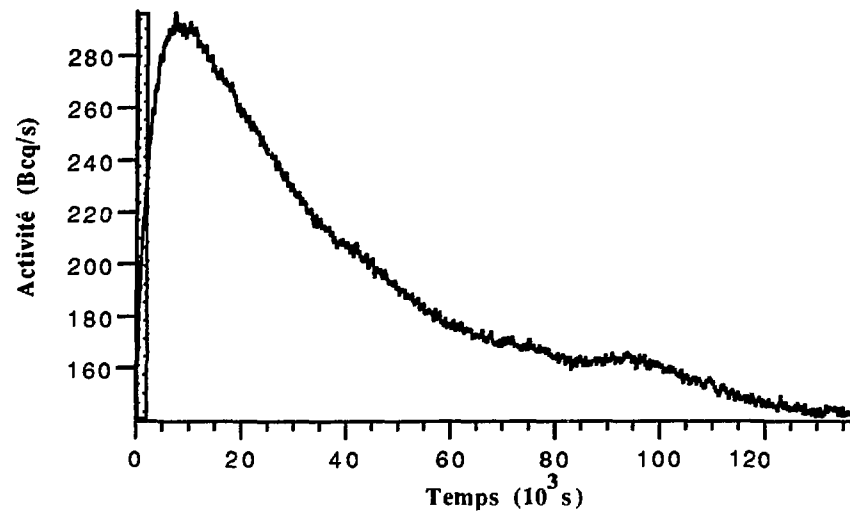


Figure IV.15: Relâchement du tritium au cours d'une expérience isotherme à 475°C par un échantillon d'aluminate de lithium de type LA-d (Gaz-vecteur: Ar + 0,1% H₂). Cette expérience succédait à une expérience isotherme à 425°C. Les 20 premières minutes de l'expérience, matérialisées par un rectangle hachuré, ne sont pas significatives.

Dans le cas des échantillons plus denses LA-d, le relâchement étudié correspond à une expérience isotherme à 475°C (cette expérience succédait à une expérience isotherme à 425°C) (figure IV.15). Là encore, nous devons ignorer les évolutions du signal enregistré pendant les premières minutes de l'expérience. En dépit de cette précaution, nous observons une augmentation continue du flux d'espèces relâchées. Le maximum de relâchement n'apparaît alors que plusieurs dizaines de minutes après le début de l'expérience. Ceci montre clairement que le **relâchement** des espèces tritiées **ne suit pas immédiatement l'excitation en température**. Par là même, les **mécanismes à considérer doivent être en série**, et non en parallèle, pour rendre compte de ce retard.

En fait, cette notion de retard peut également s'appliquer aux expériences en rampe de température. Comparons à nouveau la forme des pics principaux de relâchement pour les deux types microstructuraux étudiés (figures IV.11 et IV.12): le passage de la forme dissymétrique (cas des échantillons LA-p) à la forme symétrique (cas des échantillons LA-d) peut très bien être imaginé comme un retard de l'apparition du pic.

IV.5. Etape limitante du relâchement: des processus corrélés de diffusion et de désorption ?

Les expériences isothermes ont montré, dans le cas des échantillons les plus denses LA-d, que le relâchement des espèces tritiées ne suit pas immédiatement l'excitation en température. Or, la seule étape qui suit la désorption est une étape probablement beaucoup plus rapide de diffusion du gaz tritié dans les pores²⁰. D'autre part, les phénomènes physico-chimiques de surface ne semblent pas être à même de provoquer un retard, mais seulement un ralentissement du relâchement du tritium. Aussi, seules les étapes de transport antérieures à la désorption peuvent-elles être à l'origine du retard observé. Ces étapes, intragranulaire et intergranulaire, permettent aux espèces tritiées d'atteindre les sites de désorption situés à la périphérie des pores.

Dans le cas des échantillons très poreux (LA-p), nous n'avons pas détecté de retard du relâchement du tritium. Or, comparés aux échantillons plus denses (LA-d), ces échantillons se distinguent essentiellement par une microstructure beaucoup plus aérée. Les deux types d'échantillons possèdent en effet des tailles moyennes des grains assez voisines ($\varnothing_{LA-p} = 0,1 \mu m$ - $\varnothing_{LA-d} = 0,3 \mu m$), mais des densités très différentes

²⁰. S.W. Tam, V. Ambrose, J. of Nucl. Mat. **191-194** (1992) 253

($d_{LA-p} = 60\%$ - $d_{LA-d} = 83\%$). Par conséquent, la différence de comportement vis à vis du relâchement du tritium ne proviendrait pas d'une différence de tailles des grains, mais bien du développement plus ou moins important du réseau formé par les joints de grains.

Nous supposons donc que seule l'étape de **diffusion intergranulaire** est prédominante pour la cinétique de relâchement du tritium. Cette étape correspond à un mécanisme de transport le long d'un réseau tridimensionnel (joints de grains) irrégulier. Il peut exister des hétérogénéités se traduisant par des fluctuations locales de densité de tritium. Le transport des espèces tritiées dans l'espace intergranulaire peut être assimilée, en négligeant toute diffusion latérale, à une diffusion selon deux dimensions dans un espace isotrope. Cependant, pour simplifier, nous modéliserons le transport intergranulaire du tritium par une diffusion unidimensionnelle.

Pour conclure, il apparaît donc que **nous devons confronter nos expériences à un modèle où une source d'espèces tritiées, étendue ou non, diffuse sur un domaine limité aux bords duquel les espèces tritiées désorbent selon une cinétique du premier ordre dans un milieu où la concentration est nulle.**

Remarques:

(i) Nous supposons que la cinétique de relâchement du tritium est limitée par les mêmes mécanismes pour les différents types d'échantillons.

(ii) L'observation d'un retard lors des expériences isothermes suggère que les mécanismes à considérer pour rendre compte de la cinétique doivent être en série. On pourrait donc envisager le cas où la cinétique de relâchement correspondrait à des mécanismes de surface successifs de temps caractéristiques τ_1 et τ_2 . Ceci correspondrait par exemple à la formation d'espèces tritiées puis à leur désorption (En comparaison à une cinétique de désorption pure, un mécanisme de ré-adsorption se traduirait lui par un ralentissement, et non un retard, du relâchement). Pour une expérience isotherme, on peut montrer que la croissance du signal est alors représentative du temps caractéristique le plus court, et que sa décroissance est représentative du temps caractéristique le plus long.

Dans le cas des échantillons poreux (figure IV.14), nous n'observons qu'une décroissance du signal, ce qui implique que l'un des mécanismes possède un temps caractéristique très court. La cinétique liée à la succession des deux mécanismes correspondrait alors simplement à la cinétique du mécanisme le plus lent. Or, nous avons déjà rejeté une telle hypothèse. Par là même, le recours exclusif à des processus de surface pour expliquer la cinétique de relâchement observée se révèle insuffisant.

IV.5.1. Modèle où diffusion et désorption sont corrélées:

Le centre du domaine de diffusion est choisi pour origine spatiale afin de faire apparaître clairement les symétries du modèle.

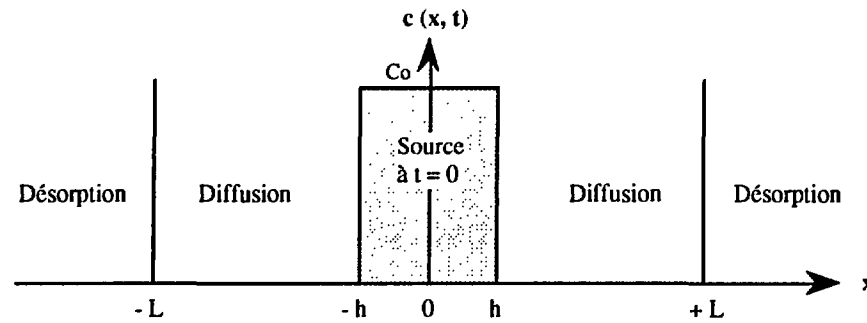


Figure IV.16: Représentation schématique du modèle cinétique étudié: une source d'espèces tritiées, étendue ou non ($0 < h \leq L$), diffuse sur un domaine limité aux bords duquel les espèces tritiées désorbent selon une cinétique du premier ordre dans un milieu où la concentration est nulle.

La diffusion unidimensionnelle des espèces tritiées vers les sites de désorption est décrite par la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{sur le domaine: } -L \leq x \leq +L \quad (1)$$

où $c(x,t)$ désigne la concentration volumique en espèces tritiées au point d'abscisse x à l'instant t et $D(T)$ représente le coefficient de diffusion à la température T .

La désorption s'effectue aux extrémités du chemin de diffusion, ce qui s'exprime à l'aide de deux conditions d'égalité des flux (conditions aux limites):

$$-D(T) \frac{\partial c}{\partial x} = +L \nu(T) c(x,t) \quad \text{en } x = +L \quad (2)$$

$$-D(T) \frac{\partial c}{\partial x} = -L \nu(T) c(x,t) \quad \text{en } x = -L \quad (3)$$

La répartition spatiale de la concentration initiale est donnée par la distribution paire f qui s'étend sur une épaisseur $2h$ autour de l'origine (figure IV.16):

$$c(x,0) = c_o f(x) \quad (4)$$

Nous supposons le coefficient de diffusion $D(T)$ et la fréquence de désorption $\nu(T)$ indépendants de la concentration, mais thermiquement activés par une loi d'Arrhenius: $D(T) = D_o \exp(-E_d / RT)$ et $\nu(T) = \nu_o \exp(-E_a / RT)$.

IV.5.2. Cas d'une expérience isotherme:

Les équations (1), (2) et (3) décrivent également, selon les mêmes conditions limites mixtes, la diffusion de la chaleur dans un solide limité par deux plans parallèles rayonnants²¹. La résolution est par conséquent semblable.

La résolution du précédent système d'équations (Annexe) permet d'obtenir l'expression de la concentration en espèces tritiées en chaque point x du domaine de diffusion et à chaque instant t :

$$c(x,t) = \frac{2c_o}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 + E(E+1)} \frac{\cos(\beta_n x/L)}{\cos^2 \beta_n} \exp\left(-\beta_n^2 t/\tau_d\right) \int_0^L f(x') \cos(\beta_n x'/L) dx' \quad (5)$$

où: - les modes β_n sont les racines réelles positives de l'équation:

$$\beta_n \tan \beta_n = E \quad (6)$$

- $\tau_d = L^2/D(T)$ est le temps caractéristique de diffusion.
- $E = L^2 v(T)/D(T)$ est un paramètre sans dimension d'efficacité relative des mécanismes de diffusion et de désorption.

Le paramètre d'efficacité E reflète l'aspect "diffusion limitante" ($E \gg 1$), ou au contraire "désorption limitante" ($E \ll 1$), de la cinétique de relâchement. Lorsque $E = 1$, les deux types de mécanismes possèdent une influence équivalente.

Conformément à nos hypothèses, nous supposons que la quantité initiale de tritium $2hc_o$ est localisée sur un domaine $-h \leq x \leq +h$ qui peut s'étendre ou non jusqu'aux extrémités du chemin de diffusion ($0 < h \leq L$). D'un point de vue mathématique, nous allons représenter cette source par une fonction créneau à une dimension à l'aide d'une différence de deux distributions de Heaviside $Y(x)$:

$$c(x,0) = c_o f(x) = c_o [Y(x+h) - Y(x-h)] \quad (7)$$

En substituant $f(x)$ par son expression (7) dans l'équation (5), il vient immédiatement:

$$c(x,t) = 2c_o \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n}{\beta_n^2 + E(E+1)} \frac{\cos(\beta_n x/L)}{\cos^2 \beta_n} \sin(\beta_n h/L) \exp\left(-\beta_n^2 t/\tau_d\right).$$

Le courant de tritium relâché $N_{+L}(t)$ en $x = +L$ peut être calculé à partir des équation (2) et (5):

$$N_L(t) = -D(T) \left. \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right|_{+L} = L v(T) c(L,t).$$

²¹. H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of heat in solids, 2nd edition (1959) Oxford Clarendon Press

En considérant également le flux de tritium relâché $N_{-L}(t)$ en $x = -L$, nous obtenons l'expression du courant de tritium relâché lors d'une expérience à température constante:

$$N(t) = 4L c_o v(T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n}{\beta_n^2 + E(E+1)} \frac{\sin(\beta_n h/L)}{\cos \beta_n} \exp(-\beta_n^2 t / \tau_d) \quad (8)$$

avec $(\beta_n \tan \beta_n = E)$.

a) Source étendue ou non sur le domaine de diffusion:

Un des intérêts de l'équation (8) est d'inclure explicitement les effets d'homogénéité ou d'inhomogénéité de la source de diffusion. Rappelons que nos observations sont sensibles aux nombres d'espèces disponibles pour la désorption.

Si la source de tritium est uniformément répartie sur l'ensemble du chemin de diffusion ($h/L=1$), les sites de désorption en $x=+L$ et en $x=-L$ sont initialement peuplés et seront constamment alimentés par diffusion. Le réservoir tritié se videra donc continûment. Au fur et à mesure, de moins en moins d'espèces tritiées seront disponibles pour la désorption: soit parce que le niveau du réservoir baisse uniformément (désorption limitante), soit parce que la diffusion est trop lente pour "repeupler" les sites qui viennent de désorber (diffusion limitante). Par conséquent, le flux d'espèces relâchées diminuera au cours du temps, ce qui ne permettra évidemment pas d'observer un retard du maximum de relâchement.

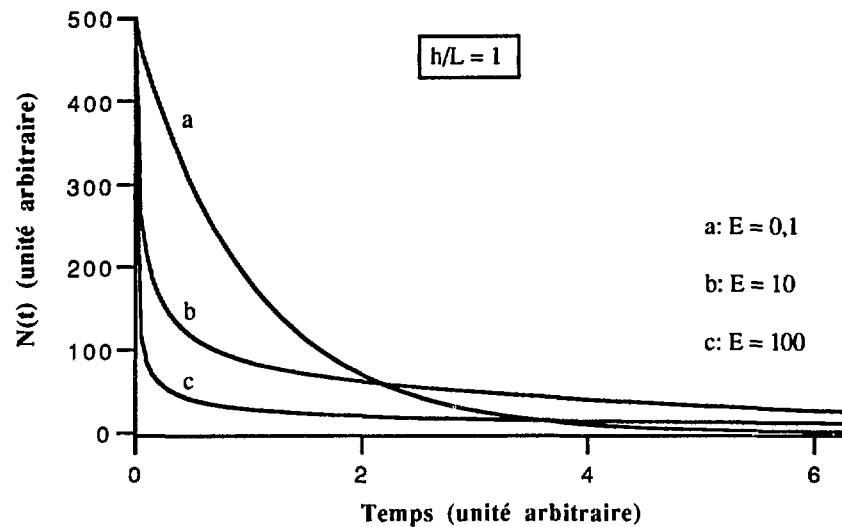


Figure IV.17: Simulations à partir de l'équation (8) de relâchement du tritium lorsque la source est étendue sur tout le domaine de diffusion ($h/L = 1$). Les courbes (a), (b) et (c) montrent l'influence de l'efficacité relative des processus de diffusion et de désorption.

Si la source de tritium est localisée sur une petite région du domaine de diffusion ($h/L \ll 1$), les sites de désorption en $x = +L$ et en $x = -L$ sont initialement vides. Quel que soit le processus limitant, le flux d'espèces relâchées restera nul jusqu'à ce que les sites de désorption soient peuplés par diffusion. La localisation de la source provoque donc un retard du relâchement. Cet effet, qui traduit l'existence d'hétérogénéité locale, sera d'autant plus marqué que le processus de diffusion est long. Pour une valeur h/L donnée, nous observerons donc un déplacement du maximum de relâchement vers les temps longs lorsque le paramètre d'efficacité relative E augmentera.

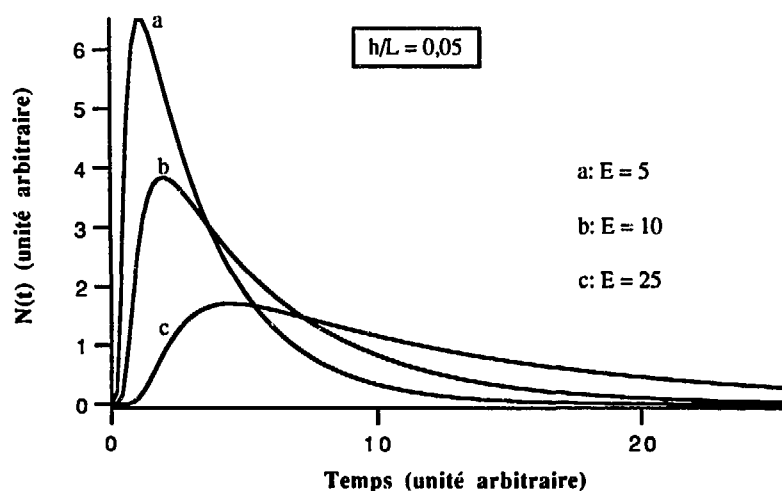


Figure IV.18: Simulations à partir de l'équation (8) du relâchement du tritium lorsque la source est localisée sur une partie du domaine de diffusion ($h/L = 0,05$). Les courbes (a), (b) et (c) montrent l'influence de l'efficacité relative des processus de diffusion et de désorption.

b) Efficacité relative dans le cas d'une source localisée:

En fait, le paramètre d'efficacité relative E est sensible aux variations de température: $E = (L^2 v_o / D_o) \exp[(E_d - E_a) / RT]$. Aussi, bien que les processus de diffusion et de désorption soient corrélés par les conditions aux limites (2) et (3), le sens du déplacement de la position du maximum de relâchement pour deux températures données peut donc fournir une indication sur le rapport E_a/E_d des énergies d'activation de désorption et de diffusion:

- Si le pic se déplace vers les temps courts lorsque la température augmente, nous pouvons déduire que $E_a/E_d < 1$.
- Au contraire, lorsque le pic se déplace vers les temps longs quand la température augmente, nous pouvons déduire que $E_a/E_d > 1$.

IV.5.3. Cas d'une expérience en rampe de température:

La résolution du système d'équations formé par l'équation de diffusion (1), les conditions limites mixtes (2) et (3), et la condition initiale (4) doit maintenant tenir compte de la variation linéaire de la température T en fonction du temps t ($T = T_o + \beta t$).

Les conditions limites mixtes aux extrémités du chemin de diffusion deviennent:

$$\begin{aligned} -D(T) \frac{\partial c}{\partial x} &= +L v(T) c(x, t) \Leftrightarrow \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = -\frac{E(T(t))}{L} c(x, t) \text{ en } x = +L \\ -D(T) \frac{\partial c}{\partial x} &= -L v(T) c(x, t) \Leftrightarrow \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = +\frac{E(T(t))}{L} c(x, t) \text{ en } x = -L \end{aligned}$$

où le paramètre d'efficacité relative $E(T) = v(T) \tau_d(T) = (L^2 v_o / D_o) \exp[(E_d - E_a / RT)]$ dépend maintenant du temps.

$$\text{En utilisant le changement de variable: } u(T) = \int_0^T D(T') dT' \quad (9)$$

l'équation (1) devient une équation de diffusion simple:

$$\frac{\partial c(x, u)}{\partial u} = \frac{\partial^2 c(x, u)}{\partial x^2} \text{ sur le domaine: } -L \leq x \leq +L \quad (10)$$

La résolution de l'équation (10) est formellement équivalente à la résolution effectuée dans le cas où la température restait constante.

La solution $c(x, u(T))$ peut être obtenue en substituant le paramètre $u(T)/L^2$ au paramètre t/τ_d dans l'équation (5):

$$c(x, u(T)) = \frac{2c_o}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 + E(E+1)} \frac{\cos(\beta_n x/L)}{\cos^2 \beta_n} \exp(-\beta_n^2 u(T)/L^2) \int_0^L f(x) \cos(\beta_n x/L) dx \quad (11)$$

Là encore, nous représenterons la source par l'équation (7). En suivant une procédure identique à celle qui conduit à l'équation en temps (8), nous pouvons déduire l'équation d'évolution du flux de relâchement en température:

$$N(T) = 4L c_o v(T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n}{\beta_n^2 + E(T)[E(T)+1]} \frac{\sin(\beta_n h/L)}{\cos \beta_n} \exp(-\beta_n^2 u(T)/L^2) \quad (12)$$

avec $(\beta_n \tan \beta_n = E(T))$.

La variable $u(T)$ peut être explicitée puisque $D(T) = D_o \exp(-E_d/RT)$:

$$u(T) = \frac{D_o}{\beta} \int_0^T \exp\left[-\frac{E_d}{RT'}\right] dT' = \frac{D_o}{\beta} \left\{ T \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) - \frac{E_d}{R} E_1\left(\frac{E_d}{RT}\right) \right\} \quad (13)$$

où $E_1(z) = \int_z^{\infty} \exp(-t)/t dt$ est la fonction Exponentielle Intégrale décrite précédemment.

Lorsque la condition $E_d/RT \gg 1$ est remplie, le développement asymptotique de la fonction E_1 permet de simplifier l'équation (13):

$$u(T) \approx \frac{RT^2}{E_d} \frac{D_0}{\beta} \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right]. \quad (14)$$

La figure IV.19 présente une simulation réalisée à l'aide de l'équation (12) et du développement asymptotique de $u(T)$. Cette figure permet de visualiser l'influence de la localisation de la source sur la forme, normalisée en intensité, du pic de relâchement observé lors d'une expérience en rampe de température. La localisation de la source génère un rétrécissement et une symétrisation de la forme. Ces modifications sont liées aux variations fortement non-linéaires de la longueur de diffusion $\sqrt{u(T)}$ avec la température. Cette simulation suggère une modélisation par une source localisée dans le cas des échantillons LA-d, et par une source plus étendue pour les échantillons très poreux LA-p.

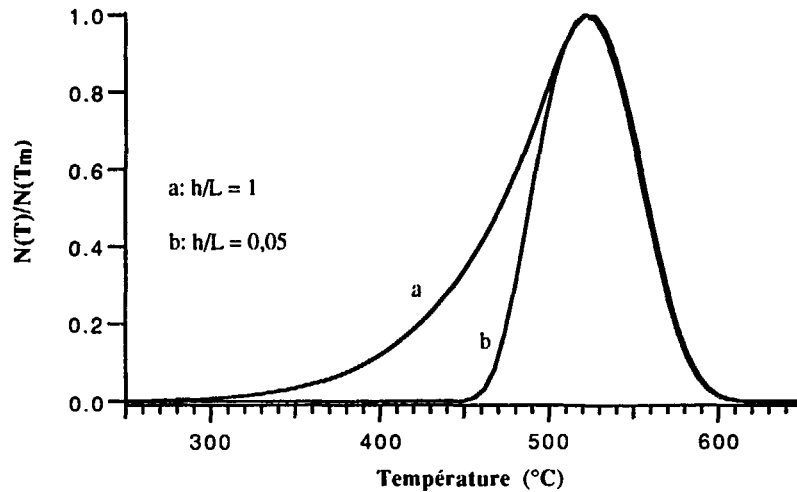


Figure IV.19: Simulations d'expériences du relâchement du tritium en rampe de température à l'aide des équations (12) et (13). Les courbes (a) et (b) montrent l'influence de la localisation de la source sur la forme du pic. Les courbes ont été normalisées en intensité de façon à mettre en évidence la décroissance identique du signal. Pour ces simulations, nous avons fixé $E_d/E_a = 2$.

L'influence de la diffusion sur le courant d'espèces relâchées lors d'une expérience en rampe de température peut être simplement illustrée par une construction de géométrie descriptive (figure IV.20).

La courbe $N(T)$ (équivalente à une courbe de relâchement en rampe de température) apparaît comme une projection de la courbe $N(u)$ (équivalente à une courbe de relâchement à température constante) tenant compte des variations de $u(T)$ en

fonction de la température T . Evidemment, que l'on exprime le flux relâché en fonction de la coordonnée réduite u ou de la température T , la quantité de matière libérée doit rester la même:

$$N(u) du = N(T) dT$$

D'après la précédente loi de conservation locale, on obtient la loi de correspondance des intensités de chacune des courbes:

$$\frac{N(T)}{N(u)} = \frac{du}{dT} = \frac{D(T)}{\beta} \quad (15)$$

Notre construction repose donc d'une part, sur une correction d'échelle (14), et d'autre part, une correction d'intensité (15). Les variations en température du paramètre d'efficacité relative $E(T) \propto \exp[(E_d - E_a)/RT]$ ont été négligées par rapport aux variations de $u(T) \propto T^2 \exp(-E_d/RT)$ (Dans notre cas, on suppose évidemment $E_d > E_a$).

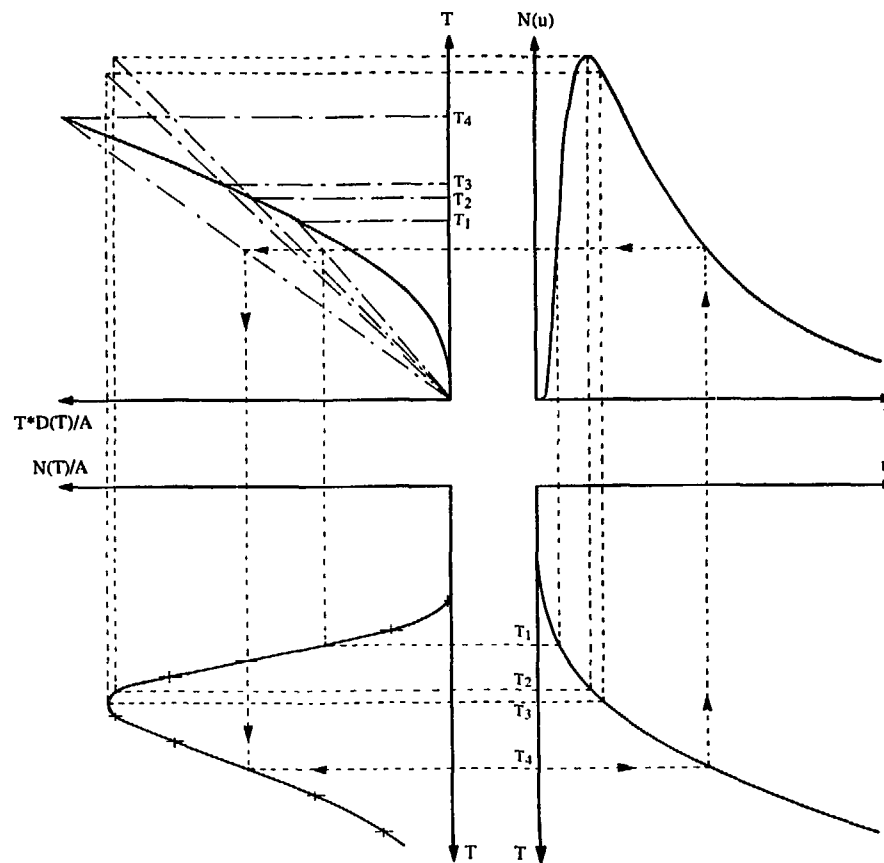


Figure IV.20: Construction géométrique d'une courbe de relâchement en rampe de température $N(T)$ à partir de la courbe $N(u)$ (équivalente à une courbe de relâchement à température constante) tenant compte des variations de $u(T)$ en fonction de la température T . Notre construction repose d'une part, sur une correction d'échelle (trait pointillé), et d'autre part, une correction d'intensité (trait mixte). Nous avons négligé les variations en température du paramètre d'efficacité relative E , et réduit la hauteur de $N(T)$ d'un facteur A supérieur à 1.

Nous observons sur cette construction le rétrécissement de la largeur et le déplacement du pic de $N(T)$. Ces modifications de la courbe initiale $N(u)$ sont liées à la variation fortement non-linéaire de $u(T)$ en fonction de la température qui confine $N(T)$ dans sur un domaine très étroit de température et appellent deux commentaires:

(i) Si l'énergie de diffusion E_d était nulle, la courbe reconstruite en rampe de température serait identique à la courbe initiale. Ceci permet de comprendre pourquoi le déplacement (le retard) est d'autant plus important que l'énergie de diffusion est grande.

(ii) Alors que la position du maximum de relâchement dépend des énergies d'activation de diffusion E_d et de désorption E_a , son déplacement avec la vitesse de chauffage β est essentiellement contrôlé par l'énergie d'activation de diffusion E_d . En effet, la construction précédente de la courbe de relâchement $N(T)$ a été réalisée pour une vitesse de chauffage β donnée. Si cette vitesse est modifiée, la variation de position du maximum de relâchement est contrôlée par la modification de $D(T)$.

Pour analyser le déplacement, nous partons donc de l'équation (14) qui donne immédiatement:

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_m} + \ln\left(\frac{u(T_m)E_d}{RD_o}\right) \quad (15)$$

En fait, un calcul élémentaire à partir de l'équation (15) montre que:

$$\frac{\Delta u(T_m)}{u(T_m)} \approx \frac{\Delta T_m}{T_m}$$

Expérimentalement, cette variation relative est inférieure à 10% lorsque la vitesse de chauffage β varie de 0,2 à 2°C/min. Nous négligerons par conséquent les variations de $u(T_m)$ avec β sur l'intervalle de température exploré.

En conséquence, on observera une variation linéaire de $\ln(T_m^2/\beta)$ en fonction de $1/T_m$ de pente E_d/R . Le déplacement du maximum de relâchement avec la vitesse de chauffage β sera donc essentiellement contrôlé par l'énergie de diffusion E_d , et non pas par l'énergie d'activation de désorption E_a (2) comme nous le supposions précédemment. On verra que cette interprétation permet de lever les contradictions observées pour les modèles de désorption pure.

IV.5.4. Analyse des expériences en rampe de température:

Nous avons employé une méthode d'ajustement de paramètres sur la forme des courbes expérimentales à l'aide des équations (12) et (13)[#]. Compte tenu du nombre de paramètres impliqués dans ces équations, l'utilisation de cette méthode peut sembler délicate. Cependant, les différentes remarques qualitatives développées précédemment nous ont permis d'établir une méthodologie d'analyse de l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

a) Méthodologie d'analyse:

Dans un premier temps, la forme des courbes expérimentales est ajustée à l'aide d'un nombre réduit de paramètres: v_o , D_o/L^2 et Lc_o . Nous pouvons en effet effectuer une détermination indépendante de l'énergie d'activation de diffusion E_d et, en première approximation, fixer le paramètre de "localisation de source" h/L et l'énergie d'activation de désorption E_a :

(i) D'après l'équation (15), la valeur de l'énergie d'activation de diffusion E_d peut être déterminée pour chaque type d'échantillons en portant $\ln(T_m^2/\beta)$ fonction de $1/T_m$. Nous avons déjà employé cette méthode, mais nous pensions alors déterminer la valeur de l'énergie de désorption E_a (figure IV.10). Nous fixerons par conséquent la valeur de l'énergie d'activation E_d à 141 kJ/mol dans le cas des échantillons très poreux de type LA-p, et à 172 kJ/mol dans le cas des échantillons plus denses de type LA-d.

(ii) La valeur du paramètre de "localisation de source" h/L sera fixée à 1 lorsque nous ne détectons pas de retard de relâchement du tritium lors d'expériences isothermes (cas des échantillons très poreux de type LA-p), ou successivement à 0,5 - 0,1 - 0,05^{##} lorsqu'un retard est détecté (cas des échantillons de type LA-d). Ce paramètre permet de rendre compte du retard éventuel du relâchement du tritium après une excitation en température. Rappelons que ce paramètre reflèterait la sensibilité du processus de diffusion à l'existence d'hétérogénéité locale.

(iii) Lorsqu'un retard du relâchement existe (cas des échantillons de type LA-d), le sens du déplacement de la position du maximum pour deux températures données

[#] Le paramètre d'efficacité relative des mécanismes de désorption et de diffusion $E(T)$ est affecté par les variations de température. Aussi, les modes β_n , solutions de $\beta_n \tan \beta_n = E(T)$, doivent-ils être calculés pour chaque température. Nous avons pour cela exploité une des facilités de développement informatique du logiciel utilisé, et procédé à la détermination des modes β_n en utilisant l'algorithme de Van Wijngaarden - Dekker - Brent. Cet algorithme est décrit dans Numerical Recipes in C (2nd Ed. - 1992), W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukosky, B.P. Flannery, Ed. Cambridge University Press.

^{##} Au cours d'essais préliminaires, nous avons constaté que l'ajustement de la forme des courbes ne dépendait plus du paramètre h/L lorsqu'il devenait inférieur à quelques centièmes. Nous avons par conséquent limité les variations de ce paramètre au domaine [0,05 ; 1].

fournit une indication sur la valeur du rapport E_a/E_d (IV.5.2.b). Dans notre cas, on observe un déplacement vers les temps courts lorsque la température augmente. Ceci indique que E_a/E_d est inférieur à 1. La valeur de l'énergie d'activation de diffusion E_d sera donc la borne supérieure pour l'énergie de désorption E_a .

Pour les échantillons très poreux LA-d, pour lesquels le retard n'est pas observé, la valeur de l'énergie de désorption E_a sera celle déduite de l'ajustement par un modèle de désorption pure du premier ordre. Nous supposons par là même que, pour ces échantillons à la microstructure très aérée, l'écart au modèle de désorption pure correspondait à une perturbation due au processus de diffusion. Nous fixerons donc E_a à 100 kJ/mol.

A l'issue des premiers ajustements, où le paramètre de localisation de la source et l'énergie d'activation de désorption auront éventuellement pris différentes valeurs, une valeur approchée sera donc déterminée pour chacun des paramètres.

Nous affinerons ensuite l'ajustement de la courbe expérimentale par des itérations successives en libérant un à un les paramètres initialement tenus. Nous vérifierons évidemment que l'écart-type obtenu pour chaque paramètre est compatible avec la valeur déterminée.

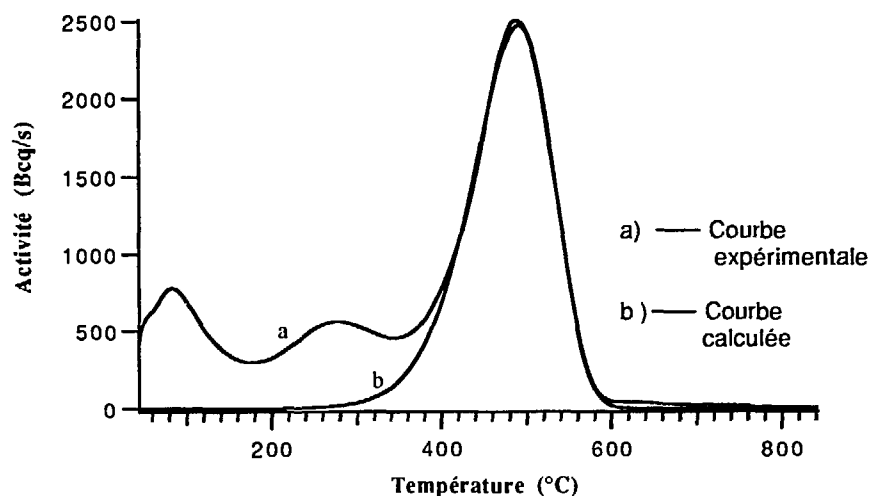


Figure IV.21: Expérience avec une rampe de température à 0,2°C/mn sous He+0,1% H₂. Echantillon d'aluminate de lithium très poreux LA-p. Description du pic principal par une cinétique où diffusion et désorption sont corrélées ($E_a = 98$ kJ/mol; $D_0/L^2 = 5 \cdot 10^{+11}$ s⁻¹; $E_d = 141$ kJ/mol; $h/L = 1$).

b) Validation du modèle par l'analyse du pic principal de relâchement:

Cette méthode d'analyse nous a permis de reproduire le pic principal de relâchement pour les deux types microstructuraux d'aluminate de lithium étudiés (figures IV.21 et IV.22). Ces ajustements permettent de faire les remarques générales suivantes:

(i) L'énergie d'activation de diffusion E_d diffère pour les deux matériaux (141 kJ/mol pour les échantillons LA-p et 172 kJ/mol pour les échantillons LA-d), mais reste identique à celle déterminée indépendamment par la méthode de la pente.

(ii) Le paramètre de localisation correspond à une source étendue ($h/L = 1$) pour les échantillons poreux et à une source localisée ($h/L < 1$) pour les échantillons denses. Il dépend donc de la densité relative de la céramique.

(iii) La valeur moyenne de l'énergie d'activation de désorption E_a , de l'ordre de 95 kJ/mol, est la même pour les deux types de matériaux. Ceci est cohérent avec l'idée physique de l'indépendance des processus de désorption en surface avec la compacité du matériau.

L'augmentation significative de symétrie du pic avec la compacité de la céramique n'est donc pas liée à un changement d'ordre de cinétique de désorption, mais bien la simple conséquence de l'existence d'un retard dû au processus de diffusion. Ce résultat et l'absence de contradiction dans l'interprétation des énergies d'activation déterminées justifient l'ensemble du modèle où diffusion et désorption sont corrélées.

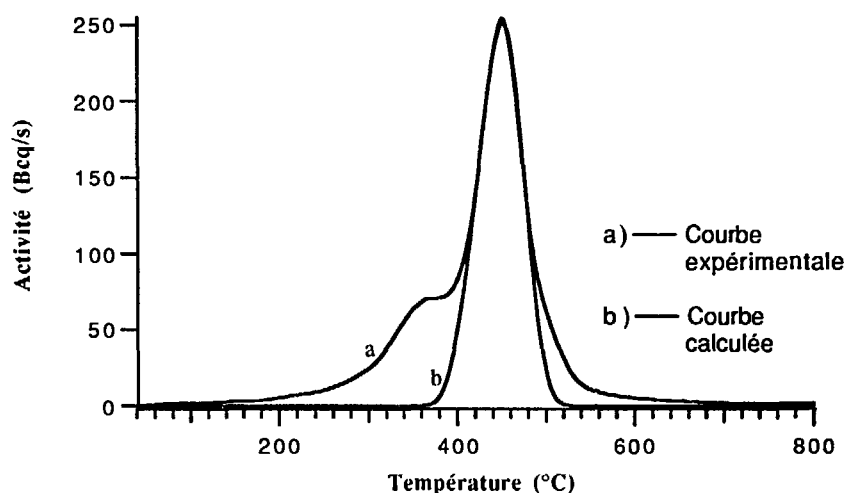
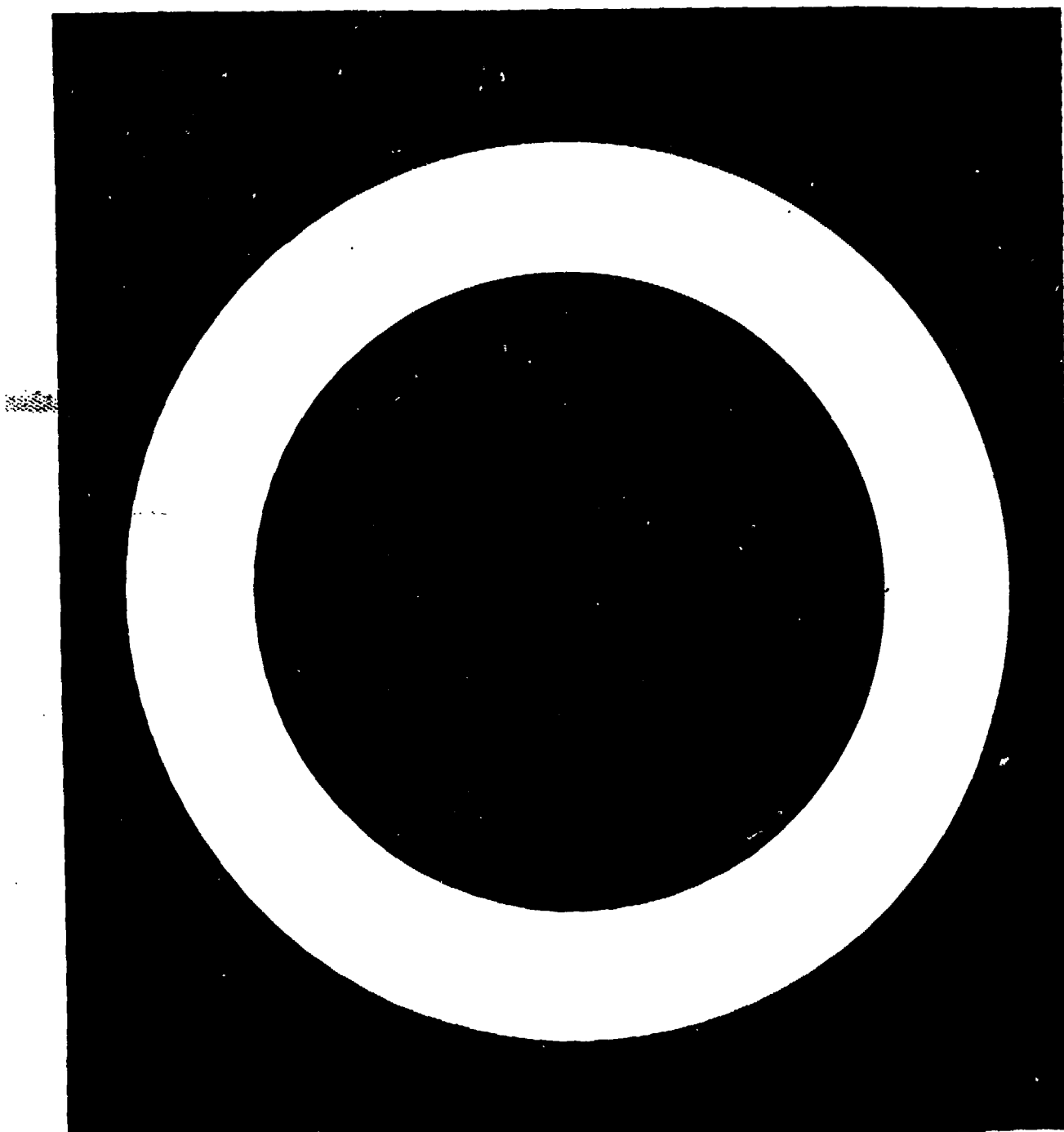


Figure IV.22: Expérience avec une rampe de température à 0,1°C/mn sous Ar+0,1% H₂. Echantillon d'aluminate de lithium de type LA-d. Description du pic principal par une cinétique où diffusion et désorption sont corrélées ($E_a = 94$ kJ/mol; $D_0/L^2 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $E_d = 172$ kJ/mol; $h/L = 0,63$).



V. DISCUSSION DES RESULTATS:

Les spectres de relâchement obtenus en rampe de température pour les céramiques de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$ se composent en général d'un pic principal et de pics secondaires. Ceci suggère l'existence de phénomènes différents et nous impose de séparer l'analyse du pic principal de l'analyse des pics secondaires. Nous allons commenter l'ensemble des résultats obtenus et présentés dans le tableau IV.23.

$\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$	x = 0	x = 0	x = 0	x = 0	x = 0,025	x = 0,25
Densité relative (%)	60	60	83	83	82	83
$\varnothing_{\text{MEB}}$ grains (μm)	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3	0,3
Activité initiale	> 4 mCi	> 4 mCi	< 500 μCi	> 4 mCi	< 500 μCi	< 500 μCi
β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1
Gaz-vecteur	0,1% H_2	sans H_2	0,1% H_2	0,1% H_2	0,1% H_2	0,1% H_2
Pic principal						
Ea (kJ/mol)	98	115	94	99	100	92
D_0/L^2 (s^{-1})	$5 \cdot 10^{+11}$	$2 \cdot 10^{+9}$	$7 \cdot 10^{+7}$	$2 \cdot 10^{+7}$	$8 \cdot 10^{+7}$	$3 \cdot 10^{+9}$
Ed (kJ/mol)	141	142	172	172	168	110
h/L	1	0,6	0,63	0,61	0,6	0,6
Epaulement						
Ea(kJ/mol)		115	94	99	100	
Ed (kJ/mol)		0	0	0	0	
h/L		1	1	1	1	
Pics secondaires						
Ea ₁ (kJ/mol)	32	30			59	61
Ed ₁ (kJ/mol)	0	0			0	0
(h/L) ₁	1	1			1	1
Ea ₂ (kJ/mol)	22	*				
Ed ₂ (kJ/mol)	0	*				
(h/L) ₂	1	*				

Tableau IV.23: Décomposition de spectres de relâchement du tritium pour des céramiques microporeuses de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$ à l'aide du modèle où la diffusion et la désorption sont corrélées. Ces spectres ont été obtenus lors d'expériences en rampe de température avec des vitesses de chauffage β lentes, afin de bien séparer les différentes contributions. Le symbole * est associé à un pic non-résolu à 70°C.

V.1. Analyse du pic principal pour les compositions LiAlO_2 :

V.1.1. Rôle de la microstructure:

Nous venons de constater que le paramètre de localisation h/L dépendait de la compacité du matériau (IV.5.4.b): alors que ce paramètre est égal à 1 (source étendue) dans le cas des échantillons à microstructure très aérée (LA-p), il est égal à 0,6 (source localisée) dans le cas des échantillons plus denses (LA-d). Il traduit ainsi l'effet de compacité de la céramique sur l'alimentation des sites de désorption par diffusion des espèces ioniques tritiées. Cet effet est également marqué par l'augmentation du temps caractéristique de diffusion $\tau = L^2 / D_o$: quatre ordres de grandeurs séparent en effet le temps caractéristique de diffusion dans les céramiques poreuses ($2 \cdot 10^{-12}$ s) et dans les échantillons plus denses (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ s).

Le rapport des temps caractéristiques de diffusion $\tau = L^2 / D_o$ de chaque type d'échantillons s'écrit

$$L_{(LA-d)} / L_{(LA-p)} = \sqrt{\frac{D_o(LA-d) \tau_{(LA-d)}}{D_o(LA-p) \tau_{(LA-p)}}} \approx 150 \sqrt{\frac{D_o(LA-d)}{D_o(LA-p)}}$$

La valeur D_o est caractéristique de la courbe du fond des puits de potentiel vue par l'espèce diffusante²². Or, la forme des puits est principalement déterminée par la structure cristalline du matériau. On peut donc supposer que les valeurs $D_o(LA-p)$ et $D_o(LA-d)$ sont très proches, et comparer les longueurs moyennes des parcours de diffusion pour chaque type d'échantillons#. On peut estimer le coefficient de diffusion $D_o = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ à température infinie à partir de la valeur a^2/τ_{ph} (a correspond à la taille d'une maille cristalline, ici 0,5 nm, et $\tau_{ph} \approx 10^{-13}$ s correspond typiquement à la fréquence de vibration des phonons dans les solides). La comparaison à température infinie de cette valeur du coefficient de diffusion et du temps caractéristique L^2/D_o permet d'obtenir les distances expérimentales $L_{(LA-p)} \approx 2 \text{ nm}$ et $L_{(LA-d)} \approx 190 \text{ nm}$. Comme le suggère la distance déterminée $L_{(LA-p)}$, ces valeurs correspondent en fait à la distance minimale $(L-h)_{(LA-d)}$ entre la source et les sites de désorption##. En rapportant la valeur $(L-h)_{(LA-d)}$ au rapport expérimental indépendant $(h/L)_{(LA-d)}$, on

²². D. Petit, Thèse de l'Université Paris XI-Orsay (1987)

L'hypothèse d'une variation faible de D_o peut paraître contradictoire avec la différence des énergies d'activation de diffusion obtenues pour les deux types d'échantillons. Cette énergie dépend en effet essentiellement de la structure cristalline du matériau. Une valeur d'énergie plus faible est en fait observée pour les échantillons poreux LA-p qui présentent le plus grand rapport surface/volume. Cet abaissement d'énergie peut résulter d'une dissymétrie des puits de potentiel dont l'origine est une chute de potentiel chimique en tritium à l'interface.

Ceci peut être compris dans notre modèle en considérant l'effet de la diffusion très rapide à température infinie: la concentration en tritium reste homogène depuis la longueur initiale $2h$ jusqu'à la longueur finale $2L$, et le temps L^2/D_o correspond donc au temps nécessaire pour diffuser sur une longueur $L-h$ à température infinie.

trouve $\lambda_{LA-d} = 323$ nm, ce qui correspond précisément à la taille des grains. Les distances de diffusion sont respectivement de 100 nm et 500 nm pour les échantillons LA-p et LA-d. Ainsi, pour les deux types d'échantillons, les grains sont des sources homogènes de tritium et la distance de diffusion est de l'ordre de la taille des grains.

L'ensemble de ces résultats conduit à une image très simple du transport du tritium ionique. La distance qui sépare la source d'espèces tritiées ioniques des sites de désorption correspond à 4 fois la taille d'une maille cristalline pour les échantillons LA-p (2 nm), et est de deux ordres de grandeurs plus importante dans le cas des échantillons LA-d (190 nm). La diffusion ionique est pratiquement intragranulaire dans le cas des échantillons LA-p, et à la fois intragranulaire et intergranulaire dans le cas des échantillons LA-d. Cette représentation permet de comprendre pourquoi le pic principal de relâchement est dépendant de la microstructure. Les coefficients de diffusion à 500°C sont $D_{(LA-p)} = 7,5 \cdot 10^{-12}$ cm²/s et $D_{(LA-d)} = 6,1 \cdot 10^{-14}$ cm²/s, et correspondent donc à une mobilité très lente. Ceci est cohérent avec la mauvaise conductivité ionique de l'aluminate de lithium.

V.1.2. Effet de la présence d'hydrogène dans le gaz-vecteur:

Nous avons déjà signalé (III.4) que la présence d'hydrogène dans le gaz-vecteur se traduisait par une modification de la nature des espèces tritiées désorbées (HTO en l'absence d'hydrogène et essentiellement HT dans le cas contraire)^{*}. Ceci est une preuve de l'intervention de l'hydrogène dans le processus de relâchement. L'analyse des courbes de relâchement avec ou sans hydrogène dans le gaz-vecteur permet de préciser son rôle.

(i) D'une part, quel que soit l'échantillon, la présence d'hydrogène provoque une translation de 30°C du pic vers les basses températures que l'on interprète par une diminution de l'énergie de désorption (20 kJ/mol) sans modification notable de l'énergie de diffusion. En comparant avec la désorption de HT, le supplément d'énergie observé pour la désorption de la molécule HTO est compatible avec l'interaction de cette molécule avec la surface par liaison hydrogène. Ce résultat est donc en accord avec la modification de la nature des espèces tritiées désorbées. Il montre en outre, qu'indépendamment de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur, une contribution de 95 kJ/mol est toujours présente dans l'énergie de désorption. L'énergie de désorption comprend donc deux termes: un terme d'interaction de l'espèce moléculaire (HTO ou HT) avec la surface, et un terme correspondant à l'énergie de transformation (ou de recombinaison) des ions T⁺ diffusant aux joints de grains en espèces moléculaires.

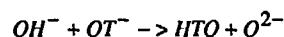
^{*} La formation de T₂O ou de T₂ est peu probable dans un milieu aussi dilué.

Nous avons déjà noté qu'une modification de microstructure ne changeait pas l'énergie de recombinaison. On peut donc conclure que l'étape lente du mécanisme de recombinaison est indépendante de la microstructure et surtout de la nature de l'espèce désorbée (donc de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur).

(ii) D'autre part, dans le matériau poreux (LA-p), on observe une symétrisation de la forme du pic lorsque la teneur en hydrogène du gaz-vecteur diminue. L'analyse de ce pic nécessite, comme dans le cas de la céramique plus dense (LA-d), l'utilisation du modèle à source localisée. Pour une même microstructure, le temps d'accès des espèces ioniques tritiées aux sites de désorption est donc plus court en présence d'hydrogène dans le gaz-vecteur. Ceci traduit une augmentation de la probabilité de formation des espèces moléculaires, et donc la création de sites de recombinaison.

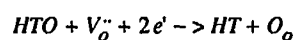
Nous pouvons proposer un mécanisme de recombinaison compatible avec les observations précédentes:

1. L'étape lente correspondrait dans tous les cas à la réaction:



Cette recombinaison supposerait l'existence de groupes OH résiduels dans la céramique lithiée.

2. La présence de défauts de non stoechiométrie (lacunes d'oxygènes et défauts électroniques associés) pourrait participer à la réduction de l'eau tritiée:



L'existence des défauts impliqués est bien connue lorsqu'un oxyde est placé en atmosphère réductrice. La présence d'hydrogène abaisserait encore davantage la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde, et amplifierait le phénomène de non-stoechiométrie. Ceci expliquerait l'augmentation de la probabilité de recombinaison sous forme HT lorsque l'hydrogène est présent dans le gaz-vecteur.

V.2. Analyse des pics secondaires pour les compositions LiAlO_2 :

(i) Pour les échantillons très poreux (LA-p), le pic principal a pu être simulé par des processus où l'énergie de diffusion est supérieure à l'énergie de désorption. Au contraire, les pics secondaires ont été simulés par des processus où l'énergie de diffusion reste très inférieure à l'énergie de désorption (figure IV.24):

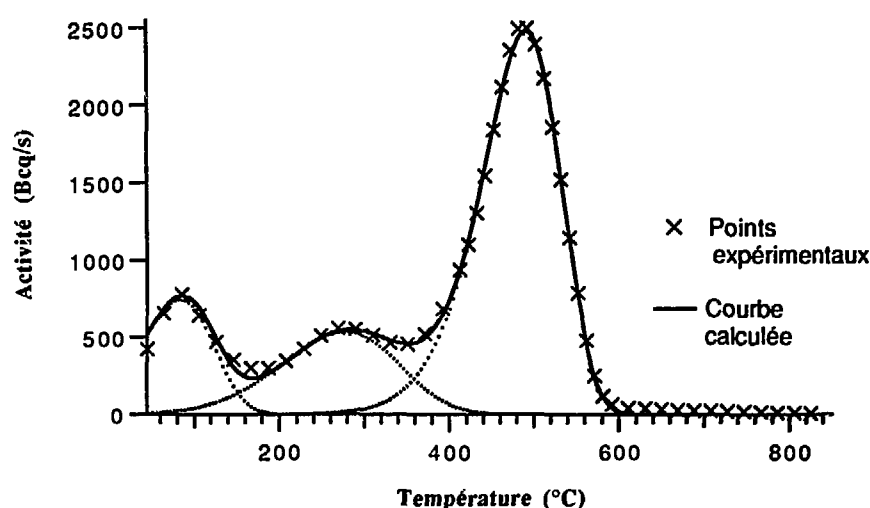
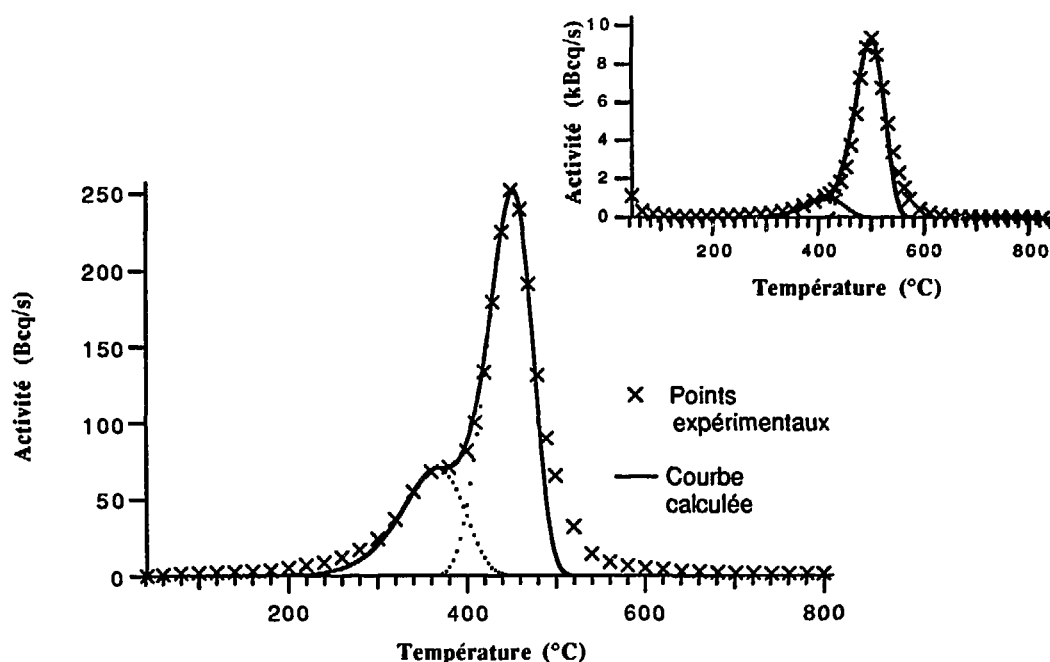


Figure IV.24: Affinement d'une courbe de relâchement pour un échantillon d'aluminate de lithium très poreux (LA-p). Par souci de lisibilité, nous n'avons reporté qu'une partie des points expérimentaux. Les courbes en pointillé représentent le détail de l'affinement à l'aide de la méthode discutée dans les sections V.1 et V.2. La courbe en trait plein représente le meilleur accord théorie-expérience (tableau IV.23).

Le relâchement des espèces tritiées à basse température ($T < 400^\circ\text{C}$) est essentiellement limité par des processus de désorption de faible énergie (22 et 32 kJ/mol). Ces énergies correspondent à la désorption d'espèces moléculaires tritiées déjà formées (HTO) par rupture de liaisons hydrogène. Il est en effet probable que l'utilisation de précurseurs hydroxylés, le frittage à basse température (850°C), ainsi que la microstructure submicronique et très aérée de la céramique, favorisent l'existence d'un nombre important de groupes OH résiduels en surface. Lors de l'irradiation, la température de la céramique s'élève suffisamment pour provoquer la réaction de recombinaison: $\text{OH}^- + \text{OT}^- \rightarrow \text{HTO} + \text{O}^{2-}$. La présence de deux pics secondaires met de plus en évidence l'existence de deux interactions possibles des molécules tritiées avec la surface.

(ii) Dans le cas des échantillons plus denses (LA-d), le pic principal de relâchement est uniquement accompagné d'un épaulement du côté des basses températures. Cet épaulement est d'autant plus marqué que la concentration initiale en tritium est faible (figures IV.25 et IV.26).



Figures IV.25 et IV.26 (en encart): Affinement de courbes de relâchement pour les échantillons d'aluminate de lithium de type LA-d. Le spectre en encart correspond à une teneur initiale en tritium plus élevée. La symbolisation est décrite dans la légende de la figure IV.24. Les paramètres du meilleur accord théorie-expérience sont reportés dans le tableau IV.23.

Le fait de rendre compte du pic principal à l'aide d'une source localisée ($h/L < 1$) implique que la population tritiée considérée se situe exclusivement en volume (i. e. à distance des sites de désorption). Or, il existe nécessairement des espèces tritiées en surface puisque la répartition initiale du tritium dans la céramique est uniforme. L'absence de pics secondaires à basse température indique que la réaction de recombinaison en surface, lors de l'irradiation, est moins favorable que dans le cas des échantillons très poreux (LA-p). Ceci s'explique par la surface qui implique une diminution du nombre de groupes OH en surface.

On a donc modélisé l'épaule à l'aide d'une source étendue ($h/L = 1$) où l'énergie de désorption correspond à celle déterminée pour le pic principal ($E_a = 90$ kJ/mol). Par conséquent, l'épaule correspond au relâchement d'une population proche de la surface qui représente une fraction de tritium d'autant plus faible que la dose d'irradiation augmente.

V.3. Cas des composés $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$: Effet de la teneur en silicium:

Les composés $\text{Li}_{4-x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($x = 2,5\%$ et $x = 25\%$) possèdent une microstructure tout à fait semblable à celle des aluminates de lithium de type LA-d, ce qui permet par conséquent d'évaluer l'effet du silicium sur la cinétique de relâchement.

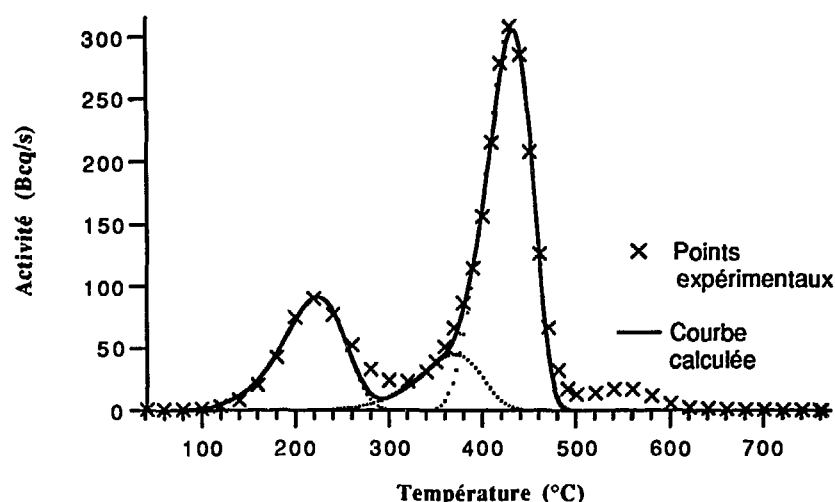


Figure IV.27: Affinement d'une courbe de relâchement pour un échantillon de silico-aluminate de lithium pour $x = 2,5\%$. Le spectre en encart correspond à une teneur initiale en tritium plus élevée. La symbolisation est décrite dans la légende de la figure IV.24. Les paramètres du meilleur accord théorie-expérience sont reportés dans le tableau IV.23.

Le cas $x = 2,5\%$ correspond à la présence d'une faible quantité de silicium dans la céramique. Effectivement, la courbe de relâchement observée présente une structure légèrement perturbée par rapport à celle observée pour l'aluminate (LA-d). Pour une vitesse de chauffage de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, on observe seulement un déplacement du pic principal de 43°C vers les basses températures et l'apparition d'un pic secondaire à 281°C .

Le pic secondaire pourrait correspondre à un déplacement de l'épaule observé dans le cas $x = 0$, mais la décomposition du spectre, en une contribution de volume et une contribution de surface avec une même énergie de désorption, n'est pas possible. Pour décrire le pic le plus intense, nous avons donc conservé le même type de décomposition que celui utilisé pour le spectre de l'aluminate pur (épaulement et pic principal). La courbe expérimentale est alors reproduite correctement (figure IV.26) en attribuant le pic secondaire au relâchement d'une population de surface. Les paramètres relatifs à la diffusion et aux désorptions sont rassemblés dans le tableau IV.23. L'information principale est l'apparition d'une nouvelle énergie de désorption de

60 kJ/mol. En conservant les énergies de désorption précédemment déterminées, nous avons pu également reproduire le spectre de relâchement obtenu pour la céramique de composition $\text{Li}_{4,25}\text{Al}_{3,25}\text{Si}_{0,5}\text{O}_8$ ($x = 25\%$) (figure IV.28).

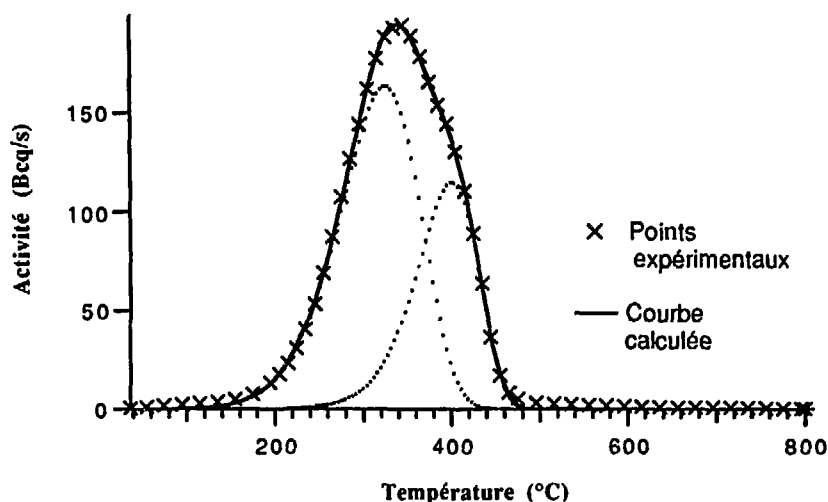


Figure IV.28: Affinement d'une courbe de relâchement pour un échantillon de silico-aluminate de lithium pour $x = 25\%$. Le spectre en encart correspond à une teneur initiale en tritium plus élevée. La symbolisation est décrite dans la légende de la figure IV.24. Les paramètres du meilleur accord théorie-expérience sont reportés dans le tableau IV.23.

Nous avons déjà constaté (III.1.2) que la présence de silicium dans la céramique conduisait à un abaissement important de la température de relâchement. L'examen des valeurs d'énergies déduites de notre analyse (tableau IV.23) montre que cet effet est essentiellement dû à une diminution de l'énergie de diffusion lorsque x augmente (172 kJ/mol lorsque $x = 0$ et 100 kJ/mol lorsque $x = 25\%$), et à un degré moindre par l'apparition d'une seconde énergie de désorption (60 kJ/mol).

Pour conclure, il apparaît que la présence de silicium facilite à la fois la diffusion des espèces ioniques aux joints de grains en abaissant l'énergie de diffusion et la formation des espèces moléculaires en abaissant l'énergie de désorption. Ces deux effets sont probablement la conséquence du caractère acide de la liaison Si-OH qui, en favorisant la mobilité de l'ion T^+ , abaisse par la même les énergies de diffusion et de recombinaison.

VI. CONCLUSION:

Nous avons étudié le relâchement du tritium par des céramiques de composition $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 25\%$) préparées par voie sol-gel. Ces matériaux peuvent être classés selon deux types de microstructure:

- (i) les échantillons d'aluminate de lithium pur LA-p présentent une microstructure très poreuse ($d = 60 d_{th}$) à grains submicroniques ($0,1 \mu\text{m}$ en diamètre);
- (ii) les échantillons d'aluminate pur de type LA-d et les échantillons contenant du silicium possèdent une microstructure plus compacte ($d = 83 d_{th}$) composée de grains légèrement plus volumineux ($0,3 \mu\text{m}$ en diamètre).

Après avoir été irradiées dans le réacteur Osiris à Saclay, ces céramiques ont fait l'objet d'expériences d'extraction du tritium. Lors des expériences de relâchement programmé en température, les échantillons sont balayés par un gaz-vecteur dont la composition en hydrogène peut varier.

A l'issue de nos observations expérimentales, il apparaît clairement que la cinétique de relâchement du tritium dépend de la microstructure et de la teneur en hydrogène du gaz-vecteur. La présence ou l'absence d'hydrogène se traduit en outre par une modification de la nature des espèces désorbées (HTO en l'absence d'hydrogène, et essentiellement HT dans le cas contraire). Enfin, l'introduction de silicium dans la céramique favorise nettement le relâchement du tritium pour les céramiques microporeuses à grains fins. On observe en particulier un abaissement de la température au maximum de relâchement d'environ 100°C pour un taux de substitution $x = 25\%$.

Afin d'identifier la ou les étape(s) lente(s) qui gouvernent la cinétique de relâchement, le pic principal de relâchement a été analysé selon différents modèles. Nous avons d'abord supposé que le relâchement était limité par une unique étape de désorption. Cette hypothèse se heurte en fait à plusieurs contradictions. En particulier, dans le cas des échantillons d'aluminate de lithium très poreux (LA-p) où la cinétique de désorption serait du premier ordre, deux méthodes d'analyse indépendantes font apparaître un écart important entre les valeurs déterminées pour l'énergie d'activation. Une opération de renormalisation des courbes de relâchement permet alors d'affirmer que la cinétique de relâchement du tritium ne peut pas être décrite par un modèle classique exclusivement fondé sur l'existence de multiples sites de désorption. En fait, les expériences isothermes font clairement apparaître, au moins dans le cas des échantillons de type LA-d, que le relâchement des espèces tritiées ne suit pas immédiatement l'excitation en température. Par là même, le recours exclusif à des processus de surface pour expliquer la cinétique de relâchement observée se révèle insuffisant. L'influence de la microstructure sur le relâchement suggère par contre de

prendre en compte le mécanisme de transport intergranulaire qui précède la désorption. Nous avons donc confronté nos expériences à un modèle où une source d'espèces tritiées, étendue ou non, diffuse sur un domaine limité aux bords duquel les espèces tritiées désorbent selon une cinétique du premier ordre. L'analyse du pic principal de relâchement pour les deux types microstructuraux d'aluminate de lithium montre que l'augmentation significative de la symétrie du pic avec la compacité de la céramique est la simple conséquence de l'existence d'un retard dû au processus de diffusion. Ce résultat et l'absence de contradiction dans l'interprétation des énergies d'activation déterminées justifient l'ensemble du modèle où les processus de diffusion et de désorption sont corrélés.

L'analyse des spectres de relâchement à l'aide de ce modèle permet d'expliquer nos observations expérimentales, et de déterminer les grandeurs dynamiques caractéristiques des mécanismes limitants de diffusion et de désorption.

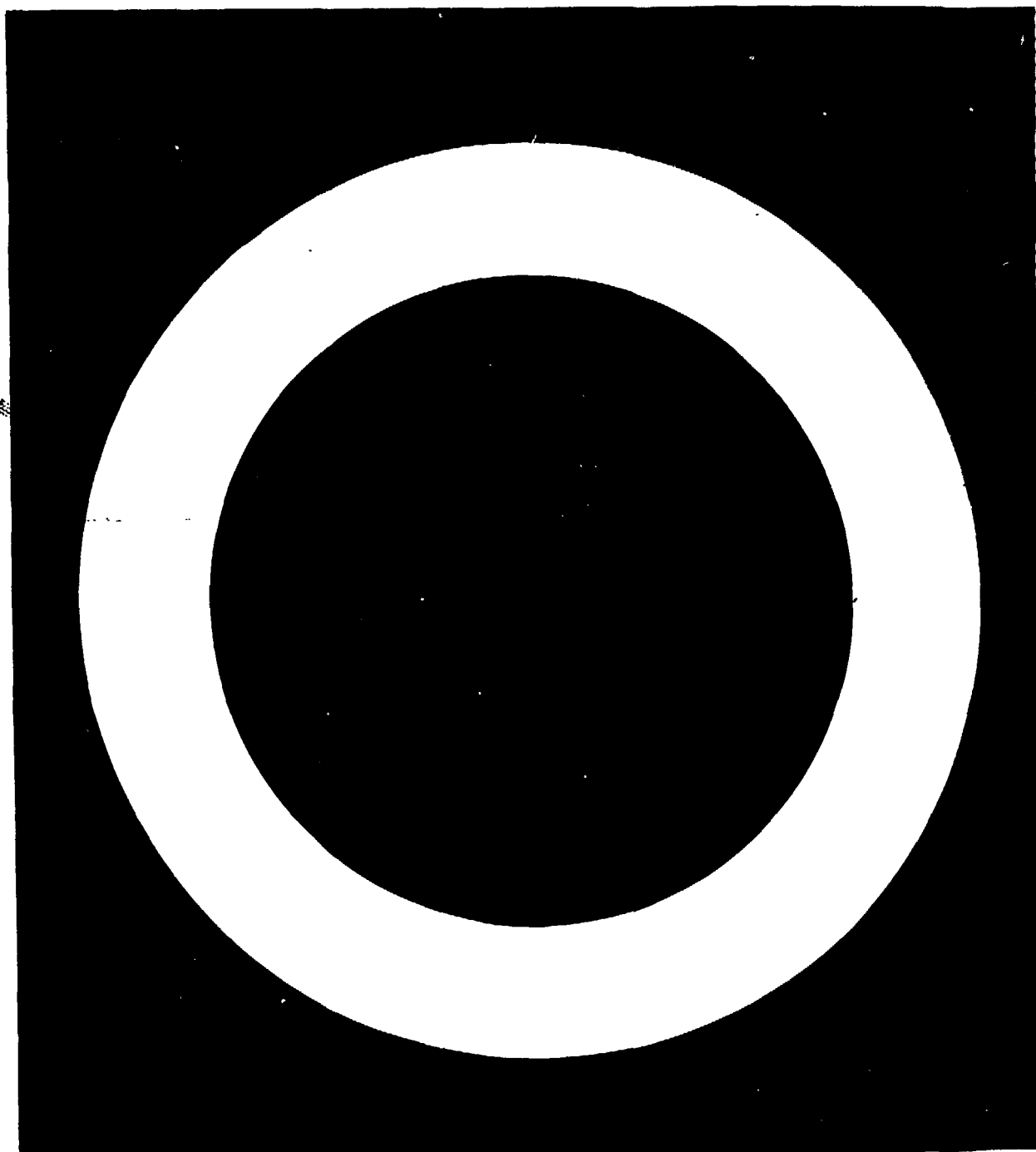
L'augmentation de la compacité de la microstructure se traduit par un allongement du parcours de diffusion. Le retard du relâchement des espèces tritiées apparaît donc comme la conséquence de l'augmentation du temps caractéristique de diffusion.

L'énergie de désorption apparaît comme une somme de deux termes:

- (i) un terme prépondérant dont la valeur, d'environ 90 kJ/mol, est indépendante de la teneur en hydrogène. Ce terme correspondrait à l'étape lente de recombinaison des espèces ioniques en espèces moléculaires HTO. La présence d'hydrogène augmenterait seulement la probabilité de formation des espèces moléculaires HT en amplifiant le phénomène de non-stoechiométrie.
- (ii) le second terme correspond à l'énergie d'interaction des espèces moléculaires avec la surface.

Enfin, il apparaît clairement que la présence de silicium favorise à la fois la diffusion des espèces ioniques aux joints de grains et la formation des espèces moléculaires. Ces deux effets sont liés au caractère acide des liaisons Si-OH et Si-OT qui, en favorisant la mobilité de l'ion T^+ , abaisse les énergies de diffusion et de désorption, et facilite à la fois la diffusion des espèces ioniques aux joints de grains et la formation des espèces moléculaires.

ne dépendait plus du paramètre h/L lorsqu'il devenait inférieur à quelques centièmes. Nous avons par conséquent limité les variations de ce paramètre au domaine $[0,05 ; 1]$.



TITANATE ET ZIRCONATE DE LITHIUM:
ELABORATION PAR VOIE SOL-GEL
ET
RELACHEMENT DU TRITIUM

Les céramiques de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0$, $x = 0,1$ et $x = 1$) présentent des structures dérivées de la structure NaCl et plus ioniques que LiAlO_2 .

Nous présentons ici l'élaboration de ces composés selon une voie sol-gel alkoxyde-hydroxyde semblable à celle développée pour préparer les silico-aluminates de lithium (Chapitre 3). Nous soulignerons en particulier le rôle du titane lors du frittage des composés à base de zirconate de lithium.

Nous comparerons ensuite ces céramiques, du point de vue du relâchement du tritium, aux silico-aluminates de lithium étudiés au chapitre 4. Le comportement particulier du titanate illustre bien l'influence des défauts de non-stoechiométrie sur le relâchement du tritium.

I. PREPARATION DE POUDRES $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0,1 - 1$) PAR UNE METHODE SOL-GEL ALKOXYDE-HYDROXYDE:

I.1. Description de la préparation des poudres:

Nous avons transposé la procédure de synthèse des poudres de type $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ à la préparation des poudres de composition $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Les précurseurs utilisés sont maintenant l'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, le butoxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Aldrich) et l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (97% - Aldrich). Comme précédemment, la préparation des poudres s'effectue selon une succession d'étapes (figure V.1):

1. Le butoxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ ($x = 0$), ou l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ($x = 1$), ou un mélange de ces deux alkoxydes ($x = 0,1$), est mélangé à de l'éthanol EtOH . Cette solution, dans laquelle le rapport molaire $\text{EtOH}/\text{alkoxyde}$ est fixé à 8, est agitée pendant 10 minutes.

2. Une quantité stoechiométrique d'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en suspension éthanolique (150 g.l^{-1}), est ajoutée à la solution d'alkoxydes. Le mélange est vigoureusement agité pendant 30 minutes, et la température s'élève jusqu'à 70°C .

3. L'hydrolyse des alkoxydes est complétée par ajout d'eau préalablement déionisée et décarbonatée. Le rapport total eau / alkoxyde est ainsi fixé à 10. Le mélange est agité pendant 10 minutes supplémentaires.

4. Le séchage en étuve (150°C pendant 2 heures) du mélange obtenu conduit à la formation de poudres fines.

Les évolutions des poudres en fonction de la température ont été examinées par analyse thermogravimétrique (A.T.G.), analyse thermique différentielle (A.T.D.) et par diffraction des rayons X (D.R.X. - $\text{CuK}\alpha$). Les poudres cristallines obtenues après calcination sont mises en forme par pressage isostatique à froid à 200 MPa, et leur aptitude au frittage est étudiée par dilatométrie (vitesse de montée en température $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Les échantillons compactés, noyés dans une poudre de même composition, sont alors frittés à l'air dans un creuset en alumine à des températures comprises entre 800°C et 1100°C pendant 2 heures (vitesse de montée en température $3^\circ\text{C}/\text{min}$). La densité relative des échantillons frittés est mesurée par la méthode d'Archimède dans du cyclohexane. Une fractographie des échantillons densifiés est réalisée par Microscopie Electronique à Balayage.

I.2. Résultats:

I.2.1. Les céramiques de type zirconate de lithium ($x = 0$ et $x = 0,1$):

Au cours des analyses thermogravimétriques (A.T.G.), nous avons observé une perte de masse d'environ 16% sur les poudres issues du séchage (figure V.2). Les analyses thermiques différentielles (A.T.D.) font apparaître un pic exothermique à 330°C, attribué à la combustion des groupements organiques non-hydrolysés, et trois pics endothermiques qui peuvent s'interpréter à l'aide du diagramme binaire LiOH-Li₂CO₃ (figure V.2): le premier, à 415°C, est à peine marqué et provient de la fusion d'un mélange riche en hydroxyde de lithium; le second, à 630°C, correspond à la fusion d'un mélange riche en carbonate de lithium (environ 70%); enfin le troisième, à 720°C, peut être attribué à la fusion du carbonate de lithium et s'accompagne d'une légère perte de masse liée à la décomposition de Li₂CO₃.

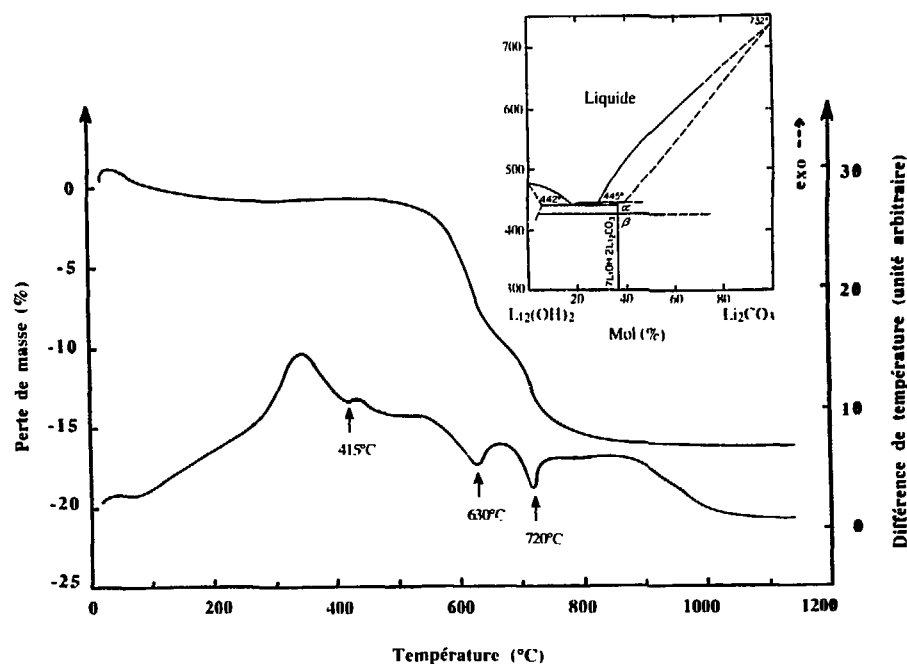


Figure V.2: Analyses ATD-ATG d'une poudre séchée ($x = 0$) (vitesse de chauffage: 5°C/min). Le diagramme binaire LiOH-Li₂CO₃ est présenté en encart (d'après O.G. Perfil'eva¹).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres séchées permettent de détecter l'existence d'au moins deux phases cristallines (figure V.3.a): les raies fines et

¹ O.G.Perfil'eva, Russ. J. Inorg. Chem. (1964) 1406

de faible intensité correspondent à la présence de carbonate de lithium Li_2CO_3 ; les raies larges peuvent être indexées selon la maille cubique de la zircon ZrO_2 .

Après calcination à 750°C pendant deux heures, une phase monoclinique de type Li_2ZrO_3 , majoritaire, coexiste avec de la zircon monoclinique et un autre zirconate de lithium Li_4ZrO_4 (figure V.3.b).

En fait, la structure monoclinique de type Li_2ZrO_3 se met lentement en place entre 650°C et 1000°C , et, après calcination à 1050°C , une phase pure de type Li_2ZrO_3 est obtenue pour $x = 0$ et $x = 0,1$ (figure V.3.c). Au-delà ($x = 0,2$), trois phases, Li_2ZrO_3 , ZrO_2 et Li_4ZrO_4 , sont détectées, et, en comparaison au cas $x = 0,1$, les positions des raies de diffraction de la phase de type Li_2ZrO_3 ne sont pas modifiées. La limite supérieure d'existence des composés de type zirconate $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ semblent donc être $x = 0,1$. Rappelons ici que cette limite peut dépendre des conditions de préparation des composés: en comparaison avec les méthodes classiques de préparation par réaction à l'état solide, il est en effet connu que la réactivité des poudres sol-gel tend à élargir les domaines d'existence des solutions solides².

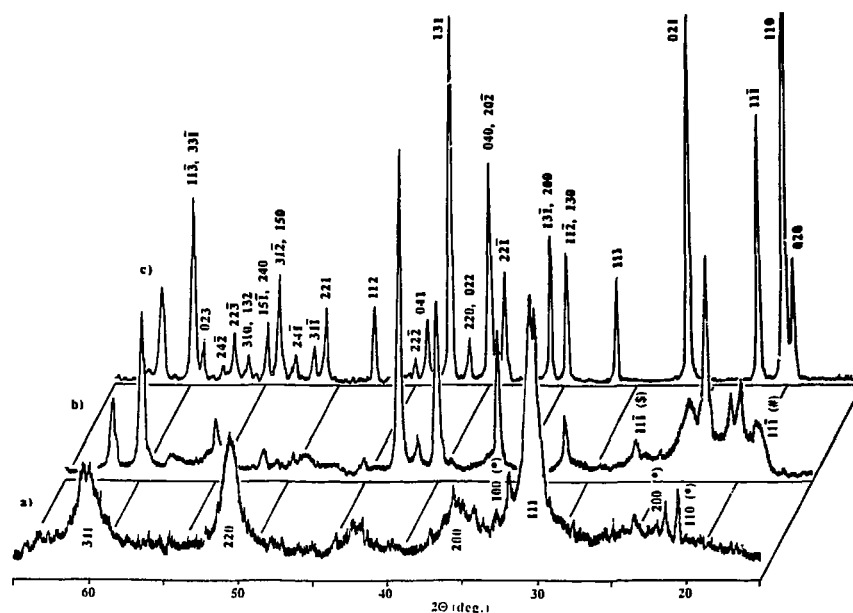


Figure V.3: Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{Cu}_{K\alpha}$) observés pour un composé Li_2ZrO_3

- Poudre issue d'un séchage en étuve à 150°C . Diagramme indexé selon les phases ZrO_2 cubique et Li_2CO_3 (marquée par *)
- Après calcination à 750°C pendant 2 heures. La phase Li_2ZrO_3 coexiste avec la zircon monoclinique (raie 11-1 marquée par S) et un autre zirconate de lithium Li_4ZrO_4 (raie 11-1 marquée par #)
- Après calcination à 1050°C pendant 1 heure. La phase Li_2ZrO_3 pure est obtenue.

². M. Smaïhi, Thèse de l'Université Paris XI (1990)

Les poudres de compositions $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ et $x = 0,1$) ont été calcinées à 750°C ou 800°C pendant 2 heures, puis compactées à 200 MPa. La figure V.4 présente le comportement dilatométrique de ces céramiques.

Lorsque la poudre de zirconate de lithium Li_2ZrO_3 est calcinée à 750°C , la densification de la céramique commence à 800°C et n'est pas achevée à 1200°C (courbe a). La céramique alors obtenue présente une surface craquelée et un cœur de couleur marron qui semble peu densifié. En revanche, lorsque la poudre est calcinée à 800°C , le frittage a lieu entre 700°C et 1100°C et s'accompagne d'un retrait linéaire d'environ 15% (courbe c). La poudre calcinée à 800°C , mieux cristallisée que la poudre calcinée à 750°C , présente donc également une meilleure aptitude au frittage. La cristallisation lente de la phase Li_2ZrO_3 monoclinique semble par conséquent fortement gêner le frittage.

L'aptitude au frittage de la poudre de composition $\text{Li}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ calcinée à 750°C est représentée par la courbe (b). La densification de la céramique s'effectue entre 800°C et 1050°C . On enregistre alors un retrait linéaire d'environ 18%. Comparée à une céramique Li_2ZrO_3 préparée dans les mêmes conditions, la céramique de composition $\text{Li}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ possède par conséquent une plus grande aptitude au frittage.

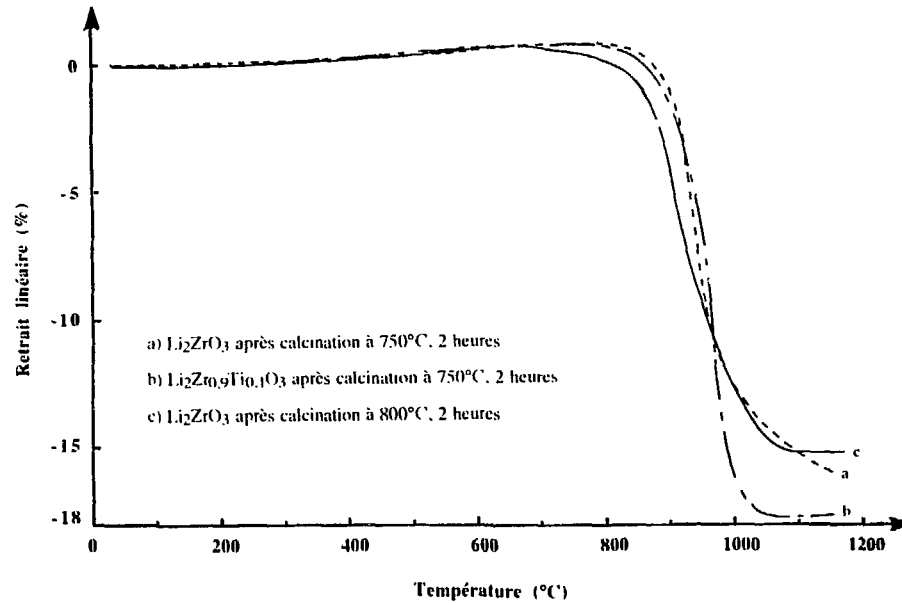


Figure V.4: Analyses dilatométriques de la densification de poudres de composition $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ et $x = 0,1$) en fonction de la température de calcination (vitesse de chauffage: $3^\circ\text{C}/\text{min}$)

Deux faits concourent à l'amélioration de la densification des céramiques à base de zirconate de lithium contenant du titane. D'une part, TiO_2 est moins réfractaire que ZrO_2 , et d'autre part, la présence de titane favorise probablement la mise en place de la structure Li_2ZrO_3 . Dans le cas du zirconate pur, le zirconium doit adopter une coordinence octaédrique alors qu'il possède plus naturellement une coordinence supérieure. C'est d'ailleurs ce que montre la formation, dès la synthèse, de la phase ZrO_2 cubique, dans laquelle le zirconium est en coordinence 8. Le titane, lui, se place naturellement en coordinence 6, ce qui favorise par conséquent la mise en place de la structure. Il possède de plus un rayon ionique proche de celui du lithium et peut présenter divers degrés d'oxydation. L'existence d'écarts locaux à la stoechiométrie et d'échanges lithium-titane sont par conséquent possibles lors de la mise en place de la structure, et ne gênent donc pas le processus de densification.

1.2.2. Le titanate de lithium Li_2TiO_3 ($x = 1$):

La poudre issue du séchage est faiblement cristallisée (figure V.5), et perd 9% de sa masse entre 50°C et 650°C lors du premier chauffage. Cette perte de masse est attribuée aux départ des solvants résiduels et à la combustion des groupements organiques non-hydrolysés (figure V.5).

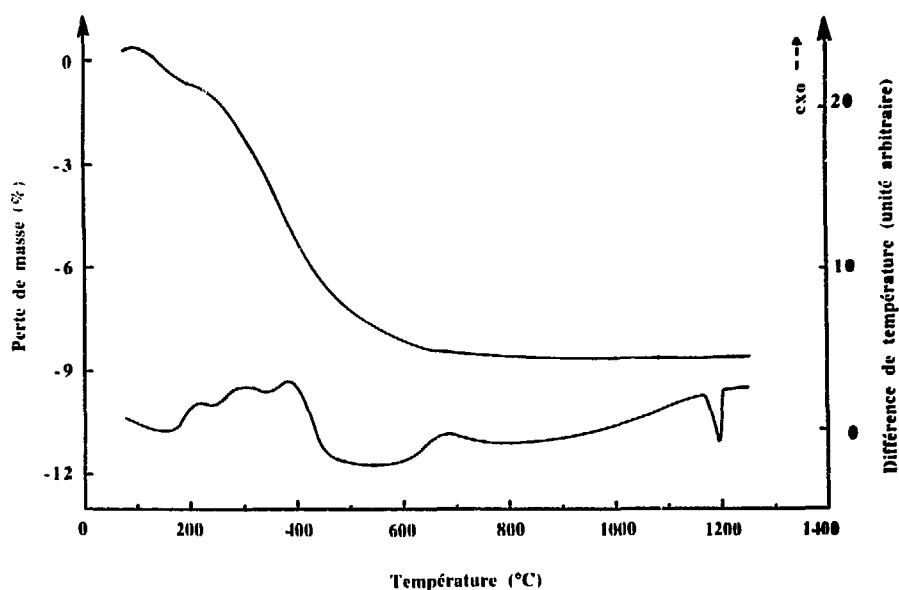
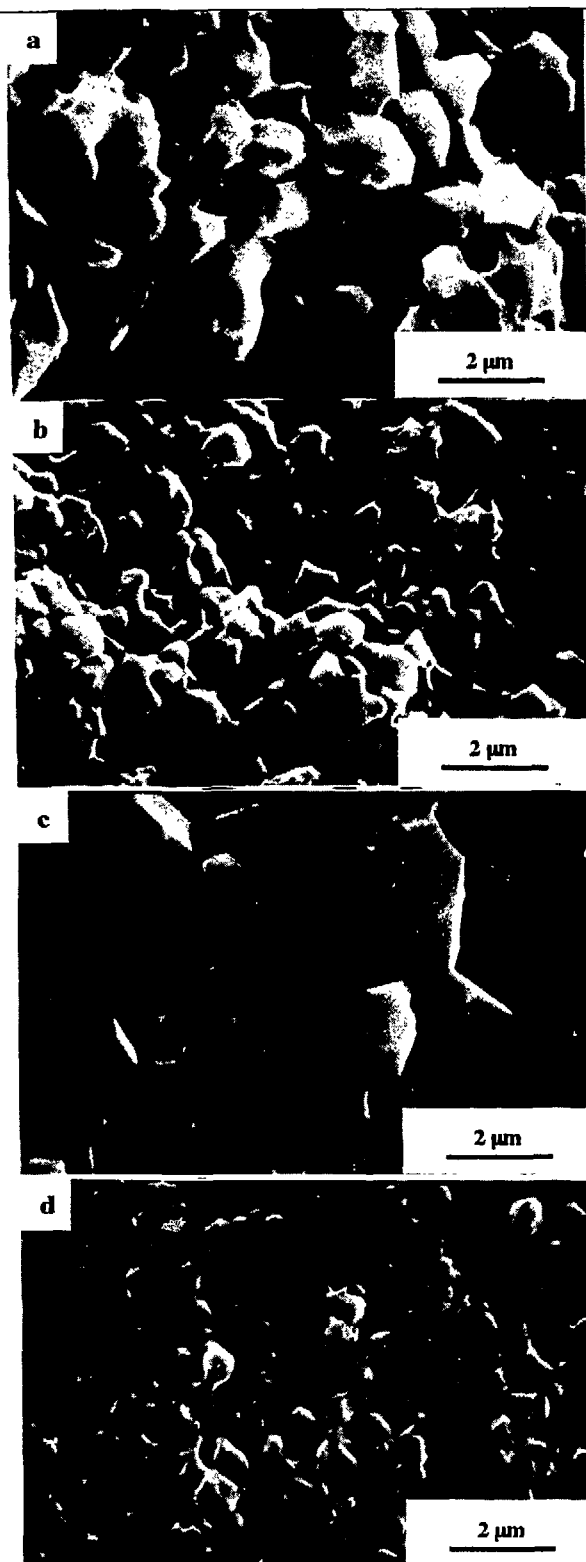


Figure V.5: Analyses ATD-ATG d'une poudre séchée ($x = 1$) (vitesse de chauffage: 5°C/min).



Figures V.6: Fractographies en Microscopie Electronique à Balayage de céramiques de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ frittées pendant 2 heures à différentes températures:

- a) $x = 0$; 950°C ($d = 87\% d_{th}$)
- b) $x = 0,1$; 950°C ($d = 86\% d_{th}$)
- c) $x = 0,1$; 1000°C ($d = 97\% d_{th}$)
- d) $x = 1$; 875°C ($d = 87\% d_{th}$)

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre calcinée à plusieurs températures montre que la cristallinité ne s'accroît qu'à partir de 500°C. Au-delà, la phase monoclinique Li_2TiO_3 apparaît progressivement et est parfaitement cristallisée à 1050°C (figure V.7). La transition réversible "monoclinique $\leftrightarrow$ cubique" est marquée en Analyse Thermique Différentielle par la présence d'un pic endothermique à 1200°C (figure V.7).

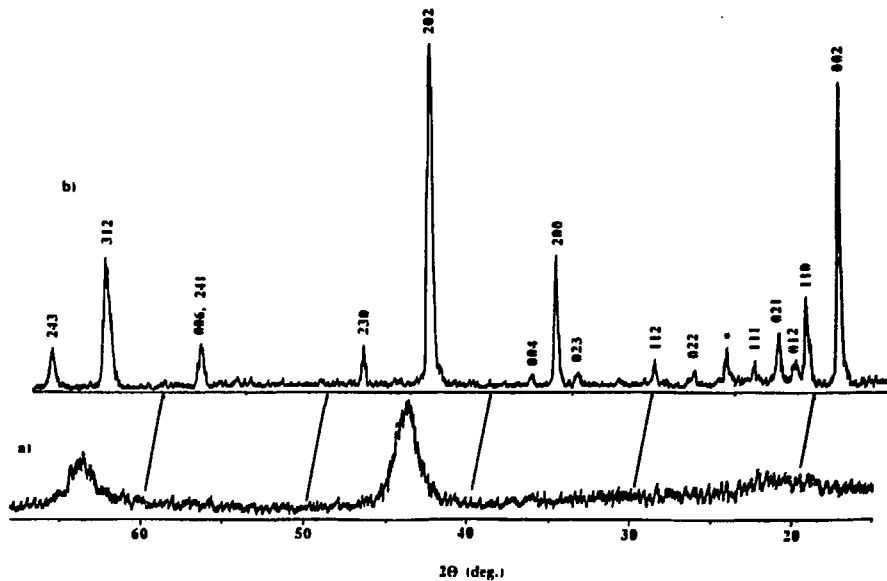


Figure V.7: Diagrammes de diffraction des rayons X ($\text{CuK}\alpha$) observés pour le composé Li_2TiO_3

a) Poudre issue d'un séchage en étuve à 150°C.

b) Après calcination à 1000°C pendant 2 heures. La phase monoclinique Li_2TiO_3 est parfaitement cristallisée. Une raie (*) n'est pas indexée.

I.2.3. Les céramiques obtenues:

Afin de favoriser les comparaisons lors de l'étude du relâchement du tritium, nous nous sommes attachés à préparer des échantillons $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ de densité relative semblable à celle des échantillons d'aluminate de lithium de type LA-d précédemment étudiés (Chap. 4, I.2.1).

Après frittage à 950°C pendant 2 heures, les céramiques de type zirconate de lithium ($x = 0$, et $x = 0,1$) présentent une microstructure homogène et une densité relative d'environ 87%. Alors que la présence de titane favorise le frittage, les grains de la céramique Li_2ZrO_3 sont légèrement plus gros (1-2 μm pour $x = 0$, et 0,7-1 μm pour $x = 0,1$) (figures V.6. a et b). En fait, cette différence montre bien l'influence de la température de calcination (800°C pour $x = 0$, et 750°C pour $x = 0,1$) sur la

microstructure obtenue après frittage. Au-delà de 950°C, la présence de titane permet une densification rapide. Nous avons ainsi obtenu une céramique $\text{Li}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ dense (97%) après frittage à 1000°C pendant 2 heures (figure V.6.c). En comparaison avec les céramiques à base de zirconate, le titanate de lithium se densifie à plus basse température. Après frittage à 875°C pendant 2 heures, la céramique Li_2TiO_3 obtenue possède une densité relative de 87% et présente une microstructure tout à fait semblable à celle de $\text{Li}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$ frittée à 950°C (figure V.6.d).

II. LE RELACHEMENT DU TRITIUM:

Nous avons seulement effectué une étude préliminaire du relâchement du tritium par ces céramiques au cours d'expériences en rampe de température (0,2 et 0,5 °C/min). Le mélange He + 0,1% H₂ était alors utilisé en tant que gaz-vecteur. Les échantillons contenaient environ 5 mCi de tritium et présentaient des microstructures voisines de celle des silico-aluminates (microstructure de type LA-d) étudiés au cours du chapitre 4. Les figures V.6.a, V.6.b et V.6.d présentent ces microstructures.

Les courbes de relâchement sont présentées sur la figure V.8.

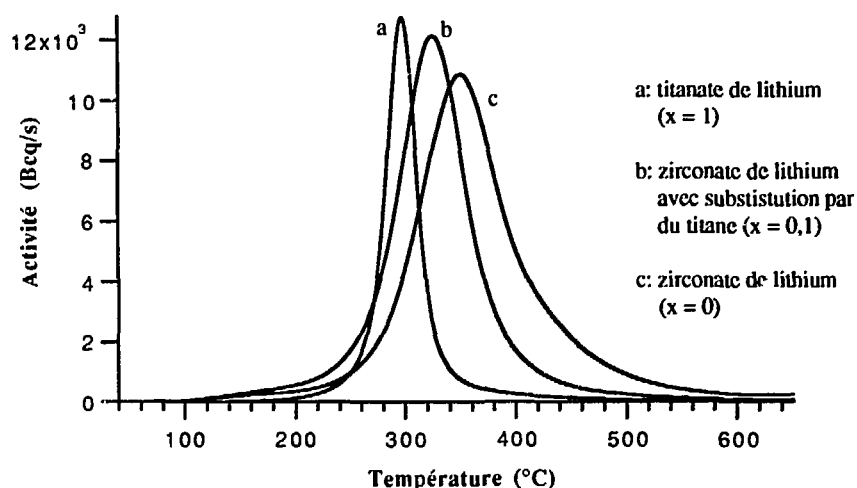


Figure V.8: Courbes de relâchement du tritium obtenues pour les céramiques de type $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (rampe de température: 0,5°C/mn; Gaz-vecteur: He + 0,1% H₂).

En comparaison avec les silico-aluminates de lithium, le résultat le plus marquant est l'abaissement de la température d'extraction du tritium. Pour une vitesse de chauffage de 0,2°C/min, les températures au maximum de relâchement sont respectivement de 285°C et 300°C pour le titanate de lithium et les céramiques à base de zirconate de lithium. En outre, les courbes sont composées d'un pic unique dont la largeur dépend fortement de la composition: les largeurs à mi-hauteur sont respectivement d'environ 30°C et 100°C pour le titanate et le zirconate de lithium.

La largeur importante du pic des céramiques à base de zirconate est en accord avec sa localisation à basse température qui correspondrait à de faibles énergies de diffusion et de désorption. Par exemple, dans le cas $\text{Li}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_3$, l'analyse du spectre conduit aux valeurs d'énergie suivantes: $E_a = 61$ kJ/mol, et $E_d = 90$ kJ/mol.

Le comportement le plus surprenant est donc observé pour le titanate de lithium dont le spectre est étroit et situé à basses températures. Il a été analysé à l'aide du modèle développé au cours du chapitre 4 (IV.5). Le relâchement a été reproduit par un processus purement diffusif: $E_a = 0$; $E_d = 132$ kJ/mol; $h/L = 1$ (figure V.9). Le cas limite $E_a = 0$ indique seulement une valeur très faible de l'énergie de désorption, ce qui suggère l'absence d'une étape de recombinaison dans le processus d'extraction. Il semble donc qu'après irradiation ce matériau ne contienne que des espèces tritiées moléculaires. L'énergie de diffusion correspondrait alors à la migration des espèces moléculaires dans la céramique.

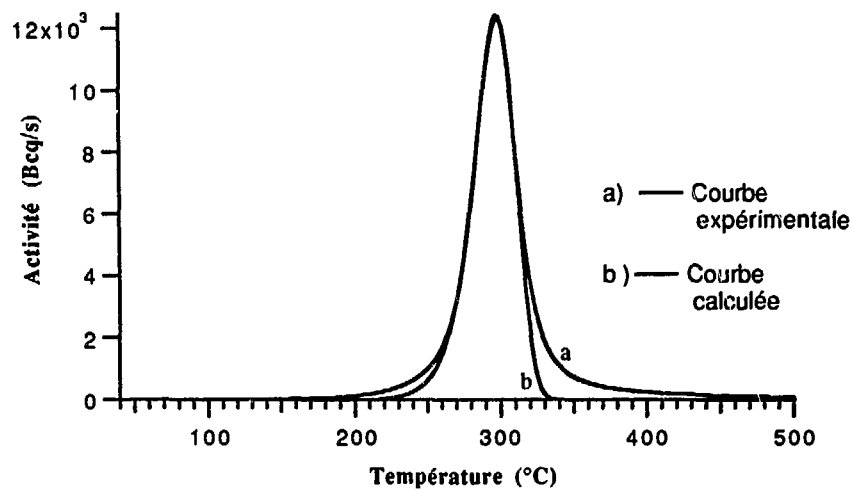


Figure V.9: Expérience avec une rampe de température à $0,2^\circ\text{C}/\text{mn}$ sous $\text{He}+0,1\% \text{H}_2$ pour un échantillon de titanate de lithium. Description du pic principal par une cinétique où diffusion et désorption sont corrélées. Le comportement particulier du titanate de lithium correspond au cas limite théorique du modèle où l'énergie de désorption est nulle ($E_a = 0$ kJ/mol; $D_0/L^2 = 3,8 \cdot 10^{+8} \text{ s}^{-1}$; $E_d = 132$ kJ/mol; $h/L = 1$).

Le comportement particulier du titanate de lithium peut se comprendre à partir des larges écarts à la stoechiométrie généralement observés dans les oxydes de métaux de transition. Par exemple, dans TiO_2 , les défauts majoritaires à faible pression partielle d'oxygène sont des ions Ti^{3+} . Ces centres réducteurs, présents en concentration importante dans la céramique Li_2TiO_3 , sont des sites potentiels de recombinaison par réduction des ions T^+ . L'échauffement dû à l'irradiation apparaît suffisant pour que la transformation des espèces ioniques en espèces atomiques soit totale. L'ajustement par notre modèle ne reproduit pas bien le relâchement observé à haute température. Ceci montre qu'il faudrait, par exemple, tenir compte des effets supplémentaires liés à la formation d'espèces moléculaires à partir des espèces atomiques.

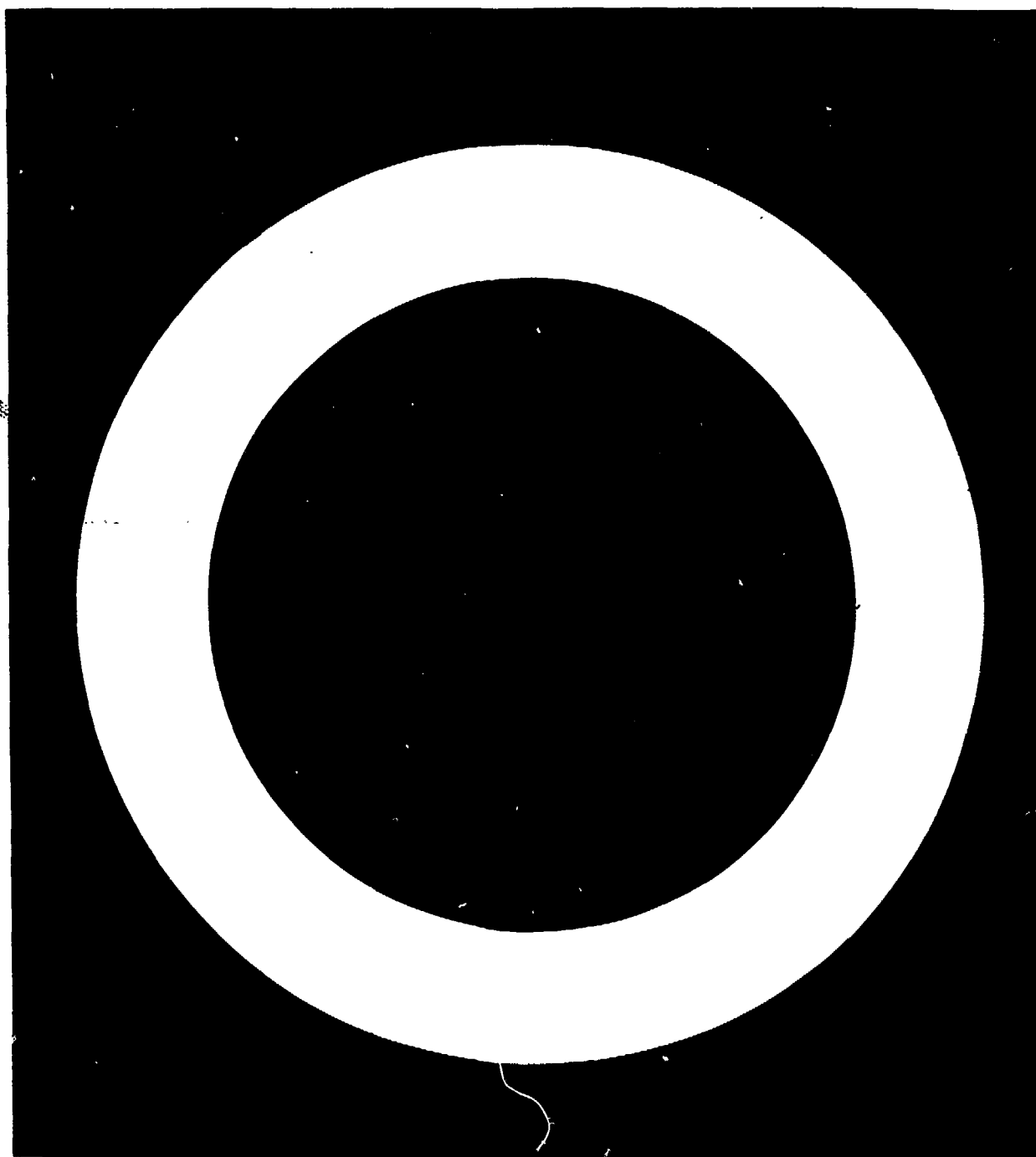
III. CONCLUSION:

Nous avons transposé la procédure développée pour synthétiser les poudres de silico-aluminate de lithium à la préparation des poudres de composition $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Dans le cas de céramiques de type zirconate, la valeur $x = 0,1$ semble être la limite d'existence de la solution solide partielle. La substitution $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ dans la maille du zirconate favorise la mise en place de la structure monoclinique et permet d'améliorer le frittage.

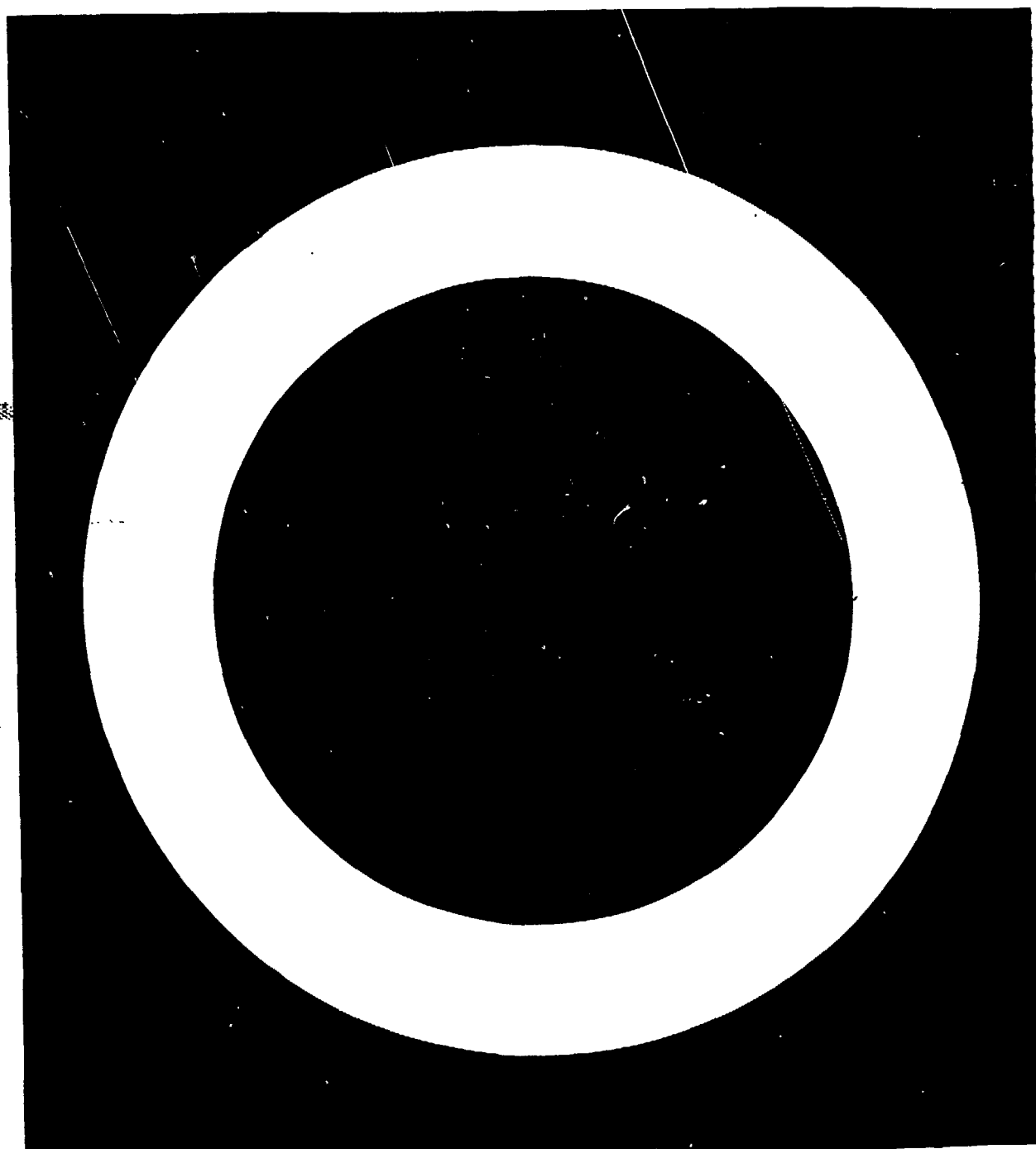
Nous avons seulement effectué une étude préliminaire du relâchement du tritium par ces céramiques au cours d'expériences en rampe de température. Afin de favoriser les comparaisons, nous avons étudié des échantillons $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, pour $x = 0$, $x = 0,1$ et $x = 1$, qui présentaient une microstructure homogène assez compacte ($d = 87\% d_{th}$). Ces microstructures restent proches de celle des échantillons d'aluminate de lithium (LA-d) étudiés au cours du chapitre 4. En comparaison avec les silico-aluminates de lithium, le résultat le plus marquant est l'abaissement de la température d'extraction du tritium. Lors d'une expérience en rampe de température à $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$, la température au maximum de relâchement se situe respectivement à 285°C , 300°C et 490°C pour le titanate de lithium, les céramiques à base de zirconate de lithium et l'aluminate de lithium.

L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide du modèle où la cinétique de relâchement est décrite par une étape de diffusion et une étape de désorption corrélées. Dans le cas des échantillons de type zirconate, l'observation d'un pic large localisé à basses températures (300°C pour une vitesse de chauffage de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$) est en accord avec la détermination de faibles énergies de diffusion et de désorption.

Dans le cas du titanate, le spectre étroit localisé à basses températures a été reproduit par un processus purement diffusif. Après irradiation, ce matériau ne contiendrait que des espèces tritiées moléculaires, et l'énergie de diffusion correspondrait à l'énergie de migration des espèces moléculaires dans la céramique. Les larges écarts à la stoechiométrie généralement observés dans les oxydes de métaux de transition peuvent expliquer ce comportement particulier. A faible pression partielle d'oxygène, les centres réducteurs Ti^{3+} , présents en concentration importante dans la céramique Li_2TiO_3 , sont des sites potentiels de recombinaison par réduction des ions T^+ . L'échauffement dû à l'irradiation apparaît suffisant pour que la recombinaison soit totale et conduise à la formation d'espèces moléculaires tritiées. Le comportement particulier du titanate illustre donc bien l'influence des défauts de non-stoechiométrie sur le relâchement du tritium déjà mentionnée au chapitre 4.



CONCLUSION GENERALE



Nous avons montré, dans un premier temps, l'intérêt de la méthode sol-gel pour l'élaboration de céramiques lithiées. A l'opposé des techniques classiques d'élaboration par voie solide, la préparation de poudres sol-gel autorise la modification contrôlée de la microstructure et de la stoechiométrie des céramiques. Cette maîtrise dans l'élaboration des matériaux a permis, dans un second temps, d'obtenir des spectres de relâchement du tritium simplifiés et reproductibles. Nous avons alors pu proposer une modélisation construite à partir des premiers principes de diffusion et de désorption dans un milieu désordonné jusqu'à obtenir simplement les paramètres dynamiques caractérisant les mécanismes de transport du tritium.

Rappelons les principaux résultats de ce travail:

(i) Une voie hybride alkoxyde-hydroxyde a été développée afin de préparer des poudres de compositions $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_{2x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Les aspects fondamentaux de la méthode sol-gel ont guidé notre démarche.

L'utilisation d'hydroxyde de lithium confère au milieu réactionnel un caractère basique. L'hydrolyse par un large excès d'eau des alkoxydes précurseurs à réactivité contrôlée permet dans ces conditions la formation d'espèces intermédiaires constituées de tétraèdres $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ électriquement neutralisés par des cations Li^+ . La condensation par ponts oxo Al-O-Al conduit alors directement à la formation d'une structure orthorhombique de type $\beta\text{-LiAlO}_2$ dans laquelle tous les ions sont en coordinence tétraédrique. La transformation topotactique $\beta \rightarrow \gamma\text{-LiAlO}_2$ (tétragonale) ne donne lieu à aucune anomalie dilatométrique, et nous avons pu préparer des céramiques denses de type $\gamma\text{-LiAlO}_2$ par frittage direct des poudres de type $\beta\text{-LiAlO}_2$. Ainsi, une céramique $\gamma\text{-LiAlO}_2$ monophasée (99% d_{th}) a été obtenue par un frittage à 1100°C.

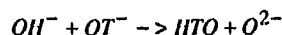
(ii) Nous avons également préparé, selon une méthode comparable, des matériaux de compositions $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0, x = 0,1$ et $x = 1$). Si les différences structurales entre Li_2ZrO_3 et Li_2TiO_3 n'autorisent pas l'existence d'une solution solide totale, la substitution $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ dans la maille monoclinique de Li_2ZrO_3 favorise néanmoins l'obtention de céramiques denses à basses températures.

(iii) Pour les céramiques microporeuses de type aluminate de lithium, la confrontation de la théorie des mécanismes de désorption avec les expériences de relâchement du tritium montre des écarts aux modèles classiques où la cinétique de relâchement est supposée être uniquement limitée par des processus de surface. Nous montrons, à l'aide d'un modèle simple, que la cinétique de relâchement du tritium est en fait limitée par une étape de diffusion intergranulaire suivie d'une étape de désorption. L'apparition d'un retard du relâchement du tritium, lorsque la compacité de la céramique augmente, s'explique par l'allongement du parcours de diffusion des ions T^+ .

L'énergie nécessaire à la désorption contient un terme prépondérant, dont la valeur est indépendante de la teneur en hydrogène, qui correspondrait à l'étape lente de recombinaison des ions T^+ en espèces moléculaires HTO.

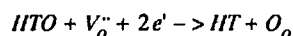
Nous pouvons proposer un mécanisme de recombinaison compatible avec nos observations:

1. L'étape lente correspondrait à la réaction:



Cette recombinaison supposerait l'existence de groupes OH résiduels dans la céramique lithiée.

2. La présence de défauts de non-stoechiométrie (lacunes d'oxygènes et défauts électroniques associés) pourrait participer à la réduction de l'eau tritiée:



La présence d'hydrogène abaisserait encore davantage la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde, et amplifierait le phénomène de non-stoechiométrie. Ceci expliquerait l'augmentation de la probabilité de recombinaison sous forme HT lorsque l'hydrogène est présent dans le gaz-vecteur.

(iv) Pour des microstructure voisines, nous pouvons classer les céramiques lithiées selon un ordre croissant d'aptitude au relâchement du tritium, en suivant l'évolution de la température au maximum de relâchement T_m :

aluminate < silico-aluminate 2,5% < silico-aluminate 25% < zirconate

et: zirconate < titano-zirconate 10% < titanate.

Dans notre modèle, où les ions T^+ diffusent aux joints de grains pour se recombinaison en espèces moléculaires HTO ou HT à la surface des pores, le déplacement de T_m correspond à une diminution des énergies de diffusion E_d et de désorption E_a . L'aptitude à la diffusion et à la recombinaison des ions est directement liée à la mobilité des espèces ioniques.

Une première explication de la séquence observée pourrait être d'origine structurale: la structure NaCl est plus ionique que la structure wurtzite. L'accrochage des ions T^+ , par polarisation du réseau d'oxyde, doit donc être plus fort dans le cas des composés à structure dérivée de la wurtzite (aluminate; silico-aluminate 5%; silico-aluminate 25%) que dans le cas des composés à structure type NaCl (zirconate; titano-zirconate 10%, titanate). Cette explication rend bien compte des différences de comportement des deux familles de matériaux, mais ne permet pas de justifier celles observées entre les matériaux d'une même famille.

Une seconde explication fait intervenir la différence d'acidité des oxydes. Elle suppose de ne pas tenir compte du lithium, et donc d'admettre que les joints de grains sont déficitaires en oxyde de lithium. Dans ce cas, les ions T^+ diffusent et se

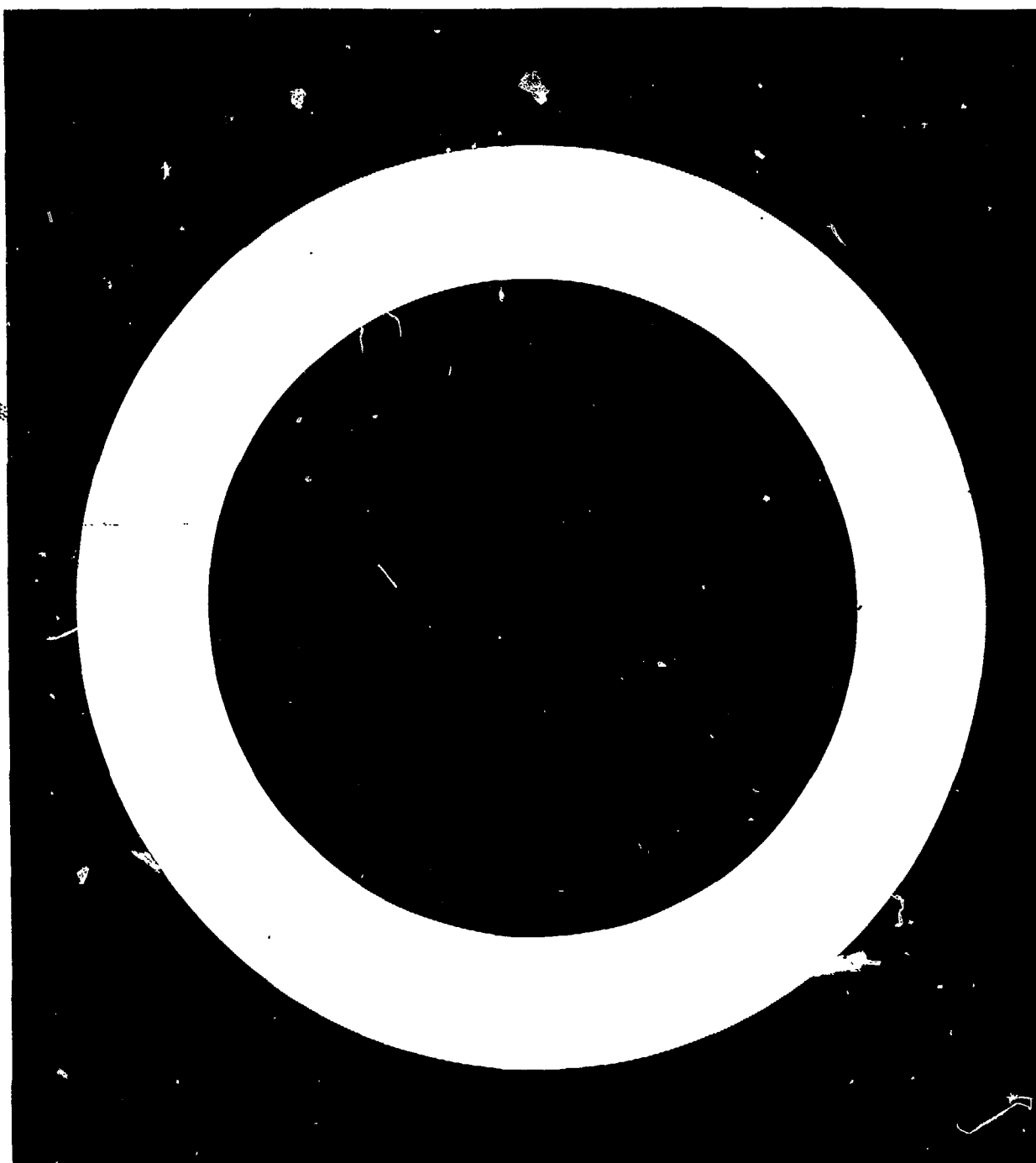
recombinent sur une surface d'oxyde. On observe que l'ordre des acidités, calculé en utilisant la formule de Sanderson, est inverse de celui des températures T_m , ce qui montre la pertinence de ce paramètre. En conséquence, des températures plus basses de relâchement du tritium sont attendues pour le stannate ou le tantalate de lithium constitués d'oxydes encore plus acide.

Cette corrélation est cependant incapable d'expliquer la valeur d'énergie de désorption E_a très faible déduite pour le titanate de lithium. L'apparition d'une concentration importante de défauts de non-stoechiométrie lors de la présence d'un élément de transition apparaît alors comme un autre paramètre important. L'échauffement dû à l'irradiation pourrait être suffisant pour que les défauts électroniques de non-stoechiométrie réduisent les ions, ce qui est en accord avec l'absence d'étape de recombinaison observé dans le cas du titanate de lithium.

L'analyse des défauts électroniques en R.P.E., associée à l'analyse *in situ* de la nature et de la microdynamique des espèces tritiées par R.M.N., devraient encore améliorer la connaissance des mécanismes de relâchement.

Ce travail consacré au relâchement du tritium dans des céramiques peut potentiellement s'appliquer à d'autres domaines, notamment au problème du stockage des déchets radioactifs dans des matrices vitreuses. En effet, il s'agit là aussi d'étudier des problèmes de diffusion et de "sortie éventuelle" d'espèces moléculaires de ces milieux désordonnés. Notre travail peut donc s'appliquer peu ou prou à ces sujets très actuels.

La partie de ce travail concernant la modélisation trouve également des analogies dans d'autres domaines de la physique comme celui mettant en jeu des processus de diffusion vers un site de réaction. C'est le cas lors du contrôle des cinétiques de réactions chimiques sur des catalyseurs poreux.

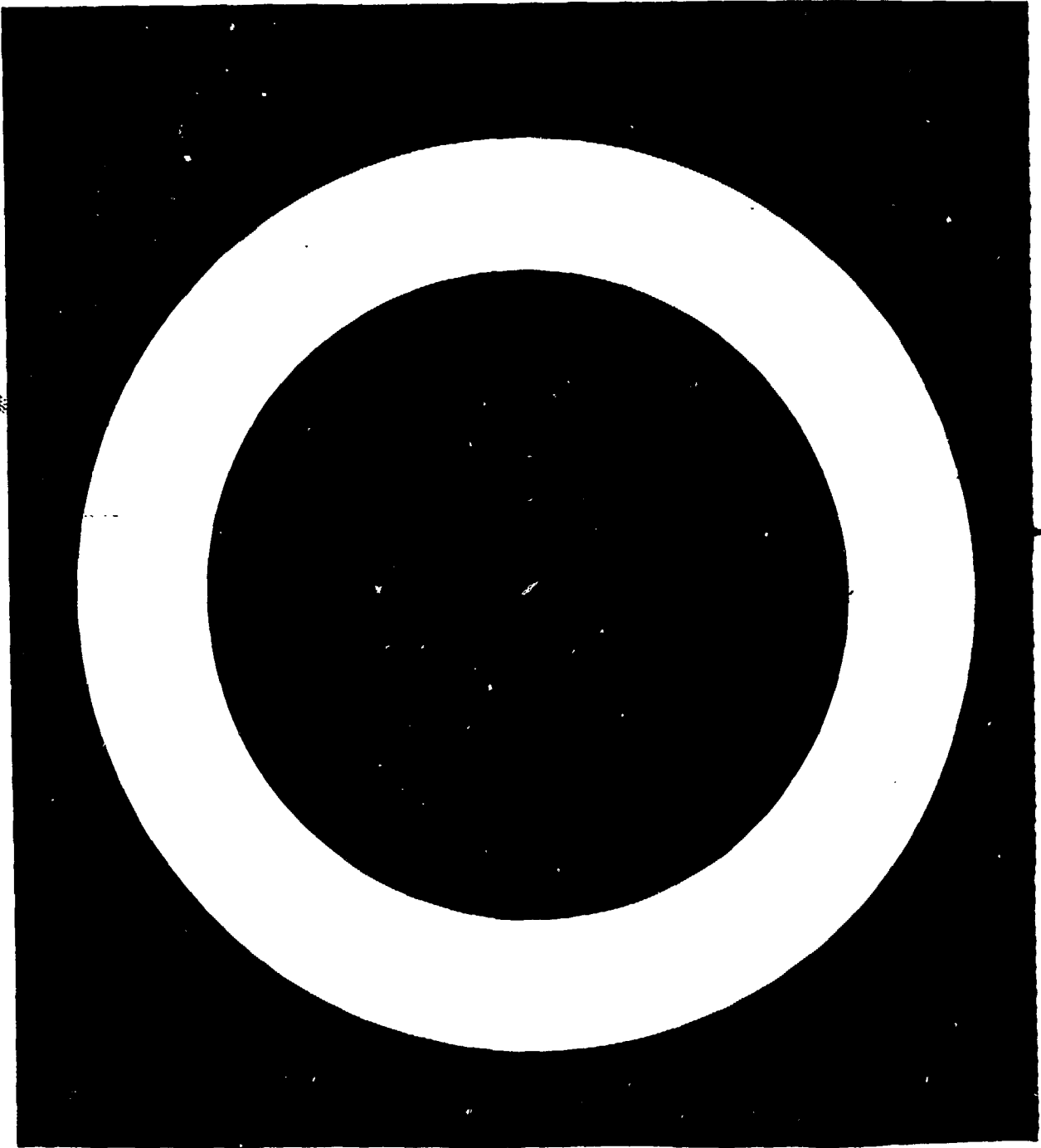


ANNEXE

SOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION DANS LE CADRE DU MODELE OÙ LA DIFFUSION ET LA DESORPTION SONT CORRELÉES

Nous présentons ici la résolution du système d'équations qui constitue le modèle "diffusion selon une dimension puis désorption des espèces tritiées" (Chapitre IV-IV.5.1). Cette méthode est semblable à celle proposée pour la diffusion de la chaleur entre deux plaques rayonnantes¹. Nous avons détaillé les calculs afin de bien montrer l'influence des conditions initiales et des conditions limites sur la forme de la solution.

¹. H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of heat in solids, 2nd Ed. (1959), Oxford Clarendon Press



La diffusion unidimensionnelle des espèces tritiées vers les sites de désorption est décrite par la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{sur le domaine: } -L \leq x \leq +L \quad (\text{A.1})$$

Où $c(x,t)$ désigne la concentration volumique en espèces tritiées au point d'abscisse x à l'instant t , et $D(T)$ représente le coefficient de diffusion à la température T .

La désorption s'effectue aux extrémités du chemin de diffusion, ce qui s'exprime à l'aide de deux conditions d'égalité des courants:

$$-D(T) \frac{\partial c}{\partial x} = +L v(T) c(x,t) \quad \text{en } x = +L \quad (\text{A.2})$$

$$-D(T) \frac{\partial c}{\partial x} = -L v(T) c(x,t) \quad \text{en } x = -L \quad (\text{A.3})$$

La répartition spatiale de la concentration est initialement donnée par la distribution g :

$$c(x,0) = f(x) = c_0 g(x) \quad (\text{A.4})$$

L'expression générale $c(x,t) = [A \cos kx + B \sin kx] \exp(-k^2 D t)$ vérifie l'équation (A.1). Elle doit vérifier également les conditions limites (A.2) et (A.3), ce qui donne:

$$\begin{cases} k(B \cos kL - A \sin kL) + e(A \cos kL + B \sin kL) = 0 & (\text{en } x = L) \\ k(B \cos kL + A \sin kL) - e(A \cos kL - B \sin kL) = 0 & (\text{en } x = -L) \end{cases}$$

$$\text{avec: } e = \frac{L v(T)}{D(T)}$$

On cherche A et B qui vérifient le système d'équation homogène:

$$\begin{cases} A(e \cos kL - k \sin kL) + B(k \cos kL + e \sin kL) = 0 \\ A(k \sin kL - e \cos kL) + B(k \cos kL + e \sin kL) = 0 \end{cases}$$

Ceci donne une détermination du rapport A/B . Une solution non triviale du système homogène sera obtenue si le déterminant est nul, c'est-à-dire si:

$$\tan 2kL = \frac{2ke}{k^2 - e^2}$$

(ou de manière équivalente: $(e \sin kL + k \cos kL)(e \cos kL - k \sin kL) = 0$)

Les racines de cette dernière équation correspondent aux racines positives des deux équations suivantes:

$$k \tan kL - e = 0 \quad (\text{A.5})$$

ou:

$$k \cot kL + e = 0 \quad (\text{A.6})$$

Une solution satisfaisant (A.1), (A.2) et (A.3) est donc de la forme:

$$c(x,t) = [(e \sin kL + k \cos kL) \cos kx + (e \cos kL - k \sin kL) \sin kx] \exp(-k^2 D t) \quad (\text{A.7})$$

avec k solution de (A.5) et (A.6).

L'équation de diffusion est une équation différentielle linéaire. La concentration $c(x,t)$ peut donc s'exprimer sous la forme d'une somme de "modes propres". Nous allons donc décomposer $c(x,t)$ sur une base orthogonale et complète:

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n X_n \exp(-k_n^2 D t) \quad (\text{A.8})$$

où: A_n désignent les coefficients d'amplitude de chaque mode

$$X_n \text{ désignent les fonctions propres: } X_n = c_n \cos k_n x + d_n \sin k_n x \quad (\text{A.9})$$

$$\text{avec: } c_n = (e \sin k_n L + k_n \cos k_n L) \quad (\text{A.10})$$

$$d_n = (e \cos k_n L - k_n \sin k_n L) \quad (\text{A.11})$$

et où les valeurs propres k_n sont solution de (A.5) ou (A.6).

Pour que la base $\{X_n\}$ soit orthogonale, il faut introduire un produit scalaire noté $\langle X_n | X_m \rangle$ qui vérifie:

$$\begin{cases} \langle X_n | X_m \rangle = \int_{-L}^L X_m X_n dx = 0 & \text{si } m \neq n \\ \langle X_n | X_n \rangle = \int_{-L}^L X_n^2 dx \neq 0 & \text{si } m = n \end{cases}$$

(i) Vérification de la relation d'orthogonalité: $\langle X_n | X_m \rangle = 0$ si $n \neq m$.

En reportant (A.8) dans (A.1), on vérifie que:

$$\frac{d^2 X_n}{dx^2} + k_n^2 X_n = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2 X_m}{dx^2} + k_m^2 X_m = 0$$

On peut alors construire les produits:

$$\begin{cases} X_m X_n = -\frac{X_m}{k_n^2} \frac{d^2 X_n}{dx^2} \\ \text{et} \\ X_n X_m = -\frac{X_n}{k_m^2} \frac{d^2 X_m}{dx^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -k_n^2 \int_{-L}^{+L} X_m X_n dx = \int_{-L}^{+L} X_m \frac{d^2 X_n}{dx^2} dx \\ \text{et} \\ -k_m^2 \int_{-L}^{+L} X_n X_m dx = \int_{-L}^{+L} X_n \frac{d^2 X_m}{dx^2} dx \end{cases}$$

$$\Rightarrow (k_m^2 - k_n^2) \int_{-L}^{+L} X_n X_m dx = \int_{-L}^{+L} \left(X_m \frac{d^2 X_n}{dx^2} - X_n \frac{d^2 X_m}{dx^2} \right) dx = \left[X_m \frac{dX_n}{dx} - X_n \frac{dX_m}{dx} \right]_{-L}^{+L}$$

D'après les conditions limites mixtes (A.2) et (A.3) exprimées avec (A.8), on obtient:

$$\forall r = m, n, \dots \begin{cases} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + e c(x, t) = 0 \Rightarrow \frac{dX_r}{dx} + e X_r = 0 \quad \text{en } x = +L \\ \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} - e c(x, t) = 0 \Rightarrow \frac{dX_r}{dx} - e X_r = 0 \quad \text{en } x = -L \end{cases}$$

Donc:

$$(k_m^2 - k_n^2) \int_{-L}^{+L} X_n X_m dx = [X_m(-e X_n) - X_n(-e X_m)] - [X_m(e X_n) - X_n(e X_m)] = 0$$

$$\boxed{\langle X_n | X_m \rangle = \int_{-L}^{+L} X_m X_n dx = 0 \quad \text{si } m \neq n}$$

(ii) Calcul de la norme: $\langle X_n | X_n \rangle = \int_{-L}^{+L} X_n^2 dx$

* D'une part, en se servant des calculs précédents avec $m = n$, on a:

$$k_n^2 \int_{-L}^{+L} X_n^2 dx = - \int_{-L}^{+L} X_n \frac{d^2 X_n}{dx^2} dx = - \left[X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_{-L}^{+L} + \int_{-L}^{+L} \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 dx$$

soit:

$$k_n^2 \int_{-L}^{+L} X_n^2 dx - \int_{-L}^{+L} \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 dx = - \left[X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_{-L}^{+L} \quad (\text{A.12})$$

* D'autre part:

$$k_n X_n = k_n [c_n \cos k_n x + d_n \sin k_n x]$$

$$\Rightarrow \frac{dX_n}{dx} = k_n [-c_n \sin k_n x + d_n \cos k_n x]$$

en conséquence:

$$\begin{cases} k_n^2 X_n^2 = k_n^2 [c_n^2 \cos^2 k_n x + c_n d_n \sin 2k_n x + d_n^2 \sin^2 k_n x] \\ \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 = k_n^2 [c_n^2 \cos^2 k_n x - c_n d_n \sin 2k_n x + d_n^2 \sin^2 k_n x] \end{cases}$$

d'où:

$$k_n^2 X_n^2 + \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 = k_n^2 [c_n^2 + d_n^2]$$

soit, en utilisant (A.10) et (A.11):

$$k_n^2 X_n^2 + \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 = k_n^2 [e^2 + k_n^2] \quad (\text{A.13})$$

et, en intégrant entre $-L$ et $+L$,

$$k_n^2 \int_{-L}^{+L} X_n^2 dx + \int_{-L}^{+L} \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 dx = k_n^2 [e^2 + k_n^2] \int_{-L}^{+L} dx = 2L k_n^2 [e^2 + k_n^2] \quad (\text{A.14})$$

* En additionnant (A.12) et (A.14), on obtient:

$$2k_n^2 \int_{-L}^{+L} X_n^2 dx = 2L k_n^2 [e^2 + k_n^2] - \left[X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_{-L}^{+L} \quad (\text{A.15})$$

* Calculons: $\left[X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_{-L}^{+L}$

D'après les équations (A.2) et (A.3):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_n}{dx} &= +e X_n & \text{en } x = +L \\ \frac{dX_n}{dx} &= -e X_n & \text{en } x = -L \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \left[X_n \frac{dX_n}{dx} \right]_{-L}^{+L} = 2e X_n^2 \Big|_L & (\text{a}) \\ \left(\frac{dX_n}{dx} \right)^2 = e^2 X_n^2 \Big|_L & (\text{b}) \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

En substituant (A.16.b) dans (A.13), on obtient:

$$\left[k_n^2 + e^2 \right] X_n^2 \Big|_L = k_n^2 \left[e^2 + k_n^2 \right]$$

soit:

$$X_n^2 \Big|_L = k_n^2 \quad (\text{A.17})$$

En combinant (A.16.a) et (A.17) dans (A.15), on obtient finalement:

$$\boxed{\int_{-L}^{+L} X_n^2 dx = (e^2 + k_n^2) L + e} \quad (\text{A.18})$$

(iii) Calcul des coefficients A_n :

On peut maintenant calculer les coefficients A_n en décomposant la condition initiale $c(x,0) = f(x) = c_0 g(x)$ (A.4) sur la base complète orthogonale $\{X_n\}$.

$$A_n = \frac{\langle f(x)/X_n(x) \rangle}{\langle X_n(x)/X_n(x) \rangle}$$

on calcule:

$$\langle f(x)/X_n \rangle = \int_{-L}^{+L} f(x) X_n dx = A_n \int_{-L}^{+L} X_n^2 dx \Rightarrow A_n = \frac{\int_{-L}^{+L} f(x) X_n dx}{\int_{-L}^{+L} X_n^2 dx}$$

soit, en utilisant (A.18):

$$\boxed{\Rightarrow A_n = \frac{\int_{-L}^{+L} f(x) X_n dx}{(e^2 + k_n^2) L + e}} \quad (\text{A.19})$$

(iv) Unicité de la base $\{X_n\}$:

Pour trouver la relation de fermeture de la base $\{X_n\}$, il suffit de substituer les coefficients A_n par leur expression (A.19) dans l'équation (A.8), et d'échanger les ordres d'intégration et de sommation dans l'expression résultante:

$$c(x,t) = \int_{-L}^{+L} c(x',t) \frac{\sum_{n=1}^{\infty} X_n(x') X_n(x)}{\langle X_n(x)/X_n(x) \rangle} dx'$$

La relation de fermeture est donc vérifiée si:

$$\sum_{n=1}^{\infty} X_n(x') X_n(x) = \langle X_n(x)/X_n(x) \rangle [\delta(x-x') + \delta(x+x')]]$$

où $\delta(x)$ désigne la distribution de Dirac.

Dans le cas particulier où $f(x)$ est paire, nous verrons que les fonctions propres se réduisent à: $X_n(x) = \cos\left(\beta_n \frac{x}{L}\right)$. Si $\beta_n = n\pi$, la relation de fermeture est prouvée car elle correspond à l'une des propriétés des séries de Fourier. Dans le cas général, ce calcul n'est pas immédiat et nous devons alors vérifier dans chaque cas que notre décomposition est unique.

(v) Nous pouvons maintenant exprimer $c(x,t)$ dans la base $\{X_n\}$ en portant (A.19) dans (A.8) et en utilisant (A.9):

$$c(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n \cos k_n x + d_n \sin k_n x}{(e^2 + k_n^2) L + e} \exp(-k_n^2 D t) \int_{-L}^{+L} [c_n \cos k_n x + d_n \sin k_n x] f(x) dx$$

avec k_n solution de (A.5) et (A.6).

On vérifie aisément que:

- si k_n est solution de (5) alors $d_n = 0$
- si k_n est solution de (6) alors $c_n = 0$

On peut donc décomposer $c(x,t)$ selon:

$$c(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=1; k_n \tan k_n L - e = 0}^{\infty} \frac{c_n^2 \cos k_n x}{(e^2 + k_n^2) L + e} \exp(-k_n^2 D t) \int_{-L}^{+L} \cos k_n x f(x) dx \\ + \\ \sum_{n=1; k_n \cotan k_n L + e = 0}^{\infty} \frac{d_n^2 \sin k_n x}{(e^2 + k_n^2) L + e} \exp(-k_n^2 D t) \int_{-L}^{+L} \sin k_n x f(x) dx \end{array} \right.$$

Dans chaque cas:

$$\frac{c_n^2 = [e \sin k_n L + k_n \cos k_n L]^2}{d_n^2 = 0 = [e \cos k_n L - k_n \sin k_n L]^2} \quad \left| \quad \frac{c_n^2 = 0 = [e \sin k_n L + k_n \cos k_n L]^2}{d_n^2 = [e \cos k_n L - k_n \sin k_n L]^2} \right.$$

$$\frac{c_n^2 + 0 = c_n^2 = (e^2 + k_n^2)}{d_n^2 + 0 = d_n^2 = (e^2 + k_n^2)}$$

soit:

$$c(x,t) = \left\{ \begin{aligned} & \sum_{n=1; k_n \tan k_n L - e = 0}^{\infty} \frac{(e^2 + k_n^2) \cos k_n x}{(e^2 + k_n^2) L + e} \exp(-k_n^2 D t) \int_{-L}^{+L} \cos k_n x f(x) dx \\ & + \sum_{n=1; k_n \cotan k_n L + e = 0}^{\infty} \frac{(e^2 + k_n^2) \sin k_n x}{(e^2 + k_n^2) L + e} \exp(-k_n^2 D t) \int_{-L}^{+L} \sin k_n x f(x) dx \end{aligned} \right.$$

(A.20)

Lorsque $f(x) = c_0 g(x)$ est paire:

en introduisant les variables sans dimensions:

$$\beta_n = k_n L, \quad E = eL, \quad \tau_d = L^2/D(T) \quad (\text{donc } E = eL = L^2 v(T)/D(T) = v(T) \tau_d(T))$$

et, en utilisant:

$$1 + \tan^2 k_n L = \frac{1}{\cos^2 k_n L} = 1 + \left(\frac{e}{k_n}\right)^2 \Rightarrow e^2 + k_n^2 = \frac{k_n^2}{\cos^2 k_n L}$$

l'équation (A.20) est réduite à:

$$c(x,t) = \frac{2c_0}{L} \sum_{n=1; \beta_n \tan \beta_n - E = 0}^{\infty} \frac{\beta_n^2}{\beta_n^2 + E(E+1)} \frac{\cos(\beta_n x/L)}{\cos^2 \beta_n} \exp(-k_n^2 t/\tau_d) \int_0^{+L} \cos\left(\frac{\beta_n x}{L}\right) g(x) dx$$

Céramiques lithiées: Elaboration sol-gel et relâchement du tritium

Résumé:

Les céramiques de type aluminat de lithium (LiAlO_2), zirconate de lithium (Li_2ZrO_3) et titanate de lithium (Li_2TiO_3) sont des matériaux potentiellement utilisables en couverture tritigène dans les futurs réacteurs de fusion nucléaire. Des poudres de compositions $\text{Li}_{4+x}\text{Al}_{4-3x}\text{Si}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0,25$) ont été synthétisées par une voie sol-gel alkoxyde-hydroxyde. Par frittage direct, à une température comprise entre 850°C et 1100°C , des poudres cristallines préparées, nous obtenons des céramiques de stoechiométrie contrôlée et une large gamme de microstructures homogènes. Nous avons également préparé, selon une méthode comparable, des matériaux de compositions $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0$, $x = 0,1$ et $x = 1$). Ces céramiques, présentant différentes microstructures et différentes compositions, ont été testées au cours d'expériences de relâchement du tritium hors-pile.

Pour les céramiques microporeuses de type aluminat de lithium, l'introduction de silicium dans la maille cristalline conduit à une amélioration significative du relâchement du tritium. La confrontation de la théorie des mécanismes de désorption avec les expériences de relâchement du tritium montre des écarts aux modèles classiques où la cinétique de relâchement est supposée être uniquement limitée par des processus de surface. Nous montrons, à l'aide d'un modèle simple, que la cinétique de relâchement du tritium est en fait limitée par une étape de diffusion intergranulaire suivie d'une étape de désorption. L'apparition d'un retard du relâchement du tritium, lorsque la compacité de la céramique augmente, s'explique par l'allongement du parcours de diffusion des ions T^+ . L'énergie nécessaire à la désorption contient un terme prépondérant, dont la valeur est indépendante de la teneur en hydrogène, qui correspondrait à l'étape lente de recombinaison des ions T^+ en espèces moléculaires HTO.

Pour des microstructures voisines, le classement des différents matériaux selon leur aptitude au relâchement du tritium peut s'expliquer à partir de trois propriétés: la structure cristalline de la céramique, l'acidité des oxydes et l'existence de défauts électroniques de non-stoechiométrie.

Mots clés:

Céramiques lithiées, sol-gel, relâchement du tritium, cinétiques, désorption, diffusion