

## OBJECTIFS

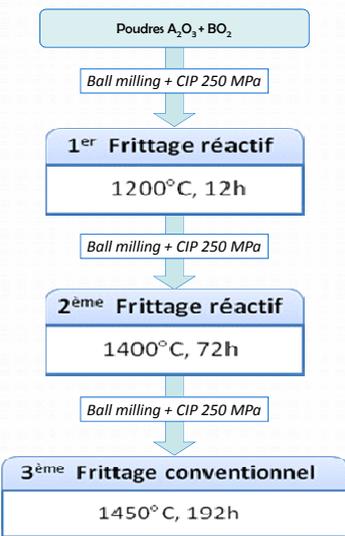
Les oxydes de structure pyrochlore  $A_2B_2O_7$  montrent une large variété de propriétés physiques et chimiques (isolant thermique, magnétique, conductrice ou semi-conductrice...). Les oxydes pyrochlores sont des candidats potentiels pour la fabrication des matrices inertes vu leur grande capacité d'incorporation des actinides. Cette étude présente l'élaboration d'oxydes pyrochlore  $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$  et  $Nd_2Zr_2O_7$  et leur densification par frittage SPS ainsi que les résultats de caractérisation de la structure (par DRX), la microstructure (par EBSD et MEB) et les propriétés mécaniques des matériaux (essais de microdureté). Ces résultats seront comparés à ceux des matériaux densifiés par frittage conventionnel.

La formation (fonction de la température et de la composition) et la stabilité de la structure pyrochlore sont régies par la mise en ordre des atomes d'oxygène et par le rapport des rayons ioniques ( $r_A/r_B$ ) des cations A et B.

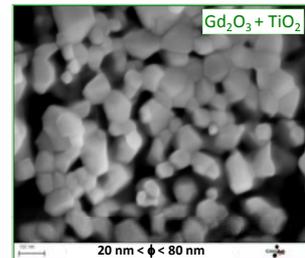
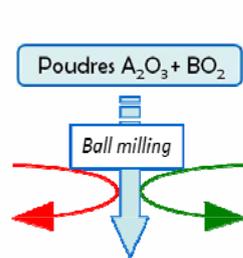
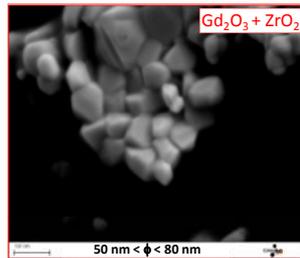


## ELABORATION ET DENSIFICATION

### FRITTAGE CONVENTIONNEL



### SPARK PLASMA SINTERING ou FRITTAGE SPS



Les poudres de mélanges d'oxydes de départ sont de taille nanométrique

#### CONDITIONS EXPERIMENTALES

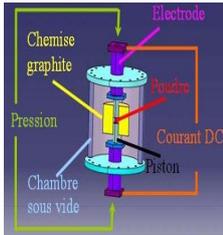
moule : graphite  $\phi = 10$  mm  
enchemisement : feuille de papex  
atmosphère : sous vide  
mesure de T : pyrométrie IR  
pression : 100 MPa (= 8 kN)  
 $m_{\text{poudre}} = 1,3$  g ( $d \approx 6-7$ )  
temps de l'expérience  $\approx 1$  h

Post-traitement : élimination carbone  
recuit à 800°C entre 2h et 18h



#### Principe du frittage SPS

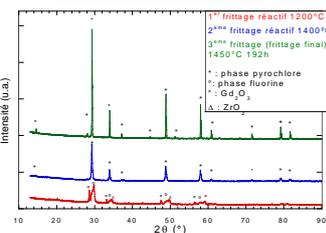
La poudre est placée dans un moule en graphite qui est lui-même dans une enceinte sous vide primaire. Les extrémités du moule sont fermées par des pistons sur lesquels sont appliqués un fort courant et une forte pression pour former des pastilles de 10mm de diamètre.



## COMPARAISON DES METHODES DE DENSIFICATION

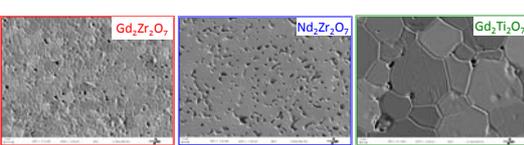
### FRITTAGE CONVENTIONNEL

#### Caractérisation structurale



formation de la phase pyrochlore après le 2<sup>ème</sup> frittage réactif à 1400°C, 72h  
densification de la phase pyrochlore à 1450°C, 192h

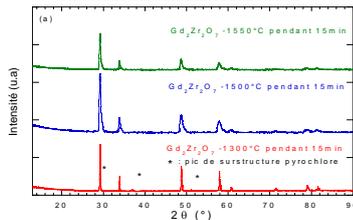
#### Microstructure



densité relative  $\approx 90-95\%$  ... avec  $1 \mu\text{m} < \text{taille de grains} < 20 \mu\text{m}$  !!!

### FRITTAGE SPS DE LA PHASE PYROCHLORE

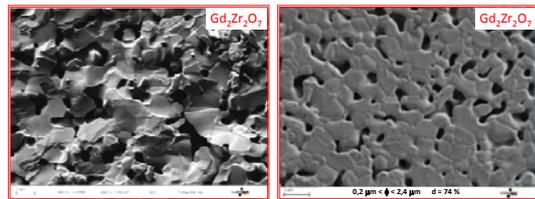
#### Caractérisation structurale



à 1300 °C : formation de la phase pyrochlore  
à 1500 et 1550°C : transformation de la phase pyrochlore en phase fluorine

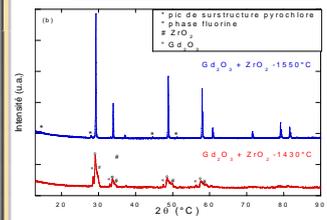
#### Microstructure

porosité résiduelle importante



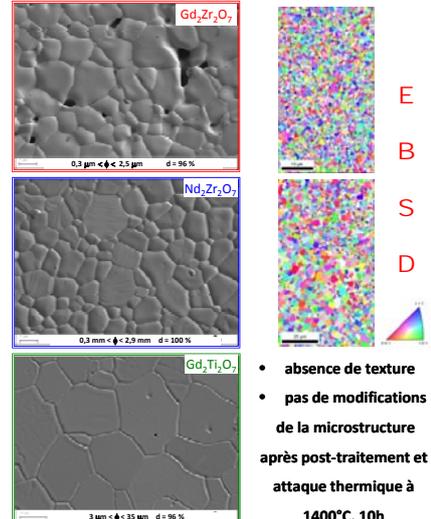
### FRITTAGE SPS DU MELANGE D'OXYDES

#### Caractérisation structurale



à 1430°C : fin de la densification mais présence du mélange d'oxydes  
à 1550°C : formation de la phase pyrochlore

#### Microstructure : matériau nanostructuré ?



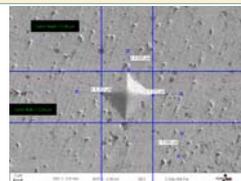
absence de texture  
pas de modifications de la microstructure après post-traitement et attaque thermique à 1400°C, 10h

## CONCLUSION

- Le frittage SPS permet d'obtenir des céramiques denses d'oxydes de structure pyrochlore de densité plus élevée (96%-100%) que le frittage conventionnel (90%-95%), et en un temps beaucoup plus court.
- La phase pyrochlore est obtenue par frittage SPS soit par densification du mélange de poudres commerciales  $Gd_2O_3 + ZrO_2$  à une température de 1550 C, soit par densification de la phase pyrochlore  $A_2B_2O_7$  à une température moindre, ce qui conduit à un matériau avec une taille de grains quasi identique mais avec une porosité importante.
- La taille de grains des échantillons réalisés par frittage SPS est légèrement plus petite que celles des échantillons densifiés par frittage conventionnel à cause d'un temps de frittage plus court. La croissance granulaire est limitée, mais les céramiques ne sont pas nanostructurées.

### PROPRIETES MECANIQUES

Détermination de la dureté et de la ténacité par micro-indentation Vickers



Essai	$Gd_2Zr_2O_7$ (conv)	$Gd_2Zr_2O_7$ (SPS)	$Nd_2Zr_2O_7$ (SPS)
Dureté	$11,4 \pm 1$ GPa	$13,6 \pm 1,6$ GPa	$10,8 \pm 0,2$ GPa
Ténacité	$1,3$ MPa.m <sup>1/2</sup>	$1,3$ MPa.m <sup>1/2</sup>	$1,4$ MPa.m <sup>1/2</sup>