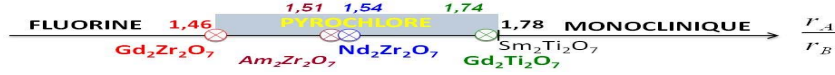


OBJECTIFS

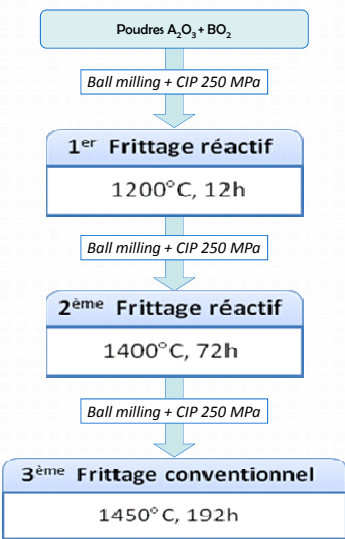
Les oxydes de structure pyrochlore $A_2B_2O_7$ montrent une large variété de propriétés physiques et chimiques (isolant thermique, magnétique, conductrice ou semi-conductrice...). Les oxydes pyrochlores sont des candidats potentiels pour la fabrication des matrices inertes vu leur grande capacité d'incorporation 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.

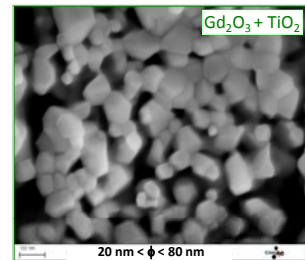
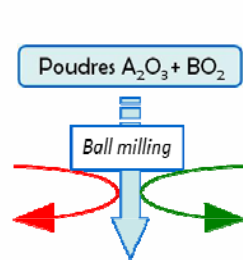
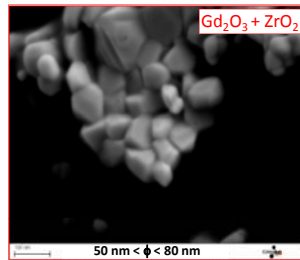


ELABORATION ET DENSIFICATION

FRITTAGE CONVENTIONNEL



SPARK PLASMA SINTERING ou FRITTAGE SPS



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

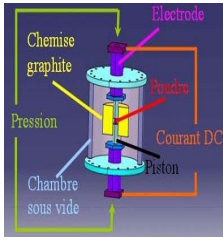
CONDITIONS EXPERIMENTALES

moule : graphite $\phi = 10$ mm
enchemisement : feuille de papyex
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 ≈ 1 h
Post-traitement : élimination carbone
recuit à 800°C entre 2h et 18h



Principe du frittage SPS

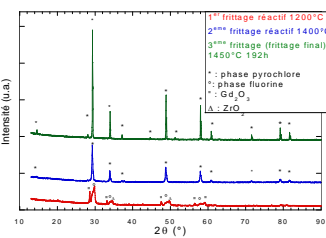
La poudre est placée dans un moule en graphite qui est lui-même dans une enceinte sous vide primaire. Les extrémités du moule sont fermées par des pistons sur lesquels sont appliqués un fort courant et une forte pression pour former des pastilles de 10mm de diamètre.



COMPARAISON DES METHODES DE DENSIFICATION

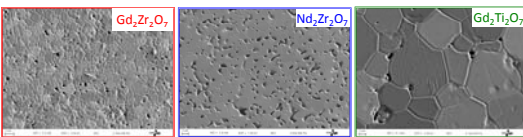
FRITTAGE CONVENTIONNEL

Caractérisation structurale



• formation de la phase pyrochlore après le 2^{ème} frittage réactif à 1400°C, 72h
• densification de la phase pyrochlore à 1450°C, 192h

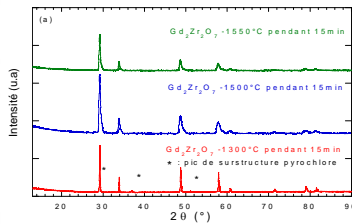
Microstructure



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

FRITTAGE SPS DE LA PHASE PYROCHLORE

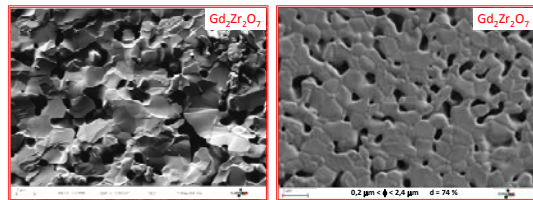
Caractérisation structurale



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

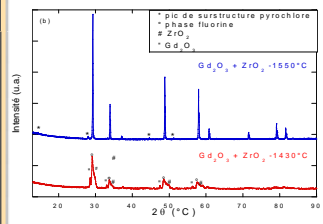
Microstructure

porosité résiduelle importante



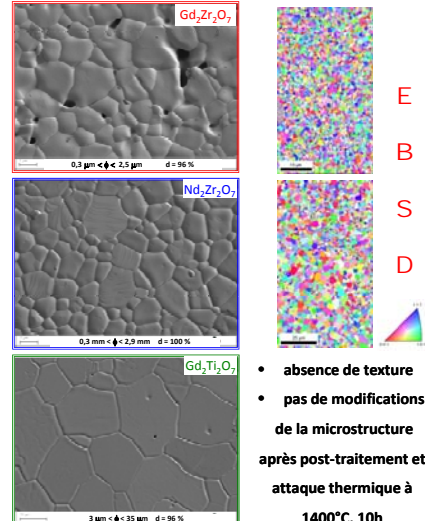
FRITTAGE SPS DU MELANGE D'OXYDES

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 ?



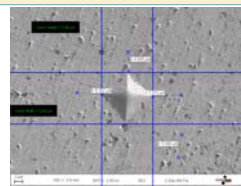
• absence de texture
• pas de modifications de la microstructure après post-traitement et attaque thermique à 1400°C, 10h

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 ^{1/2}	1,3 MPa.m ^{1/2}	1,4 MPa.m ^{1/2}