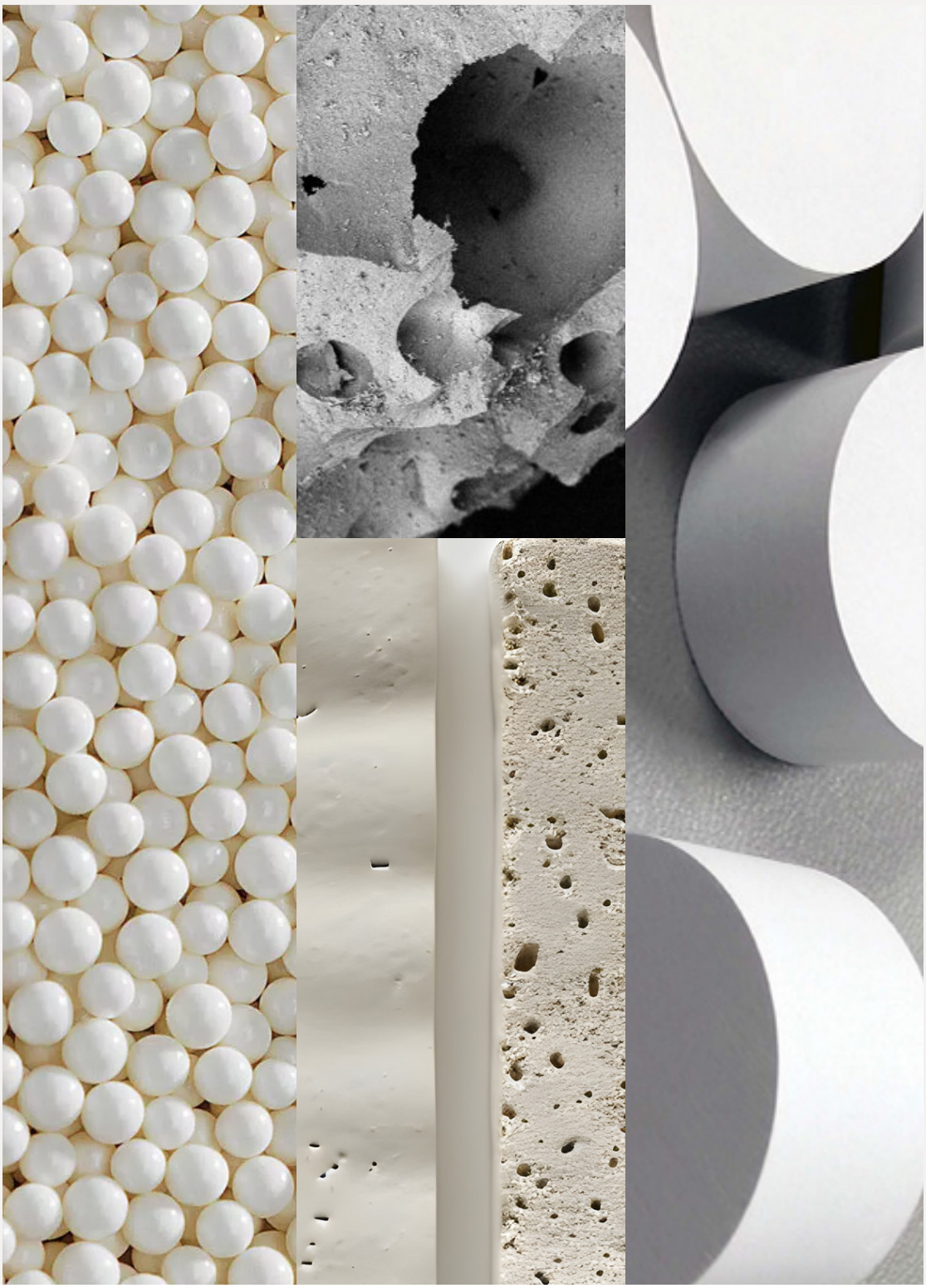
JOURNÉES ANNUELLES

du Groupe Français de la Céramique

GFC

19 › 21 MARS 2024



MINES Saint-Étienne

Institut Mines-Télécom

SAINBIOSE
SAnté INgénièrie BIOlogie Saint-Etienne
U1059 • INSERM • SAINT-ETIENNE

LGF UMR 5307

cnrs

Inserm
La science pour la santé
From science to health

Journées Annuelles du GFC
19 – 21 mars 2024, Saint-Etienne
Laboratoire Georges Friedel (LGF)
Laboratoires Santé Ingénierie Biologie Saint-Etienne (SAINBIOSE)

Cette année, les Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique ont lieu à Saint-Etienne du 19 au 21 mars 2024. Elles sont organisées par les laboratoires Georges Friedel (LGF, CNRS UMR 5307) et Santé Ingénierie Biologie Saint-Etienne (SAINBIOSE, INSERM U 1059), dans les locaux de l'EM Lyon Business School, dans les anciens locaux de l'usine Manufrance, à proximité du bâtiment historique de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.
Tous les thèmes de recherche relatifs à l'étude de matériaux céramiques pourront être abordés. Les contributions des jeunes chercheurs sont fortement encouragées. En particulier, le GFC décerne, lors de ces Journées de la meilleure thèse, le prix du meilleur poster et le prix de la meilleure photo.
Ces Journées rassemblent environ 150 personnes issues du monde académique, industriel et institutionnel, autour de la thématique des céramiques. Cette année, deux conférences invitées aborderont les thèmes des matières premières naturelles.

Le Comité Organisateur des Journées 2024

EN PARTENARIAT AVEC

SAINT-ETIENNE métropole

SPONSORISÉES PAR

BONY S.A.S produits réfractaires Fondée en 1862

SETNAG

IMERYS

SOLCERA Advanced Materials

19.03.24

12h-13h15 Accueil des participants

13h15-13h45 Discours d'ouverture des Journées Annuelles

François VALDIVIESO et Clémence PETIT, Comité organisateur local (LGF, Mines Saint-Etienne)
Krzysztof WOLSKI, Directeur adjoint de Mines Saint-Etienne
Anna FRACZKIEWICZ, Présidente de la SF2M, enseignante-chercheuse LGF
Jean-Marc HEINTZ, Président du GFC

13h45-14h30 Conférencière invitée : Asmae El Maangar, Saint-Gobain

Circular economy in the ceramics industry : challenges and opportunities

14h30-16h00 Session Procédés Frittage 1

› Frittage SPS basse température de céramiques de (K,Na)NbO3 assisté par flux transitoire en vue d'une application de récupération d'énergie piézoélectrique vibratoire sur substrat polymère

Christopher CASTRO CHAVARRIA[1,2], Mariam Osman[1,3], Hélène DEBEDA[1], Bernard PLANO[1] ,U-Chan CHUNG[2], Mario MAGLIONE[2], Catherine ELISSALDE[2]
[1] Laboratoire IMS, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5218, Talence
[2] ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5026, Pessac
[3] University Alexandru Ioan Cuza, Faculty of Physics, Iaşi, Roumanie

› Optimisation de la nanostructuration de la zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) par des procédés de frittage à basse température

Julien DE LANDTSHEER[1], Thomas HERISSON DE BEAUVOIR[1], Alicia WEIBEL[1], Geoffroy CHEVALLIER[1], Laetitia ETIENNE[2], Yoan DENIS[2], Erica ROITERO[3], Jérôme CHEVALIER[3], Catherine ELISSALDE[2], Claude ESTOURNES[1]
[1] CIRIMAT, CNRS-INP-UPS, Université Toulouse III-Paul Sabatier, CNRS UMR 5085, Toulouse
[2] ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac
[3] MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

Suite Session Procédés
Frittage 1

› Densification de la zircone à basse température : un couplage entre chimie et procédés

Yoan DENIS[1], Paula SANZ CAMACHO[1], Gilles PHILIPPOT[1], Claude ESTOURNES[2], Jérôme CHEVALIER[3], Erica ROITERO[3], Catherine ELISSALDE[1]
1 ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac
2 CIRIMAT, CNRS-INP-UPS, Université Toulouse III-Paul Sabatier, CNRS UMR 5085, Toulouse
3 MATEIS, INSA de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

› Effet de l'intégration du fluor sur le frittage de céramiques transparentes à base de sesquioxydes de terres rares

Florian DELAUNAY[1], Lucie CHRETIEN[1], Rémy BOULESTEIX[1], Alexandre MAITRE[1]
[1] Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, UMR CNRS 7315, Limoges

› Transparent nanophase MgAl2O4 spinel ceramics for fusion reactor windows

Ameni HAWEL[1,2], H. SPIRIDIGLIOZZI[1], V. TRANNOY[1], B. VILLEROY[2], D. VREL1, A. KANAEV[1], F. SCHOENSTEIN[1]
[1] Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France
[2] ICMPE : Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais, France

› Développement d'une cavité micro-ondes monomode pour le chauffage réactif d'hydroxyapatite carbonatée

Romain JOURNIAC[1,2], Nathalie DOUARD[1], Clémence PETIT[2], Christophe MEUNIER[2], David EGLIN[1]
[1] SAINBIOSE, Mines Saint-Étienne, Université Jean Monnet, INSERM U 1059, Saint-Étienne
[2] Laboratoire Georges Friedel (LGF), Mines Saint-Etienne, Université Lyon, CNRS UMR 5307, Saint-Etienne

16h00-16h30 Pause café

16h30-18h Session Procédés Fabrication additive et formulation 1

› Impact de la nature de liants polymériques éco-responsables sur la mise en forme de pâtes d'alumine par micro-extrusion

Lisa GIARDI[1], Julie BOURRET[1], Pierre-Marie GEFFROY[1], Vincent PATELOUP[1]
[1] Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges

Session Procédés
Fabrication additive et formulation 1

› Formulation de suspensions céramiques à base de ZrO2 nanométrique pour la stéréolithographie

Aymeric JUGAN[1], Sylvain MARINEL[1], Loic LE PLUART[2], Charles MANIERE[1]
[1] CRISMAT, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS UMR 6508, Caen
[2] Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, INC3M, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS UMR 6507, Caen

› Céramiques polycristallines hautement transparentes / translucides fabriquées par impression 3D SLA

Arnaud ROUX, Eric LOURADOUR
3D Ceram, Bonnac-la-Côte

› Hybridation de la technologie Pellet Additive Manufacturing (PAM) pour la fabrication de pièces céramiques complexes

C. DELMOTTE[1], G. MARTIC[1], E. JUSTE[1], L. SPITAELS[2], F. DUCOBU[2], E. RIVIERE-LORPHEVRE[2], J. BOSSU[3], F. DELAUNOIS[3], F. PETIT[1]
[1] Belgian Ceramic Research Centre (BCRC), Mons, Belgique
[2] Materials Institute Machine Design & Production Engineering, University of Mons (UMONS), Mons, Belgique
[3] Metallurgy Unit, University of Mons (UMONS), Mons, Belgique

› Impact de la formulation des suspensions d'imprégnation sur les propriétés des composites à fibres longues en alumine

Maëlle BODIN[1], Marc SINGLARD[1]
[1] IRT Saint-Exupéry, Talence

› Mise en forme de pièces en zircone par déposition de fils fondus : Etude du vieillissement des pièces et frittage par micro-ondes

Axel KRZYZANIAK[1], Florian JEAN[1], Marie LASGORCEIX[1], Anthony THUAULT[1], Anne LERICHE[1]
[1] CERAMATHS , Université Polytechnique Hauts-de-France, INSA Hauts-de-France, Valenciennes

18h-18h30 F. Cambier (JECS Trust) & J. Chevalier (Ed. Principal JECS)

18h30-19h Présentation des exposants 3D Ceram - Formulaction - Ribori instrumentation

19h-21h Cocktail dînatoire

20.03.24

8h30-9h15 Conférencier invité : Alexandre Sevagen, AS Consult, Matières premières naturelles dans les céramiques, exemple des argiles

9h15-10h30 Session Procédés Fabrication additive et formulation 2

› Elaboration de suspensions céramiques réfractaires aqueuses stables pour l'impression 3D par la technique robocasting
Flavie LEBAS[1], Charles MANIERE[1], Sylvain MARINEL[1]
[1] CRISMAT, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS UMR 6508, Caen

› Analyse de l'homogénéité du frittage micro-onde sur des pièces volumineuses en porcelaine réalisé par robocasting
Ulysse GAUMET[1,2], Clémence PETIT[1], Christophe MEUNIER[1], Jean-Marie NEDELEC[2], Jenny FAUCHEU[1]
[1] Laboratoire Georges Friedel (LGF), Mines Saint-Etienne, Université de Lyon, CNRS UMR 5307, Saint-Etienne
[2] ICCF, Université Clermont Auvergne, SIGMA Clermont, CNRS UMR 6296, Clermont-Ferrand

› Caractérisation de la stabilité physique et colloïdale des formulations avec la diffusion multiple de la lumière
Thanina AMIAR, Yoann LEFEUVRE, Jean-Marc SABATTIE
Microtrac, Toulouse

› Experimental study of the additive manufacturing of Silicon Nitride
Théotim MARIE[1,2], Zehui DU[3], Chee Lip GAN[3], Sylvain MARINEL[1], Vijay SHANKAR SRIDHARAN[2], Charles MANIERE[1]
[1] CRISMAT, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS UMR 6508, Caen
[2] School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore
[3] Temasek Laboratories, Nanyang Technological University, Singapore

› Etude du procédé de consolidation/gélification des suspensions colloïdales destinées à être utilisées dans les bétons réfractaires
Sandra ABDELOUHAB, Charlotte LANG, Cathy DELMOTTE
Belgian Ceramic Research Center (BCRC), Mons, Belgique

10h30-10h35 Photo de groupe dans l'Auditorium

10h35-11h Pause café

11h-12h30 Session Relation Elaboration/Microstructures/Propriétés 1

› Elaboration de contact électrique stable jusqu'à 1200°C, pour le suivi à l'endommagement en traction de matériaux SiC par mesure de résistance électrique
Antoine BIDENT[1], André EBEL[1], Jérôme ROGER[1], Francis REBILLAT[1]
[1] Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux (LCTS), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5801, Pessac

› Elaboration de céramiques transparentes de l'UV à l'infrarouge lointain : relation microstructures / propriétés optiques et mécaniques
Camille PERRIERE[1], Guillaume DURAND[1], Rodolphe MACAIGNE[1], Lucile LALLEMANT[1], Christophe COUREAU[1]
[1] SOLCERA, Evreux

› Impact de la teneur en verre résiduel sur les propriétés thermomécaniques et le comportement de cristallisation des verres-céramiques polaires STS
Oussama ZWEIN[1], Maurice GONON[2], Dame FALL[2], Nikolay SMAGIN[2],Marc DUQUENNOY[2], Rıdvan YILDIZ[3], Sandra ABDELOUHAB[4]
[1] Institut Matériaux, Université de Mons, Mons, Belgique
[2] IEMN, Université Polytechnique Hauts-de-France, CNRS UMR 8520, Valenciennes
[3] CERAMATHS - DMP, Université Polytechnique Hauts-de-France, Maubeuge
[4] Belgian Ceramic Research Center, Mons, Belgique

› Suivi in operando des mécanismes de prise du plâtre en phase liquide dans un microscope électronique à balayage
Alexandre FANTOU, Anna WOZNIAK, Annie MALCHERE, Sylvain MEILLE, Karine MASENELLI-VARLOT, Solène TADIER
MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR5510, Villeurbanne

› Étude et développement de matériaux à haute permittivité diélectrique dédiés aux applications RFID
Tom RAUTUREAU[1,2], Pierre-Marie GEFFROY[1], Fabrice ROSSIGNOL[1], Arnaud CARLE[2], Pascal MARCHET[1]
[1] Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, Limoges
[2] AXEM Technology, Créteil

› Oxydation passive du SiC de 1200 à 1500 °C : Influence des caractéristiques des matières
Vinciane REYNAUD[1,2], Audrey TIXIER[2] , Sandra ORY[2], Clément HACHEM[2], Bruno TOUZO[1], Jacques POIRIER[2], Emmanuel de BILBAO[2]
[1] Calderys, Route de Troyes, Sézanne
[2] CEMHTI, UPR 3079, Université d'Orléans, CNRS, Orléans

12h30-14h Repas

14h-15h Session Posters

15h-17h Concours de la meilleure thèse

- Laurie GAUZERE, ICMCB
Étude du frittage et de la mise en forme d'une alumine submicronique par gel-casting : corrélations entre monomère, additifs et propriétés des matériaux frittés

- Sylvain FOURNIER, MATEIS
Fabrication additive par stéréolithographie de composites céramiques pour application médicale : Du développement de pâtes spécifiques aux compositions et architectures adaptées

- Maureen YEMBELE, CEMTHI
Étude des chemins de refroidissement hors équilibre d'oxydes fondus

- Thomas DA CALVA, LCTS
Dépôts de céramiques sur poudres et fibres courtes par CVD à lit fluidisé

- Rana AL TAHAN, IRCER
Formulation de systèmes mixtes alumine/kaolin. Application à l'élaboration de matériaux multicouches par co-pressage

- Timothée FABRE, LEPMI
Frittage flash de céramiques conductrices ioniques et mixtes (électronique-ioniques) pour application dans les batteries tout solide

17h-17h30 Pause café

17h30-18h15 Assemblée Générale

18h30-20h15 Visites ou temps libre

20h30-23h Repas de Gala

21.03.24

8h30-10h Session Composites

› *Elaboration de Composites à Matrice Céramique à fibres courtes*
Ulysse LEGALLOIS[1], Patrick HOURQUEBIE[1], Sophie BEAUDET-SAVIGNAT[1], Damien Brandt[1], Jean-François GERARD[2]
[1] CEA, DAM, Le Ripault, Monts
[2] Laboratoire d'Ingénierie de Matériaux Polymère (IMP), INSA Lyon, Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Villeurbanne

› *Analyse structurale des céramiques composites SiC/Sialon dans les bougies d'allumage des moteurs aéronautiques : impact des phénomènes de frittage sur les propriétés électriques et mécaniques*
Chaymae ELGHAZOUALI[1,2], Nicolas PRADEILLES[1], Alexandre MAITRE[1], Vincent RAT[1], Frederic TRENIT[2]
[1] Institut de recherche sur les céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges
[2] Société AEVA, Fléac

› *Comportement thermomécanique d'un composite à matrice céramique en relation avec le traitement thermique de ses constituants*
Léonore GINER[1,2], Pascal REYNAUD[1], Aurélien DOITRAND[1], Nathalie GODIN[1], Gilbert FANTOZZI[1], Sylvain COUSINET[2]
[1] MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne
[2] MBDA, Le Plessis Robinson

› *Elaboration de composites biocéramiques phosphate tricalcique/hydroxyapatite dopé au cuivre*
Emma MARTIN[1], Emeline RENAUDIE[1], Eric CHAMPION[1], Patricia PASCAUD-MATHIEU[1]
[1] Institut de recherche sur les céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges

› *Rôle de l'incorporation de nanofeuillets de nitrure de bore sur la résistance à la fissuration des composites à base de zircone yttriée*
Carmen MUÑOZ-FERREIRO[1,2,3], Helen REVERON[2], Ana MORALES-RODRÍGUEZ[3], Ángela GALLARDO-LÓPEZ[3], Jérôme CHEVALIER[2], Rosalía POYATO[1]
[1] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMS, CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, Espagne
[2] MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne
[3] Dpto. de Física de la Materia Condensada, ICMS, CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, Espagne

suite Session Composites

› Elaboration d'un composite oxyde/oxyde à matrice en aluminosilicate de baryum et fibres 2D/2.5D en alumine
Arnaud SAINTONGE[1], James BRAUN[2], Alexandre ALLEMAND[1,3], Thierry PIQUERO[2], Sophie BEAUDET-SAVIGNAT[2], Yann LEPETIT-CORPS[1]
[1] Laboratoire Composites Thermo-Structuraux (LCTS), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5801, Pessac
[2] CEA, DAM, LE RIPAULT, Monts
[3] CEA, DAM, CESTA, Le Barp

10h-10h30 Pause café

10h30-12h Session Procédés Frittage 2

› *Frittage de céramiques moléculaires et d'oxydes par Cool-SPS*
Michaël JOSSE, Subhransu BHOI, Flora MOLINARI, Lauriane FAURE, Liza El KHOURY, Christophe PAYEN, Mario MAGLIONE, Matthew SUCHOMEL, Mathieu MARCHIVIE
ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac

› *Densification par chauffage micro-ondes de biocéramiques ZTA - Influence de la composition des matériaux*
Nouhaila KHALILE[1], Clémence PETIT[1], Christophe MEUNIER[1], François VALDIVIESO[1]
[1] Laboratoire Georges Friedel (LGF), Mines Saint-Etienne, Université de Lyon, CNRS UMR 5307, Saint-Etienne

› *Le rôle clé de la chimie des défauts sur la densification par SPS à basse température de céramiques de zircone yttriée*
Etienne MARTIN[1], U. CHAN CHUNG[1], S. FOURCADE[1], C. LABRUGERE[2], D. MICHAU[1], G. CLERMONT[3], M.A DOURGES[3], M. DUTTINE[1], T. HERISSON DE BEAUVOIR[4], C. ESTOURNES[4], F. MAUVY[1], V. JUBERA[1], M. MAGLIONE[1], G. GOGLIO[1], C. ELISSALDE[1]
[1] ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac
[2] Placamat, Pessac
[3] ISM, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5255, Talence
[4] CIRIMAT, Université Toulouse III – Paul Sabatier, CNRS-INP-UPS, CNRS UMR 5085, Toulouse

› *Approche expérimentale et simulation par éléments discrets des premiers stades de frittage de céramiques à base de silice*
Aya BENJIRA[1], Damien ANDRÉ[1], Guy ANTOU[1], Alexandre MAÎTRE[1], Philippe BELLEVILLE[2], Clément LAUTE[2], Thierry PIQUERO[2], Yohann SCARINGELLA[2], Denis ROCHAIS[2]
[1] Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges
[2] CEA, DAM, Le Ripault, Monts

› *Elaboration of titanium oxide ceramics by Cool-SPS*
Flora MOLINARI, Lauriane FAURE, Chloé SANZ, U-Chan CHUNG, Mario MAGLIONE, Michaël JOSSE
ICMCB, Université Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac

suite Session Composites

› *Fabrication d'une céramique ultra-réfractaire par frittage flash par voie réactive et non réactive*
Timothé MENARD[1], Francis REBILLAT[1], Nicolas TÉNÈZE[2], James BRAUN[1,2], Olivier LEDAIN[3], Laurence MAILLÉ[1]
[1] Laboratoires des Composites Thermo-Structuraux (LCTS), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5801, Pessac
[2] CEA, DAM, Le Ripault, 37260 Monts,
[3] CEA,DAM, CESTA, Le Barp

12h-13h30 Repas

13h30-14h15 Session Procédés Synthèse

› *Synthèse et caractérisation de SIMFUELS UO2 dopé au chrome*
Antonin DE AZEVEDO[1], Fabienne AUDUBERT[1], Nathalie MONCOFFRE[2], Jacques LECHELLE[2]
[1] CEA DES, IRESNE, DEC Cadarache, Saint Paul Lez Durance
[2] IN2P3, IP2I Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5822, Villeurbanne

› *Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation*
Graziella GUY[1,2], Amandine BAILLARD[1,3], Fabien REMONDIERE[1], Dylan JOUGLARD[4], Anthony BALLESTERO[4], Jenny JOUIN[1], Ameni GHARZOUNI[1], Gaëlle DELAIZIR[1], Laurence BOYER[4], Olivier DURAND[4], Vincent COUDERC[2], Philippe THOMAS[1], Jean René DUCLERE[1]
[1] Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges
[2] Institut XLIM, Université de Limoges, CNRS UMR 7252, Limoges
[3] Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Université de Caen, CNRS UMR 6252, Caen
[4] Centre de Transfert de Technologies Céramiques, Parc d'Ester, Limoges

› *Elaboration de nouvelles céramiques transparentes de Gd3(GdxNb1-x)O7-x dopées aux terres rares pour des applications LASER dans l'infrarouge*
Louis CORNET[1,2], Remy BOULESTEIX[2], Jean-Marc HEINTZ[1], Alexandre MAITRE[2], Véronique JUBERA[1]
[1] ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac
[2] Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges

21.03.24 (suite)

14h15-15h30 Session Relation Elaboration/Microstructures/Propriétés 2

› *La normalisation des céramiques techniques avancées*
Michel CATALDI[1,2]
[1] Président de la commission de normalisation AFNOR B43C et du sous-comité de normalisation CEN TC 184 SC1
[2] Senior Expert Matériaux, ArianeGroup, Les Cinq Chemins, Le Haillan

› *Oxide fiber precursors: from synthesis to oxide ceramic conversion*
Florestan VERGNAUD, Jenny JOUIN, Gaëlle DELAIZIR, Samuel BERNARD, Philippe THOMAS
Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges

› *Influence de la concentration en soude sur la stabilisation de cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères alcali-activées*
Timothée JALLOUX[1,2], Sylvain MEILLE[1], Elodie PRUD'HOMME[1], Jean-Yves RICHARD[2]
[1] MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne
[2] SARPI MINERAL (groupe VEOLIA), Saint-Priest

› *Caractérisation multi-échelle d'assemblages brasés Composites Alumine-Zircone et Titane pour dispositifs médicaux*
Anne-Laure CENAC LAHON DEBAT [1,2], Jérôme CHEVALIER [2], Laurent GREMILLARD[2], Philippe STEYER[2], Claire LE GALL[1], Benjamin BONIFACE[1]
[1] SCT Ceramics, Bazet
[2] MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

› *Influence de l'atmosphère de cuisson lors du frittage de céramiques phyllosilicatées riches en fer*
Fleur GUILLEMIN, Gisèle LECOMTE-NANA, Youssef EL HAFIANE, Claire PEYRATOUT, Agnès SMITH
Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges

15h30 Clôture

RÉSUMÉS PRÉSENTATIONS ORALES

RÉSUMÉS
CONFÉRENCES INVITÉES

☒ **Oral** ☐ **Poster**

L'ECONOMIE CIRCULAIRE DANS L'INDUSTRIE DE LA CERAMIQUE : DEFIS ET OPPORTUNITES

Asmae EL MAANGAR [1], Olivier CITTI [1]

[1] *Saint-Gobain Research Provence, 84300, Cavaillon*

Résumé

Dans le contexte environnemental actuel, les entreprises sont confrontées au défi crucial de réduire les émissions de gaz à effet de serre et d'atteindre la neutralité carbone. Au-delà des émissions directes et de celles dues à la consommation d'énergie (scopes 1 et 2), les émissions indirectes en amont et en aval (scope 3) comptent pour une large part dans l'empreinte carbone finale. Parmi ces émissions indirectes, le cycle de vie des produits, de leur approvisionnement à leur fin de vie, est souvent un point d'amélioration. En ce qui concerne les réfractaires et les céramiques techniques, une grande partie est encore mise en décharge à la fin de la vie des produits, ce qui génère des milliers de tonnes de déchets. La revalorisation de ces déchets permettrait de diminuer leur impact environnemental grâce à leur réutilisation en tant que matières premières recyclées.

Le groupe Saint-Gobain a développé une filière complète dédiée à l'amélioration du cycle de vie des céramiques (Valoref), de la collecte des déchets à leur recyclage. Les moyens de collecte ont été adaptés pour répondre aux demandes de récupération de tonnages faibles ou élevés des différents marchés. Des services clés en main ont été mis en place pour se conformer aux normes appliquées dans chaque pays en ce qui concerne les législations sur la gestion des déchets et les réglementations sur le transport des déchets. Différentes solutions de recyclage sont envisageables en fonction de la nature des matériaux et des pollutions. Tous ces points seront détaillés au cours de la présentation. Les matières premières recyclées obtenues peuvent être réutilisées dans l'industrie, ce qui permet aux entreprises de réduire leur empreinte carbone en ce qui concerne la partie approvisionnement du cycle de vie.

Valoref travaille en étroite collaboration avec toutes les filiales du groupe Saint-Gobain et avec des entreprises extérieures, tant pour la récupération des déchets céramiques que pour la fourniture de matières premières recyclées. La revalorisation réalisée contribue à améliorer l'empreinte carbone de ces entreprises et à atteindre l'objectif de neutralité carbone fixé par Saint-Gobain en 2050. Compte tenu de la demande croissante et de la diversité des marchés, des types de céramiques et de réfractaires ainsi que des pollutions potentielles, des projets de R&D sont en cours et le développement de Valoref se poursuit, en Europe et dans le monde. Des obstacles techniques importants devront être surmontés.

x Oral ☐ **Poster**

Cocher la case souhaitée.

Matières premières naturelles dans les céramiques, exemple des argiles

Alexandre SEVAGEN

AS Consult (88310 Cornimont)

Il convient de souligner le Prénom et le NOM de l'auteur qui assurera la présentation.

Résumé

Dans les conférences scientifiques dédiées à la céramique, on aborde souvent trop rapidement les sujets relatifs aux matières premières naturelles utilisées dans les céramiques traditionnelles. Cependant, ces matières premières représentent un enjeu économique et environnemental important du fait des quantités mises en jeu, des interactions avec la nature lors de leur extraction et de la valeur qu'elles apportent à la société.

De manière un peu plus étonnante elles sont souvent l'objet de problématiques techniques et scientifiques très intéressantes qui par plusieurs aspects pourraient apporter un éclairage utile à ceux qui s'intéressent aux céramiques techniques de très haute valeur ajoutée.

La présente communication a comme objectif d'en donner une illustration en prenant en exemple le cas des argiles.

Ainsi, après avoir présenté les grands marchés d'utilisation, les quantités mises en jeu, les formulations typiques et le rôle joué par les argiles pour répondre aux exigences générées soit par le produit ou par le procédé de fabrication, on donnera quelques informations sur les ressources et sur la manière dont elles sont transformées pour les rendre propres à l'utilisation.

On pourra ainsi voir et comprendre en étudiant quelques exemples

- pourquoi la valeur (donc le prix) d'une matière première peut varier énormément en fonction du marché d'application mais aussi, et bien souvent surtout, en fonction du procédé de fabrication de la céramique,
- comment la nature peut générer des surprises en mettant à disposition des matières premières qui correspondent exactement eux exigences d'une application particulière,
- comment le formulateur fait ses choix pour trouver le meilleur compromis,
- et comment l'évolution technique des procédés peut générer des révolutions dans les besoins en matières premières.

Il convient de respecter les polices et les tailles de police ainsi que les marges adoptées sur ce modèle.
La longueur du résumé doit être telle que l'ensemble du document ne doit pas dépasser une page.

SESSION PROCEDES – FRITTAGE 1

ø **Oral**	p **Poster**

Frittage SPS basse température de céramiques de $(K,Na)NbO_3$ assisté par flux transitoire en vue d' une application de récupération d'énergie piézoélectrique vibratoire sur substrat polymère.

Christopher CASTRO CHAVARRIA [1,2], Mariam Osman [1,3], Hélène DEBEDA [1], Bernard PLANO[1] ,U-Chan CHUNG [2], Mario MAGLIONE [2], Catherine ELISSALDE [2]

[1] Université de Bordeaux, Laboratoire IMS, UMR 5218, 33405 Talence, France.
[2] CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, 33600 Pessac, France.
[3] University Alexandru Ioan Cuza, Faculty of Physics, 700506, Iaşi, Romania,

Résumé

Les matériaux piézoélectriques représentent un domaine de recherche et de développement en croissance, offrant des perspectives d'applications dans la récupération d'énergie vibratoire. En raison de leurs propriétés électromécaniques remarquables, le $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) et le $Pb(Zr_{1-x},Ti_x)O_3$ (PZT) ont été les plus étudiés au cours des dernières décennies [1]. Cependant, étant des composés contenant du plomb, ces matériaux doivent être remplacés en raison des préoccupations environnementales liées à la toxicité du plomb et du PbO [2]. Les principales alternatives sans plomb actuelles incluent le $(K,Na)NbO_3$ (KNN), le $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT), et le $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ (BCZT) [3,4]. Dans cette étude nous avons choisi le KNN compte tenu de son potentiel pour remplacer le PZT [3-6].

La fabrication de céramiques denses de KNN requiert des températures de frittage élevées en raison de la volatilité des éléments alcalins. Ainsi, des méthodes avancées de frittage telles que Spark Plasma Sintering (SPS) sont nécessaires, permettant une réduction significative à la fois des températures de frittage et de la durée par rapport au frittage conventionnel. Pour des dispositifs de récupération d'énergie, notre objectif est d'atteindre des températures de frittage inférieures à 400 °C afin d'intégrer sur des substrats flexibles (Kapton®, PET...) le KNN, sous forme de couche épaisse sérigraphiée et frittée par SPS.

Ici, dans un premier temps, nous présentons les propriétés microstructurales, structurales et diélectriques de céramiques de KNN densifiées par SPS à basse température et à faibles pressions en utilisant un flux transitoire de KOH-NaOH. Des densités relatives supérieures à 95% ont ainsi été obtenues à des températures de frittage T≤ 400°C à 100 MPa. Des caractérisations diélectriques à haute température et des cycles d'hystérésis ferroélectriques sont présentés sur l'ensemble des céramiques KNN obtenues à basse température. De plus, nous abordons l'élaboration de couches sérigraphiées sur des substrats en alumine, avec en particulier l'optimisation de la formulation d'une encre KNN à base d'eau. Afin de minimiser les interactions entre les couches (KNN, électrodes) et le substrat, un substrat en alumine a été retenu pour étudier les interfaces et l'accroche entre les encres métalliques commerciales (Au, Ag, Ag-Pd, Pt) et l'encre de KNN. Nous présentons les propriétés microstructurales, structurales et diélectriques de ces couches sérigraphiées frittées à 900°C.

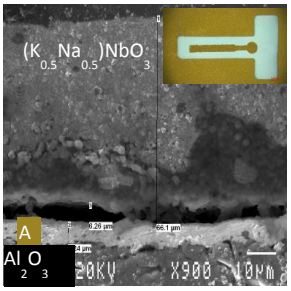


Image MEB d'une couche sérigraphiée de KNN sur substrat alumine avec une couche d'Au

Références

[1] J. Rödel et al. (2009) J. Am. Ceram. Soc. 92 (6) 1153–1177.
[2] European Commission, Directive 2011/65/EU and ROHS, Off. J. Eur. Union 54 (July) (2011) 88–110.
[3] Y. Saito et al. (2004), Nature 432 84–87.
[4] J. Rödel et al. (2015), J. Eur. Ceram. Soc. 35 (6) 1659–1681.
[5] J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, (2015), Chem. Rev. 115 (7) 2559–2595
[6] C.-H. Hong et al (2016) J. Materiomics 2 (1) 1–24

T Oral **p Poster**

Optimisation de la nanostructuration de la zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) par des procédés de frittage à basse température

Julien DE LANDTSHEER [1], Thomas HERISSON DE BEAUVOIR [1], Alicia WEIBEL[1], Geoffroy CHEVALLIER[1], Laetitia ETIENNE[2], Yoan DENIS[2], Erica ROITERO[3], Jérôme CHEVALIER[3], Catherine ELISSALDE[2], Claude ESTOURNES[1]

[1] *CIRIMAT, CNRS-INP-UPS, Université Toulouse III-Paul Sabatier (118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9)*
[2] *Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP ICMCB, UMR 5026 (87 Avenue du Dr A. Schweitzer, F-33608 Pessac)*
[3] *Université de Lyon-INSA de Lyon, MATEIS, CNRS UMR 5510 (20 Avenu Albert Einstein, 69621 Villeurbanne cedex)*

Résumé

La zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ) est un matériau céramique très utilisé en raison de sa combinaison unique de propriétés, notamment résistance mécanique, dureté, résistance à l'usure, stabilité à haute température et faible conductivité thermique. Elle joue un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles, telles que les revêtements de barrières thermiques, les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les capteurs d'oxygène et, plus récemment, les dispositifs biomédicaux et les pièces horlogères.

Les céramiques YSZ couramment utilisées sont constituées de grains submicroniques (0,3 à 1 µm) présentant des caractéristiques attrayantes pour des applications dentaires telles qu'une résistance mécanique élevée, une stabilité hydrothermale à long terme et une translucidité [1]. Cependant, il existe un compromis entre ces propriétés, car elles ne peuvent pas toutes trois coexister, du moins pour YSZ submicronique. Ces céramiques YSZ sont densifiées de manière conventionnelle à une température de 1100°C ou plus [1]. Pour atteindre simultanément les propriétés mentionnées précédemment, il est nécessaire d'obtenir des matériaux nanostructurés après frittage, avec une densité optimisée (> 95 %).

Une approche envisagée pour abaisser encore les températures de frittage consiste à utiliser des procédés non conventionnels tels que le *Spark Plasma Sintering* (SPS) et le Flash Sintering, permettant une réduction des températures en deçà de 1000°C et une réduction significative des temps de frittage.

Des combinaisons de procédés de frittage (Cold Sintering Process (CSP) puis Frittage conventionnel ou CSP puis SPS) sont alors envisagées en vue d'abaisser considérablement ces températures de frittage. L'obtention de céramiques YSZ nanométriques denses (> 95 %) se produit à travers une première étape de CSP à 91°C, suivie d'une seconde étape de SPS à 850°C (sous vide poussée). Toutefois, l'apparition de défauts est observée, laissant la microstructure partiellement contrôlée, et les propriétés mécaniques ne sont pas optimales lors de l'application de cette méthode [2].

Dans cette présentation, nous explorons le potentiel du frittage SPS sous haute pression (HP-SPS) à des températures inférieures à 900°C. Ce procédé permet l'obtention de matériaux nanostructurées avec une maitrise accrue des microstructures (densité > 95 %). Un paramètre crucial pour atteindre ces objectifs ambitieux réside dans le choix de la poudre utilisée. Ce procédé de frittage sera alors exploité à partir de deux poudres YSZ possédant des réactivités différentes, l'une étant une poudre YSZ commerciale et l'autre une poudre YSZ synthétisée par co-précipitation et présentant une réactivité accrue. Ces poudres possèdent des tailles de particules allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. En jouant sur les paramètres expérimentaux du HP-SPS et sur la réactivité des poudres, les potentialités du frittage à basse température seront exploitées. Les caractérisations structurales et microstructurales seront également présentées. Enfin, quelques perspectives axées sur la combinaison de procédés non conventionnels seront discutées.

Références

[1] E. Roitero and al., Journal of the European Ceramic Society 43 (2023) 2852-2863
[2] E. Martin and al., Open Ceramics 17 (2024) 100518

■ **Oral** p **Poster**

Densification de la zircone à basse température : un couplage entre chimie et procédés

Yoan DENIS[1], Paula SANZ CAMACHO[1], Gilles PHILIPPOT[1], Claude ESTOURNES[2], Jérôme CHEVALIER[3], Erica ROITERO[3], Catherine ELISSALDE[1]

[1]Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France
[2]CIRIMAT, CNRS-INP-UPS, Univ. Toulouse 3, Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062, Toulouse cedex 9, France
[3]Université de Lyon, INSA de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, MATEIS, UMR5510, 69621, Villeurbanne, France

Résumé

Le développement de matériaux à haute performance est confronté au défi de mettre en œuvre des procédés de densification à basse température qui permettent de viser de nouvelles opportunités tant du point de vue des matériaux (matériaux instables, co-frittage métal, céramique, polymère etc…), que du contrôle des propriétés et des microstructures, tout en étant compatibles avec le développement durable. Dans ce contexte, les méthodes de frittage non conventionnelles développées récemment (Spark Plasma Sintering à basse température, Cold Sintering process (CSP), Hydrothermal Sintering (HS)) ont contribué aux avancées significatives pour la mise en œuvre de céramiques fonctionnelles. La zircone yttriée, incontournable dans le domaine des céramiques, nécessite des températures de frittage très élevées ; des stratégies basées sur la réactivité chimique ont ainsi été proposées afin de coupler chimie et procédés et diminuer les températures de frittage. Le rôle clé des nanoparticules initiales ou des précurseurs, en termes de taille, cristallinité, et chimie de surface (défauts, hydroxyles) a été montré dans la littérature [1,2]. Dans ce contexte, l'utilisation de précurseurs réactifs tel que l'hydroxyde de zirconium est une voie particulièrement prometteuse. En effet, la séquence complexe de déshydratation/cristallisation/densification durant le frittage ouvre des perspectives du point de vue du contrôle de la structure cristalline et de la densification dans une fenêtre de température bien en deçà des températures de frittage classique (T≤500°C). Ainsi, la compréhension des mécanismes impliqués dans cette séquence au cours du HS et/ou du CSP est un point crucial afin de d'identifier les leviers mobilisant la réactivité du système. Nous présenterons tout d'abord une étude approfondie des mécanismes de cristallisation de l'hydroxyde de zirconium sous air, au moyen de méthodes structurales et chimiques complémentaires (DRX, Spectroscopie Raman, PDF, ATG, RMN). L'apport de la spectroscopie RMN sera en particulier souligné. Sur la base des mécanismes mis en évidence, différentes conditions de frittage hydrothermal ont été testées. La confrontation entre hypothèses avancées et les résultats obtenus par frittage sera discutée. Enfin, les potentialités du CSP seront illustrées.

Références

[1] Y. Denis et al., « Continuous Flow Synthesis of Yttria-Stabilized-Zirconia Nanocrystals in Supercritical Solvothermal Conditions », Adv. Mater. Technol., vol. n/a, no n/a, p. 2301474, doi: 10.1002/admt.202301474
[2] C. Elissalde et al., « Single-step sintering of zirconia ceramics using hydroxide precursors and Spark Plasma Sintering below 400 °C », Scr. Mater., vol. 168, p. 134-138, juill. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.04.037.

þ Oral **p Poster**

Effet de l'intégration du fluor sur le frittage de céramiques transparentes à base de sesquioxydes de terres rares

Florian DELAUNAY [1], Lucie CHRETIEN[1], Rémy BOULESTEIX[1], Alexandre MAITRE[1]

[1] *IRCER, Université de Limoges, UMR CNRS 7315, F-87000 Limoges, France*

Résumé

Les sesquioxydes de terres rares Re_2O_3 (Re= Lu, Y, Ho) présentent une structure cristalline de symétrie cubique et peuvent incorporer en substitution d'autres cations de terres rares. Ses caractéristiques structurales combinées à de bonnes propriétés thermomécaniques conduisent à considérer les céramiques à base de Re_2O_3 comme d'excellents candidats comme matrice hôte de milieu amplificateur laser. Pour répondre à ce domaine d'application, les céramiques de Re_2O_3 doivent être transparentes. Ainsi, le procédé céramique d'élaboration de ces céramiques doit notamment reposer sur une maîtrise du traitement de frittage du compact granulaire de manière à produire *in fine* une céramique exempte de défauts responsables de la diffusion de la lumière. L'incorporation d'additifs de frittage est particulièrement adaptée pour produire des céramiques transparentes car elle conduit à faciliter la densification du matériau et permet de contrôler sa microstructure. Parmi les grandes familles d'additifs de frittage, les fluorures (LiF, CaF_2, MgF_2, etc.) sont particulièrement utilisés pour le frittage sous charge de céramiques de type YAG ou $MgAl_2O_4$ [1,2]. Bien que leurs modes d'action soient bien connus dans la littérature pour ces systèmes, le rôle du fluor sur les mécanismes de frittage reste méconnu [3]. Au cours de ce travail, des céramiques denses de Y_2O_3, dopées par YF_3, ont été fabriquées par frittage naturel sous air dans un premier temps. L'étude de l'évolution de la densification et des microstructures des céramiques frittées de Y_2O_3 en fonction du taux de YF_3 a été menée. Dans ce contexte, il a été montré que le YF_3 participe à la formation d'une phase liquide en début de frittage avant de former une solution solide avec Y_2O_3 en fin de frittage. Plus précisément, l'ajout de YF_3 provoque un ralentissement de la cinétique de densification du Y_2O_3 en favorisant celle du grossissement granulaire. Le fluor, en substitution de l'oxygène sur le sous-réseau anionique, joue donc un rôle important sur les mécanismes de frittage de ce matériau. Par ailleurs, des céramiques transparentes de Y_2O_3 dopées à 0,5%at. en holmium contenant différents taux de YF_3 (0, 2000 et 4500 ppm) ont été fabriquées par frittage sous charge (SPS, HIP). Au final, l'impact de l'ajout de YF_3 sur la microstructure et les propriétés optiques de ces céramiques a été étudié. Les résultats obtenus ont montré que l'incorporation de fluor n'influence pas les propriétés de luminescence du matériau dans le domaine visible et infrarouge. Ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux matériaux pour lasers solides émettant dans la gamme de longueur d'onde 2-3 µm.

Références

[1]V. Nečina, W. Pabst, Comparison of the effect of different alkali halides on the preparation of transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics via spark plasma sintering (SPS), J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 6043–6052. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.056.

[2]N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M.P. Dariel, Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG, Ceram. Int. 38 (2012) 5513–5519. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.066.

[3]A. Goldstein, J. Raethel, M. Katz, M. Berlin, E. Galun, Transparent $MgAl_2O_4$/LiF ceramics by hot-pressing: Host–additive interaction mechanisms issue revisited, J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 1731–1742. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.001.

Transparent nanophase $MgAl_2O_4$ spinel ceramics for fusion reactor windows

HAWEL A.[1,2], SPIRIDIGLIOZZI H.[1], TRANNOY V.[1], VILLEROY B.[2], VREL D.[1], KANAEV A.[1], SCHOENSTEIN F.[1]

[1] : Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France
[2] : ICMPE : Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais, France

Presenting author email: ameni.hawel@lspm.cnrs.fr

$MgAl_2O_4$ spinel ceramics have a significant potential for use in optical windows of future fusion reactors, where extremely strong radiation fluxes, high temperatures and pressure fluctuations prevail. They show exceptional thermal stability, mechanical robustness, and chemical resistance making them well-suited for such harsh environments. However, the presence of defects and impurities at the gain boundaries can introduce a strong light absorption and scattering, compromising the material's transparency. It has been theoretically predicted that nanophase ceramics with a very high density of grain boundaries and small grain size below 100 nm exhibit an improved radiation resistance. Minimizing impurities through a controlled synthesis and purification processes of the precursor powder and prohibiting grain growth during the sintering step are therefore essential steps to ensure the ceramics radiation resistance, i.e. ability to maintain transparency and structural integrity under prolonged radiation exposure. Starting with commercially available powders, SPS (Spark Plasma Sintering) sintering method at elevated pressures of up to 1 GPa, we demonstrated an effective control over the grain growth, limiting it to ~100 nm. At the same time, it became apparent that producing extremely transparent ceramics with finer grains below that size was not achievable by using commercial precursors. To address this challenge, we have developed a polyol soft chemistry method to synthesize high-purity $MgAl_2O_4$ powders with particle size of about 5 nm, which is much finer when than that of the available commercial powders. The structure and properties of the synthetized precursor powder and sintered spinel ceramics will be discussed.

Keywords: $MgAl_2O_4$, Transparent ceramics, Polyol route, UPAs impregnation, SPS sintering

■ **Oral** ☐ **Poster**

Développement d'une cavité micro-ondes monomode pour le chauffage réactif d'hydroxyapatite carbonatée

Romain JOURNIAC [1,2], Nathalie DOUARD[1], Clémence PETIT[2], Christophe MEUNIER[2], David EGLIN[1]

[1] Mines Saint-Étienne, Univ Jean Monnet, INSERM, U 1059 SAINBIOSE, 42023, Saint-Étienne, France.
[2] Mines Saint-Etienne, Université Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, F-42023 Saint-Etienne, France

Résumé

La maitrise des procédés de fabrication des phosphates de calcium (CaPs), comme leur composition chimique et leur macroarchitecture, dans le contexte de leur utilisation pour le traitement des défauts osseux est un enjeu important pour contrôler et améliorer leur comportement dans le corps humain. Parmi les CaPs d'intérêt, les hydroxyapatites carbonatées (CHA) présentent un fort potentiel : leurs cinétiques de biodégradation sont fonction de la teneur en carbonates (CO_3^{2-}) substitués dans l'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$).

Le frittage des CHA doit être réalisé sous atmosphère riche en CO_2 afin d'éviter leur décomposition thermique et d'induire la réaction de carbonatation. Durant ce traitement, à partir de 700 °C, les ions hydroxyles sont progressivement substitués par des groupements carbonates [1]. Lorsque ce traitement est réalisé en four résistif conventionnel, la faible vitesse de chauffe engendre une croissance granulaire importante, ayant pour conséquence de diminuer la réactivité du système, ce qui est défavorable à l'optimisation de la biodégradation. Au regard de cette problématique, le frittage par chauffage micro-ondes (MO), qui permet des cinétiques de chauffe et de densification plus rapides [2], semble être un moyen adapté au contrôle de ces propriétés. Une étude préliminaire a permis de mettre en évidence la nécessité d'un parfait contrôle de la composition de l'atmosphère de la cavité MO pour obtenir un produit pur [3]. De plus, la maitrise de l'architecture de l'implant (taille et interconnectivité des macropores) a un fort impact sur la biodégradation in-vitro [4]. Les techniques de fabrication additive tel que le robocasting ont fait leur preuve pour élaborer des pièces architecturées.

Le projet SiBio vise à développer et caractériser *in-vitro* des implants biodégradables en hydroxyapatite carbonatée via des techniques de fabrication non-conventionnelles : la mise en forme par robocasting et le frittage réactif par chauffage micro-ondes. Dans ce cadre, un dispositif de chauffage réactif MO sur-mesure est en cours de développement et fait l'objet de cette présentation.

Le dispositif est constitué d'une cavité micro-ondes monomode (90*50 mm) alimentée par un générateur MO (2,45GHz) et pilotée par une interface LabView. Les travaux actuels consistent à calibrer et étudier différentes configurations de chauffe : poudre libre ou poudre pressée. Le suivi de la température de l'échantillon se fait via un pyromètre calibré à l'aide d'un étalon (Ge). Dans un second temps, le dispositif sera connecté à un mélangeur de gaz permettant notamment de travailler sous pression partielle contrôlée de CO_2, H_20 et Ar afin d'étudier la stabilité thermique de l'apatite. En perspective, cette cavité sera optimisée pour le frittage de pièces crues obtenues par robocasting.

Mots clés : frittage micro-ondes, frittage réactif, hydroxyapatite carbonatée

Références

[1] Guillou S., (2020). Ecole des Mines de Saint-Etienne (thèse).
[2] Leriche, A., Savary, E., Thuault, A., Hornez, J.C., Descamps, M., Marinel, S. (2015). Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials, 35.
[3] Petit, C., Le Tiec, A., Pancrazi, L., & Douard, N. (2022). Solid State Phenomena, 340, 119-130.
[4] Detsch, R., Schaefer, S., Deisinger, U., Ziegler, G., Seitz, H., Leukers, B. (2011). Journal of Biomaterials Applications, 26, 359-380.

SESSION PROCEDES FABRICATION ADDITIVE ET FORMULATION 1

þ Oral **p Poster**

Impact de la nature de liants polymériques éco-responsables sur la mise en forme de pâtes d'alumine par micro-extrusion

Lisa GIARDI, Julie BOURRET, Pierre-Marie GEFFROY, Vincent PATELOUP[1]

[1] *Univ. Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, F-87000, Limoges, France*

Résumé

La micro-extrusion est une technique de mise en œuvre additive permettant de fabriquer des pièces de géométries complexes à la demande. Pour cela, une pâte composée d'une poudre céramique et d'additifs généralement issus de la pétrochimie est utilisée [1]. Ces additifs étant potentiellement dangereux pour la santé et l'environnement, une migration vers des formulations respectueuses des principes de la chimie verte parait nécessaire. Ces nouvelles formulations ont pour but d'être directement utilisables par l'industrie, ce qui demande la détermination de critères d'imprimabilité fiables. L'objectif de l'étude est donc de proposer de nouveaux critères d'imprimabilité de pâtes céramiques éco-responsables destinées à la micro-extrusion, notamment à travers les caractéristiques rhéologiques de celles-ci [2].

Cette étude se concentre sur des pâtes à base d'alumine contenant un liant fabriqué à partir d'un des cinq polymères éco-responsables testés (méthylcellulose, gomme de guar, psyllium, gomme tara et gomme karaya), du glycérol en tant que lubrifiant et du lignosulfonate d'ammonium comme dispersant. Après avoir validé une méthode de fabrication des liants, des pâtes d'alumines ont été préparées. Les liants ainsi que les pâtes ont été entièrement caractérisés (rhéologie en écoulement et en oscillation, domaine de plasticité, filtre-pressage, etc). Des essais d'extrusion à travers une buse de 400 µm ont également été réalisés sur les pâtes.

En corrélant les propriétés des liants et des pâtes avec l'extrudabilité de la pâte, des cartographies montrant des zones d'imprimabilité suivant le liant utilisé dans la formulation sont réalisées.

Références

[1] Shanefield DJ. Organic Additives and Ceramic Processing [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1995 [cité 6 déc 2023]. Disponible sur: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-6103-0

[2] Chan SSL, Sesso ML, Franks GV. Direct ink writing of hierarchical porous alumina-stabilized emulsions: Rheology and printability. Journal of the American Ceramic Society. 2020;103(10):5554-66.

X Oral	☐ Poster

Formulation de Suspensions céramiques à base de ZrO2 nanométrique pour la Stéréolithographie

Aymeric Jugan [1], Sylvain Marinel[1], Loic le Pluart[2], Charles Manière [1]

[1] CRISMAT, ENSICAEN, UNICAEN, Normandie UNIV 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen CEDEX 4, France
[2] Laboratoire de Chimie Moleculaire et Thioorganique, UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN & Université de Caen, 14050 Caen, France

La stéréolithographie céramique consiste en la photopolymérisation sélective d'une suspension chargée en céramique. Cette dernière est l'une des méthodes de fabrication additive céramique parmi les plus précises. La formulation de telles suspensions représente un challenge impliquant rhéologie, dispersion, interaction rayonnement/matière et paramètres d'impression.

L'étude vise à formuler une suspension de ZrO2 nanométrique en vue de la fabrication d'une céramique haute performance par stéréolithographie. Généralement, des formulations à base de poudres bimodales, constituées d'au moins une poudre de granulométrie micrométrique sont employées pour assurer un retrait satisfaisant au frittage tout en maintenant une bonne imprimabilité.

La fabrication d'une formulation à la fois nanométrique et monodisperse de zircone doit répondre à un cahier des charges précis en termes de viscosité, stabilité, prodondeur de polymérisation, porosité après frittage, etc.

Dans notre étude, la suspension est basée sur une poudre Tosoh TZ-3YS-E (90nm), une zircone partiellement stabilisée à 3% d'yttirum. Elle est également composée de deux monomères, à savoir, l'acrylate di-fonctionnel HDDA (1,6-hexanediol diacrylate) et l'acrylate trifonctionnel TMPTA (trimethylolpropane triacrylate). C'est l'alliance de ces monomères qui permettra de former une matrice de polymères solides autour des particules céramiques. Aussi, un photoinitiateur (TPO) et un dispersant (Disperbyk-103) sont ajoutés à la suspension, le dispersant étant utilisé pour produire des solutions à faibles viscosités adaptées à la stéréolithographie.

Un processus de fabrication comprenant le pesage de la poudre, la préparation du mélange de monomères, l'ajout du photoinitiateur, l'introduction du dispersant, l'addition séquentielle de la poudre et le broyage à billes a été mis en place pour garantir une homogénéité et une viscosité optimale. Les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions ont été évaluées, en lien avec la concentration en dispersant, et du temps de broyage.

La relation entre la puissance laser, le temps d'exposition et la forme de lasage a été investiguée, afin d'optimiser la profondeur de polymérisation et la résolution. Les résultats soulignent clairement l'importance de choisir judicieusement ces paramètres pour une impression haute résolution.

Cette étude offre des perspectives pour formuler une suspension céramique de poudres nanométriques compatible avec la stéréolithographie. La présentation mettra en lumière ces résultats, soulignant en particulier l'importance de la concentration en dispersant, du temps de broyage à billes et des paramètres d'impression dans le processus de fabrication.

Céramiques polycristallines hautement transparentes/translucides fabriquées par impression 3D SLA

Arnaud Roux, Eric Louradour

Les céramiques transparentes/translucides d'alumine, de spinelle et de zircone intéressent de nombreux secteurs industriels en raison de leurs propriétés spécifiques : optiques, mécaniques, point de fusion élevé, grande inertie chimique. Ces caractéristiques répondent à des intérêts dans de nombreux domaines tels que : les lasers, les lampes à vapeur, les bagues pour les appareils orthodontiques, les fenêtres blindées, les lentilles sophistiquées, la catalyse...

La demande croissante de pieces avec des formes complexes combinée à la demande actuelle de matériaux transparents fait de la céramique imprimée en 3D la technique idéale pour répondre à ce besoin et confirmer son déploiement industriel en tant que nouveau procédé de mise en forme standard.

Ainsi, 3DCeram est régulièrement sollicité pour la qualification et l'industrialisation de ses procédés d'impression 3D pour la production de céramiques transparentes.

Les études de deux matériaux (alumine et spinelle) issus de demandes industrielles seront présentées dans cet exposé. Les spécificités des matières premières, la méthode de mise en forme mais aussi les différents traitements thermiques appliqués seront expliqués, ainsi que les résultats obtenus.

X Oral	p Poster

Hybridation de la technologie Pellet Additive Manufacturing (PAM) pour la fabrication de pièces céramiques complexes

Delmotte C.[1], Martic G.[1], Juste E.[1], Spitaels L.[2], Ducobu F.[2], Riviere-Lorphevre E.[2], Bossu J.[3], Delaunois F.[3], Petit F.[1]

Contact : e.juste@bcrc.be

[1] *Belgian Ceramic Research Centre (BCRC), Mons, Belgium*
[2] *Materials Institute Machine Design & Production Engineering, University of Mons (UMONS), Mons, Belgium*
[3] *Metallurgy Unit, University of Mons (UMONS), Mons, Belgium*

Résumé

Le **P**ellet **A**dditive **M**anufacturing (PAM) est un procédé de fabrication additive basé sur le principe de l'extrusion de granulés. Ces matières premières initialement dédiées au moulage par injection sont mises en forme par une micro-extrudeuse avec des buses pouvant aller jusqu'à 200µm. Dans le cadre de ce travail, nous évaluons la pertinence de cette technologie pour produire des pièces céramiques denses à partir de feedstock de zircone commerciale. Les pièces ont été fabriquées sur une imprimante PAM-MC (Pollen AM). Une étude paramétrique a permis de déterminer les conditions d'impression optimales. Sur la base d'un examen qualitatif des échantillons (absence de sur/sous-extrusion et/ou défauts macroscopiques) ainsi que l'absence de porosités détectables, des éprouvettes ont été déliantées et frittées. Des propriétés mécaniques comparables à celles des pièces injectées ont été obtenues : densités maximales allant jusqu'à 99,7 %, une dureté d'environ 1350 Vickers et une résistance en flexion de 974 MPa. De telles performances, ainsi que la facilité de mise en œuvre de la technologie PAM en font une technologie crédible pour la production de céramiques techniques. Cependant, une limitation inhérente à la mise en forme par PAM est la finition de surface. Les pièces frittées conservent un surface de type « staircase » résultant du chevauchement des cordons. La réduction de la section de la buse d'impression permet d'augmenter la résolution, mais cela se fait au détriment du temps d'impression et de la fiabilité.

Dans ce travail, nous démontrons la possibilité d'hybrider l'impression PAM en ajoutant une opération de finition par fraisage à l'état cru. Cette chaîne de fabrication améliore significativement la qualité de surface et permet une réduction spectaculaire du temps de fabrication grâce à l'utilisation de buses d'impression grossières (~1 mm).

■ **Oral** ☐ **Poster**

Impact de la formulation des suspensions d'imprégnation sur les propriétés des composites à fibres longues en alumine.

Maëlle BODIN, Marc SINGLARD

IRT Saint-Exupéry, 33400 Talence

La recherche aéronautique et spatiale vise à améliorer les performances des équipements grâce à l'utilisation de matériaux avancés tels que les composites à matrice céramique (CMC) en alumine. Ces matériaux, constitués de fibres longues en alumine noyées dans une matrice alumine, sont résistants à des environnements chauds et oxydants tout en ayant une résistance à la fissuration et un mode de rupture non catastrophique contribuant ainsi à prolonger la durée de vie des équipements. Ces comportements dépendent de nombreux facteurs, notamment d'un taux de porosité contrôlé permettant le transfert des efforts entre les fibres et une déflexion de la fissuration dans la matrice.

Pour cette étude, la méthode d'élaboration utilisée est la méthode de préimprégnation. Elle consiste en l'imprégnation de tissus de fibre d'alumine par une matrice liquide, sous la forme d'une suspension aqueuse. Plusieurs préimprégnés sont drapés sur un moule, consolidés sous vide, déliantés puis frittés.

Les études portant sur les CMC en alumine se concentrent sur les propriétés mécaniques des pièces sans donner les méthodes d'élaboration, ce qui rend complexe la réplication des résultats. Le travail effectué à l'IRT Saint Exupéry consiste à détailler les efforts de formulation de la suspension d'imprégnation et notamment les liens existants entre les propriétés de cette suspension et les caractéristiques de la pièce CMC (porosité, taux de fibre, tenue mécanique). La détermination de ces liens permettra l'optimisation des propriétés des CMC.

Dans un premier temps, l'effet de la formulation (teneur en alumine, en liant, en précurseur) sur les caractéristiques de la suspension d'imprégnation (granulométrie et viscosité) a été étudié afin de déterminer les formulations optimales. Dans un second temps, l'imprégnation des renforts céramiques à l'aide des diverses formulations réalisées a permis de comprendre que le principal facteur permettant de diminuer la porosité des CMC est d'augmenter le taux de charge en alumine de la suspension (35 % de porosité à 20 %vol. d'alumine vs 25 % de porosité à 35 %vol. d'alumine).
Ces efforts d'optimisation ont permis d'élaborer un CMC contenant 47 % de fibres, 25 % de porosité, avec une microstructure fine (peu de macroporosités) et de bonnes propriétés mécaniques (résistance en traction 300 MPa et en flexion 4 points 450 MPa).
Enfin, une pièce de forme avec courbure et contre courbure a été réalisée avec le préimprégné formulé et la tenue à la forme sera discutée.

✓ **Oral** ☐ **Poster**

Mise en forme de pièces en zircone par déposition de fils fondus : Etude du vieillissement des pièces et frittage par micro-ondes

Axel Krzyzaniak [1], **Florian Jean**[1], **Marie Lasgorceix**[1], **Anthony Thuault**[1], **Anne Leriche** [1]

[1] ***Univ. Polytechnique Hauts-de-France, INSA Hauts-de-France, CERAMATHS – Laboratoire de Matériaux Céramiques et Mathématiques, F-59313, Valenciennes, France***

Résumé

Les techniques de fabrication additive permettent la mise en forme de pièces complexes, tout en réduisant la quantité de matière première consommée. Cependant, dans le cas des céramiques, les pièces mises en forme doivent subir un traitement thermique, afin de les délianter et les fritter. Le traitement thermique doit être assez lent de façon à ne pas endommager la structure de la pièce lors du départ des liants organiques, aussi le cycle peut durer plusieurs dizaines d'heures, réduisant la portée potentielle de ces méthodes pour des applications industrielles. Dans le but de réduire cette étape, de nombreuses voies sont aujourd'hui à l'étude, notamment le traitement thermique par micro-ondes, qui peut réduire à quelques heures le cycle thermique.

Le but de ces travaux est donc de coupler la mise en forme additive par FDM (Fused Deposition Modeling) avec un procédé de traitement thermique rapide, à savoir le chauffage par micro-ondes monomode à 2,45 GHz. [1][2][3]

Le choix du matériau s'est porté sur la zircone, car elle peut facilement être mise en forme par FDM et elle absorbe très bien les micro-ondes. La FDM utilise des bobines de fils composés d'une matrice polymère dans laquelle se trouve la poudre de zircone qui sont fondus et extrudés au travers d'une buse.

Le vieillissement du fil avant son impression et sur des pièces imprimées et traitées (déliantage et frittage) à des temps différents à été investigué. La densité et le retrait après frittage ont été choisis comme marqueurs afin de déterminer si les pièces subissent les effets du temps.

De plus, le frittage conventionnel et le frittage par micro-ondes ont été comparés. Les essais conventionnels ont été menés à 1450 et 1500°C avec un palier de 3h, tandis que les essais micro-ondes ont été faits à 1450, 1500 et 1550°C avec pour chaque température, deux temps de palier (5 et 20 min). Les échantillons obtenus ont été caractérisés du point de vue de la densité et de leur retrait après frittage.

Les valeurs de densité et de retrait après frittage sont similaires quelle que soit la méthode de chauffage. Cependant, le traitement thermique par micro-ondes permet une réduction notable de la durée de l'étape de frittage (gain d'environ 94%).

Références

[1] **Hugo Curto. Couplage de la stéréolithographie et du frittage par micro-ondes pour l'élaboration rapide de pièces céramiques en alumine et zircone. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2020. Français. ⟨NNT : 2020UPHF0016⟩. ⟨tel-03257452⟩**

[2] Clémence Petit, Christophe Meunier, Lucas Manceaux, Hugo Rivera, Hubert Taxil. Fused Deposition Modeling and microwave sintering of 3Y-TZP samples, Open Ceramics, Volume 15, 2023, 100378, ISSN 2666-5395, https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100378.

[3] **Maria Canillas, Florian Jean, Anthony Thuault, Dominique Hautcoeur, Anne Leriche. Microwave-assisted debinding of Al2O3 parts printed by stereolithography, Ceramics International, Volume 49, Issue 11, Part B, 2023, Pages 18343-18352, ISSN 0272-8842, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.206**

SESSION PROCEDES FABRICATION ADDITIVE ET FORMULATION 2

☒ **Oral** ☐ **Poster**

ELABORATION DE SUSPENSIONS CÉRAMIQUES RÉFRACTAIRES AQUEUSES STABLES POUR L'IMPRESSION 3D PAR LA TECHNIQUE "ROBOCASTING"

Flavie LEBAS[1], Charles MANIERE [1], Sylvain MARINEL[1]

[1] *Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 6 bd Maréchal Juin 14000 CAEN, France*

Résumé

Le Robocasting appelé également « Direct Ink Writting - DIW » est un procédé de fabrication additive. Cette technologie permet d'imprimer des pièces crues par l'extrusion d'un filament de pâte à travers une buse ou une seringue. Il est ainsi possible d'imprimer une grande variété de céramique à partir d'une suspension en solution aqueuse. Le principal avantage de cette méthode par rapport aux autres technologies plus précises d'impression 3D, comme la stéréolithographie, est la possibilité de diminuer drastiquement les temps d'impression tout en augmentant la taille des pièces, en perdant néanmoins en résolution. En effet, la taille des buses d'impression a un impact direct sur la résolution de la forme et le temps d'impression. Le robocasting permet d'utiliser des buses d'impression millimétriques, ce qui réduit les temps d'impression à quelques dizaines de minutes au lieu de plusieurs heures, ou jours, pour la stéréolithographie. L'utilisation de suspensions aqueuses avec de faibles taux d'organiques, couplée à une impression rapide des pièces, fait du robocasting une technique à faible impact environnemental pour la production de grandes pièces céramiques.

Cette étude porte sur l'impression de pièces en alumine. Le principal objectif est d'obtenir les bonnes propriétés rhéologiques de notre suspension pour permettre son impression. Trois aspects essentiels sont à développer. La préparation de la poudre, la dispersion/stabilité du mélange et la rhéologie de la suspension directement. De tous ces facteurs dépendra l'imprimabilité de la suspension **[1]**.

Pour cela, notre poudre est préalablement attritée dans l'optique de briser les agglomérats les plus grossiers. Ensuite, nous avons déterminé la quantité de dispersant optimale, le pourcentage volumique de poudre d'alumine, c'est-à-dire la charge céramique, et la quantité de liants organiques. Deux appareils de mélangeage sont ensuite testés pour permettre l'obtention d'une suspension homogène et sans bulles : le broyeur planétaire et le mélangeur de type « Speed mixer ».

Une autre tâche importante est de choisir les bons paramètres d'impression qui jouent un rôle crucial dans l'élaboration des pièces. En effet, la vitesse d'impression, la pression d'extrusion, la taille de la buse, la hauteur de la couche et la largeur du filament sont autant de paramètres qui influencent fortement la précision dimensionnelle, la rugosité de la surface, la résolution d'impression, l'apparition de défauts, de vides et la densité des pièces crues imprimées **[2]**.

Nous présenterons les différentes pièces imprimées et frittées par cette étude.

Références

[1] E. Peng, D. Zhang, J. Ding, Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments, Advanced Materials 30 (2018). https://doi.org/10.1002/adma.201802404.

[2] D. Carloni, G. Zhang, Y. Wu, Transparent alumina ceramics fabricated by 3D printing and vacuum sintering, J Eur Ceram Soc 41 (2021) 781–791. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.051.

X Oral **p Poster**

Analyse de l'homogénéité du frittage micro-ondes sur des pièces volumineuses en porcelaine réalisées par Robocasting.

Ulysse Gaumet[1,2], Clémence Petit[1], Christophe Meunier[1], Jean-Marie Nedelec[2], Jenny Faucheu[1]

[1] Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, F - 42023 Saint-Etienne France
[2]Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

Résumé

L'utilisation de technologies de fabrication additive (FA) comme le robocasting permet la création de pièces céramiques techniques et architecturées pour des applications diverses dans plusieurs secteurs, comme l'artisanat [1]. La FA permet une ouverture et un enrichissement des possibilités pour les artisans et participe à la création de pièces attrayantes et innovantes. Le robocasting permet de réaliser des pièces avec des céramiques traditionnelles comme la porcelaine. Cette technologie peut être couplée avec des procédés de frittages non conventionnels, comme le frittage micro-ondes (MO) permettant de réduire le temps de fabrication d'une pièce. Le frittage MO, qu'il soit direct ou indirect, offre une alternative intéressante pour accélérer ce processus de fabrication, car il offre la possibilité d'obtenir des rampes de chauffe plus importantes. Cependant, les études sur le frittage MO se sont souvent focalisées sur le frittage de petits échantillons comme des pastilles. Cette étude se focalise sur l'homogénéité de la densification par frittage MO pour des pièces plus volumineuses et de géométrie complexe.

Pour cela, les pièces ont été fabriquées par robocasting, en utilisant une pâte commerciale de porcelaine. Après impression, les pièces ont été séchées pour être frittée. Une cavité MO multimode a été utilisée pour accueillir des échantillons de grande taille (430 mm x 430 mm x 490 mm). Deux pièces identiques ont été placées selon deux orientations différentes (verticale et horizontale) dans un creuset constitué d'isolants thermiques (RATH®) et de plaques de SiC. Une précédente étude [2] a permis d'optimiser les cycles thermiques sur des pastilles de porcelaine mises en forme par robocasting. Les mêmes cycles thermiques ont été utilisés dans cette étude : rampe de température de 50°C/min, plateau de température de 1300°C pendant 30min. Afin de caractériser au mieux l'homogénéité de la densification du lors du frittage MO, les pièces ont été découpées en plusieurs petites pièces. Ces petites pièces ont été caractérisées : mesure du taux de porosité 2D au microscope optique, mesure de densité par pesée Archimède et mesure de dureté Vickers. Des pièces de références ont été frittées en frittage conventionnel. L'influence des paramètres du procédé de frittage MO a été principalement étudiée : puissance micro-ondes envoyée dans la cavité et positionnement de la pièce dans le creuset isolant. Les résultats montrent que le positionnement de la pièce dans le creuset a une influence sur les caractéristiques de la pièce finale.

Références

[1] C. Marquez et al., « Direct Ink-Write Printing of Ceramic Clay with an Embedded Wireless Temperature and Relative Humidity Sensor », Sensors, vol. 23, p. 3352, mars 2023, doi: 10.3390/s23063352.
[2] M. Peroglio, C. Meunier, J. Favre, J. Faucheu, et C. Petit, « A parametric study of conventional and high-speed microwave sintering of robocast porcelain », Open Ceram., vol. 9, p. 100246, mars 2022, doi: 10.1016/j.oceram.2022.100246.

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Caractérisation de la stabilité Physique et colloïdale des formulations avec la diffusion multiple de la lumière

Thanina Amiar [1], Yoann Lefeuvre[2], Jean-Marc Sabattié
[1] Thanina Amiar (Microtrac – 3 Rue Paule Raymondis – 31200 - Toulouse)
[2] Jean-Marc Sabbatié (Microtrac – 3 Rue Paule Raymondis – 31200 - Toulouse)

Résumé :

La caractérisation des systèmes colloïdaux, en particulier de leur stabilité, dans leur état natif (c'est-à-dire sans dilution et sans stress), est d'une importance cruciale pour les formulateurs voulant optimiser le développement de leurs produits (reformulation, innovations, etc…). La technique du Turbiscan présentée ici est basée sur le principe de Diffusion Multiple de la Lumière en Statique (S-MLS). Elle permet de qualifier et de quantifier les phénomènes d'instabilité (sédimentation, crémage, etc…) pouvant apparaître dans les dispersions liquides concentrées. Les attraits majeurs de cette technique résident dans la possibilité de mesurer des fractions volumiques de 0 à 95% composées de particules entre 10 nm et 1 mm, et ce avec une vitesse de détection jusqu'à 1000 fois plus rapide que l'œil nu.

Un faisceau lumineux est envoyé sur l'échantillon à analyser, et les intensités lumineuses rétrodiffusée et transmise sont mesurées tous les 20 microns au cours d'un scan vertical de l'échantillon. Ces intensités sont directement dépendantes de la taille et de la concentration des particules. En répétant ces scans au cours du vieillissement du produit, il est donc possible de suivre les variations de taille et de concentration qui y prennent place.

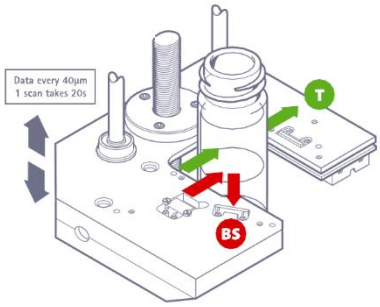


Figure : Principe de mesure du Turbiscan.

Après définition de la stabilité physique et colloïdale d'une formulation, et les problèmes qu'un formulateur peut rencontrer, nous présenterons ensuite le principe et la théorie de la Diffusion Multiple de la Lumière utilisée dans le Turbiscan®. Nous donnerons des exemples applicatifs de mesure de stabilité de différentes encres céramiques. Les résultats montrent un impact non négligeable de la taille des objets ou de la concentration sur la stabilité d'une même formulation.

☒ Oral ☐ Poster

Experimental Study of the Additive Manufacturing of Silicon Nitride

Théotim MARIE[1,2], Zehui DU[3], Chee Lip GAN[3], Sylvain MARINEL[1], Vijay SHANKAR SRIDHARAN, Charles MANIERE[1*]

[1] CRISMAT, ENSICAEN, UNICAEN, Normandie Univ, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France
[2] School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore
[3]Temasek Laboratories, Nanyang Technological University, 637553, Singapore

Résumé

La stéréolithographie est une des méthodes de fabrication additive les plus prometteuses pour la fabrication de pièces structurales, en particulier grâce à sa très haute résolution de fabrication (≈ 50 µm). Les pièces sont créées à partir d'une pâte contenant la poudre céramique, des monomères, un dispersant et un photoiniateur photosensible. Sous l'exposition d'une lumière UV, le photoiniateur va réagir, ce qui va lancer un processus en chaîne de polymérisation, menant à la création d'une structure qui va permettre d'obtenir une pièce solide. Ainsi, la pâte est répandue sur un plateau d'impression sous la forme d'une couche très mince (≈ 50 à 80 µm) et un laser UV expose à sa lumière les endroits nécessaires pour la fabrication, selon le fichier 3D importé. Les pièces fabriquées par stéréolithographie sont donc faites de fines couches de pâte polymérisée, les unes au-dessus des autres.

Avant de pouvoir fritter les pièces obtenues, une étape critique est nécessaire : le déliantage. En effet, les pièces étant composées de grains céramiques et de composés organiques, ces derniers doivent être éliminés. Cela se fait généralement par un traitement thermique durant lequel des canaux d'évacuation se forment à basse température au sein de la structure par la décomposition via la pyrolyse des organiques. Ce mécanisme implique la création de pressions et contraintes internes, pouvant conduire à la formation de fissures, voire à de la délamination.

Cette problématique est un enjeu essentiel de la stéréolithographie puisque ces contraintes vont limiter l'épaisseur maximale de pièces pouvant être obtenues sans défaut. Ainsi, cela limite le design possible des pièces, en particulier pour l'utilisation de céramique structurale.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude sur le déliantage du nitrure de silicium obtenu par stérélithographie. En effet, l'épaisseur critique pour le nitrure de silicium se situe généralement entre 4 et 5 mm. La méthode utilisée a été d'étudier en précision des Analyses ThermoGravitationnelles (ATG). L'étude de la perte de masse en fonction de la température a permis de créer de nouveaux profils de déliantage. Habituellement, les ATG se font avec des vitesses d'environ 10°C/min. Cependant, les vitesses de chauffe lors du déliantage sont plutôt de l'ordre de 0,1 à 0,5°C/min. Ainsi, la réalisation d'une ATG à 0,2°C/min a été un point essentiel de cette étude, un décalage des températures de décomposition ayant été observé entre l'ATG à 10°C/min et celle à 0,2°C/min. Le profil de déliantage a été adapté aux températures observées, permettant d'obtenir des pièces d'une épaisseur allant jusqu'à 11 mm.

Les pièces ont été frittées par HIP (Hot Isostatic Pressing) et obtenues sans défaut. Parmi ces pièces figurent les cubes utilisés pour l'étude de l'épaisseur critique de déliantage, des « lattices », des nids d'abeilles, des engrenages ainsi que des gyroïdes.

La méthode utilisée pour parvenir à ces épaisseurs a été utilisée une seconde fois avec une pâte de départ différente pour une imprimante différente. Des résultats similaires ont été obtenus, avec des pièces d'une épaisseur de 11 mm ne montrant aucune fissure ou délamination après déliantage.

× **Oral** ☐ **Poster**

Cocher la case souhaitée.

Etude du procédé de consolidation/gélification des suspensions colloïdales destinées à être utilisées dans les bétons réfractaires

Sandra Abdelouhab, Charlotte Lang, Cathy Delmotte

Belgian Ceramic Research Center, (BCRC), Mons, Belgium

Historiquement, l'amélioration des caractéristiques à haute température des bétons réfractaires a été initialement obtenue en réduisant la teneur en ciment d'aluminate de calcium (CAC) dans la composition, passant ainsi des bétons à teneur moyenne en ciment à des bétons à faible teneur en ciment, voire à très faible teneur en ciment. Cependant, la présence persistante de CaO dans le mélange demeure préjudiciable pour certaines propriétés à haute température, notamment dans des environnements corrosifs. De plus, les bétons liés CAC nécessitent un séchage minutieux jusqu'à 600 °C pour éviter toute fissuration prématurée, voire l'explosion de certaines parties du revêtement ou des pièces préformées.

Pour pallier ces problèmes, des bétons sans ciment ont été développés en recourant à des liants alternatifs et innovants tels que des suspensions colloïdales de silice (SC). Cependant, pour les bétons liés SC, la teneur en silice peut poser des problèmes dans certaines applications, notamment en sidérurgie. En effet, la présence de silice amorphe dans la composition de ces bétons réfractaires conduit à la formation de phases liquides/visqueuses à haute température, entraînant une diminution de leur résistance thermomécanique. Cela peut également être problématique dans le nouveau procédé sidérurgique utilisant la réduction directe du minerai de fer par l'hydrogène, conduisant à la formation de silicium métallique.

Face aux inconvénients présentés par les liants à base de SC à haute température, la recherche s'est orientée vers le développement de sols alternatifs tels que l'alumine colloïdale, la boehmite, la spinelle ou la mullite colloïdale produites par la voie sol-gel. Les études publiées sur les bétons liés à de tels sols alternatifs révèlent une amélioration des performances à haute température par rapport à ceux liés à des sols de silice commerciale [1]. Cependant, ces bétons présentent un temps de prise prolongé et des propriétés mécaniques généralement faibles à l'état cru en raison de la faible teneur en solides dans les sols de départ, typiquement entre 5 et 10 % en poids solide au lieu de 30 % pour la silice colloïdale commerciale.

Dans ce contexte, le premier objectif de cette étude a été le développement de suspensions alternatives de spinelle avec une teneur élevée en poids solide, proche de 30 %, en utilisant la voie du broyage au lieu de la voie sol-gel généralement employée dans la littérature. Ensuite, le deuxième objectif a été l'étude du procédé de consolidation/gélification de ces suspensions alternatives par le biais de mesures rhéologiques oscillatoires en fonction du temps.

L'objectif global de cette étude est d'améliorer les propriétés de prise et mécaniques à l'état cru des bétons réfractaires liés avec ces liants alternatifs en approfondissant la compréhension du mécanisme de prise des liants colloïdaux.

Mots-clés : Bétons réfractaires, liants colloïdaux

[1] **A. K. Singh, R. Sarkar**: *« High alumina castables: a comparison among various sol-gel bonding systems »*, J. Aust. Ceram. Soc., (2017), 53, p. 553-567

SESSION RELATION ELABORATION/MICROS-TRUCTURES/PROPRIETES 1

☑ **Oral** ☐ **Poster**

Elaboration de contact électrique stable jusqu'à 1200°C, pour le suivi à l'endommagement en traction de matériaux SiC par mesure de résistance électrique

Antoine BIDENT[1], André EBEL[1], Jérôme ROGER[1], Francis REBILLAT[1]

[1]Université de Bordeaux, CNRS, Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, UMR 5801, 33600, Pessac, France

Résumé

Ce projet s'inscrit au sein du Grand Programme de Recherche PPM (Post Petroleum Materials) visant à repenser la chimie des matériaux en adoptant le principe de la chimie circulaire. L'objectif est d'élaborer des matériaux plus durables, moins énergivores et moins émetteurs de déchets. Trois axes de recherche principaux composent ce programme de recherche : l'élaboration de matériaux biosourcés, le recyclage et le suivi in-situ de la dégradation. C'est dans ce dernier axe que se situe ce projet.

Les composites à matrice céramique (CMC) à base SiC_f/SiC sont des matériaux prometteurs pour les applications du domaine aéronautique et aérospatial, comme les moteurs à haute température, en raison de leurs excellentes propriétés thermo-mécaniques [1]. Leur utilisation permettrait d'augmenter les températures de fonctionnement, favorisant ainsi l'efficacité et permettant des économies de carburant. Cependant, en usage, ces matériaux sont soumis à des contraintes mécaniques et sont susceptibles de s'endommager. Pour prévenir les états d'endommagement critiques, des méthodes de suivi ont été développées, telles que l'émission acoustique [2] ou l'infrarouge [3]. Cependant, ces derniers nécessitent un suivi en continu, contrairement au suivi par mesure de résistance électrique. Actuellement, le suivi par résistance électrique est principalement réalisé à température ambiante et peu d'études ont été menées à haute température. La température limite d'utilisation de cette technique sur CMC est d'environ 850°C pour une mesure en zone chaude [4]. Cela est principalement dû à la fonte des contacts électriques en argent, ainsi qu'à une réactivité entre les fils de mesure électrique en platine et le SiC aboutissant à la formation d'un eutectique. Le but de ce projet est de démontrer la faisabilité d'une mesure électrique à 1200°C sur un substrat SiC, pour cela, de nouveaux matériaux de contact électrique doivent être conçus.

Les nouveaux contacts électriques devront respecter un cahier des charges bien précis soit 1) une conductivité électrique supérieur au SiC 2) une compatibilité thermomécanique et chimique avec le SiC et 3) une température de fusion supérieure à 1300°C. Afin de répondre à ces exigences, des disiliciures métalliques, notamment de titane, ainsi que la phase MAX Ti_3SiC_2 ont été considérées. En ce qui concerne le fil de mesure électrique, ce dernier a dû être choisi de façon à éviter toute réactivité avec le silicium et le SiC pouvant conduire à la formation d'un eutectique.

Des analyses d'interface par microscopie électronique à balayage (avec EDS) ont été effectuées afin de comprendre les réactions interfaciales entre le contact, le substrat de SiC et le fil de mesure du courant. Pour finir, des mesures de conductivité en fonction de la température ont été réalisées pour démontrer la faisabilité de la mesure.

Références:

[1] F. W. Zok, « Ceramic-matrix composites enable revolutionary gains in turbine engine efficiency », American Ceramic Society Bulletin, vol. 95, p. 22-28, janv. 2016.

[2] C.Simon, F. Rebillat, G.Camus, «Electrical resistivity monitoring of a SiC/[Si-B-C] composite under oxidizing environments», Acta Materialia, Vol.132, p. 586-597, juin 2017

[3] L. Turpin et al., « Quantitative thermomechanical characterisation of 3D-woven SiC/SiC composites from in-situ tomographic and thermographic imaging », Composite Structures, vol. 307, p. 116626, mars 2023, doi: 10.1016/j.compstruct.2022.116626.

[4] C. E. Smith, « Electrical resistance changes of melt infiltrated sic/sic subject to long-term tensile loading at elevated temperatures », University of Akron, 2016.

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Elaboration de céramiques transparentes de l'UV à l'infrarouge lointain : relation microstructures / propriétés optiques et mécaniques.

Camille PERRIERE [1], **Guillaume DURAND**[1], **Rodolphe MACAIGNE**[1], **Lucile LALLEMANT**[1], **Christophe COUREAU**[1]

[1] *SOLCERA, ZI 1 rue de l'industrie, 27000 Evreux*

Résumé

L'intérêt porté aux céramiques transparentes remonte aux années 1960, avec l'obtention de la première céramique translucide d'alumine, nommée Lucalox [1]. Depuis, un large panel de compositions conduisant à l'obtention de céramiques transparentes a été développé incluant des céramiques de type oxyde (Al_2O_3, Y_2O_3, $MgAl_2O_4$, ALON, $Y_3Al_5O_{12}$, etc) et des céramiques non-oxydes (ZnS, ZnSe, MgF_2, etc). Les céramiques transparentes présentent des propriétés thermiques et mécaniques plus élevées que les verres et polymères transparents. Les procédés d'élaboration des céramiques permettent également la production de pièces de grandes dimensions et de formes complexes. Néanmoins, l'obtention de la transparence des céramiques nécessite une microstructure exempte de toutes sources de diffusion et d'absorption de la lumière (*e.g.* porosité, phases secondaires) ce qui impose la maîtrise de leur procédé de fabrication.

Dans ce contexte, la société Solcera développe et commercialise des céramiques polycristallines transparentes couvrant les domaines de l'UV, du visible et de l'infra-rouge. Parmi elles, les céramiques de spinelles de $MgAl_2O_4$ répondent aux besoins de marché de l'optique (fenêtres, lentilles, prismes, etc) et ouvrent de nouvelles perspectives de protection pour les vitrages aéroportés et terrestres. Elles offrent une transparence du proche UV (300 nm) à l'infrarouge moyen (5 µm) et une résistance mécanique élevée (> 450 MPa) grâce à un contrôle de la taille des grains (< 5 µm).

Les céramiques de ZnS sont utilisées pour la réalisation d'optiques infra-rouge de dispositifs optiques dans le domaine dit des corps froids (bande spectrale 8-12 µm). Ce matériau est traditionnellement élaboré par CVD. Solcera a fait le choix d'élaborer cette céramique grâce au procédé de pressage à chaud qui permet l'obtention d'une microstructure plus fine (< 1 µm).

La société Solcera développe également des céramiques transparentes dites « actives » avec l'élaboration de céramiques de YAG dopées par du néodyme. Le YAG :Nd^{3+} est utilisé comme composant optique dans les systèmes lasers. Dans ce cas, une très grande exigence sur la qualité de transparence est nécessaire car elle conditionne directement les performances lasers.

Afin de répondre à une application visée, la nature du matériau d'une part, et l'ensemble du procédé de fabrication d'autre part, doivent être maîtrisés. Pour cela, Solcera s'appuie sur des développements réalisés à plus petite échelle. Les notions de formes et de finitions sont également abordées afin de rendre fonctionnelles les céramiques.

Figure 1 : Exemple de céramiques polycristallines transparentes produites à Solcera : ZnS; MgF_2; Al_2O_3; $MgAl_2O_4$; $Y_3Al_5O_{12}$.

[1] J. E. Burke, « Lucalox Alumina: The Ceramic That Revolutionized Outdoor Lighting », *MRS Bull.*, vol. 21, n° 6, p. 61-68, juin 1996, doi: 10.1557/S0883769400046133.

☒ **Oral** **p Poster**

Impact de la teneur en verre résiduel sur les propriétés thermomécaniques et le comportement de cristallisation des verres-céramiques polaires STS.

Oussama ZWEIN [1], Maurice GONON [2], Dame FALL [2], Nikolay SMAGIN [2], Marc DUQUENNOY [2], Rıdvan YILDIZ [3], Sandra ABDELOUHAB [4]

[1] Institut Matériaux - Université de Mons, Rue de l'Epargne 56 - 7000 Mons, Belgique
[2] IEMN (CNRS 8520) Université Polytechnique Hauts-de-France, 59313 Valenciennes, France
[3] CERAMATHS - DMP, Université Polytechnique Hauts-de-France, 59600 Maubeuge, France
[4] Belgian Ceramic Research Center, Avenue Gouverneur Cornez 4 - 7000 Mons, Belgium

Résumé

Les matériaux vitrocéramiques sont assimilables à des matériaux composites constitués d'une ou plusieurs phases cristallines dispersées dans une matrice vitreuse. Les propriétés de ces matériaux sont principalement apportées par les espèces cristallines, mais avec une influence des propriétés du verre résiduel. De plus, ces matériaux sont généralement produits par cristallisation contrôlée d'un verre parent lors d'un traitement thermique. Lors de l'étape de refroidissement qui termine le traitement de cristallisation, des contraintes mécaniques internes apparaissent en raison du désaccord des coefficients de dilatation thermique entre les différents composants du matériau. Ces contraintes influencent également les propriétés.

Cette étude concerne des vitrocéramiques polaires qui contiennent des cristaux de Sr-Fresnoite ($Sr_2TiSi_2O_8$). Ces matériaux ont démontré leur potentiel dans les dispositifs fonctionnels à ondes acoustiques de surface (SAW), fonctionnant jusqu'à des températures d'environ 1000 °C [1-2]. L'amélioration de la sensibilité et de la stabilité de ces dispositifs passe par une meilleure compréhension du comportement thermomécanique du substrat en verre-céramique. À cette fin, l'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la quantité de verre résiduel. Les compositions des verres parents utilisées sont $2SrO\text{-}1TiO_2\text{-}2SiO_2\text{-}x(1.3SiO_2\text{-}0.2K_2O\text{-}0.1Al_2O_3)$, où x = 0.5, 0.75, 1 et 1.5, contrôle l'excès d'oxydes par rapport à la composition stœchiométrique de la fresnoite, et par conséquent, la quantité de verre résiduel. La cristallisation de ces verres est étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et diffraction des rayons X (DRX).

La "Technique d'excitation d'impulsion" (IET) est utilisée pour analyser les changements dans les propriétés élastiques des vitrocéramiques pendant les cycles de température. Des analyses dilatométriques, utilisant des méthodes optiques et de contact, sont également réalisées pour établir des corrélations. L'étude révèle que les quatre compositions de vitrocéramique présentent la même température de transition vitreuse Tg, autour de 650 °C, pour le verre résiduel. Cela suggère que la composition du verre résiduel est la même, comme cela était prévu. De plus, l'augmentation de la quantité de verre résiduel conduit à la diminution du module de Young et à l'augmentation de l'amortissement au-dessus de la température de transition vitreuse. Une variation rapide du module de Young E, associée à un pic d'amortissement, est également observée bien en dessous de Tg, entre 300 °C et 400 °C. La température exacte et l'amplitude de ce phénomène dépendent de la quantité de verre résiduel et ont été corrélées au niveau des contraintes internes.

Références

[1] Dupla, F.; Renoirt, M.-S.; Gonon, M.; Smagin, N.; Duquennoy, M.; Martic, G.; Erauw, J.-P. A lead-free non-ferroelectric piezoelectric glass-ceramic for high temperature surface acoustic wave devices. J. Eur. Ceram. Soc. 2020, 40, 3759–3765.
[2] Renoirt, M.-S. Control of Crystallization and Properties of Strontium-Fresnoite Based Piezoelectric Glass-ceramics and Potential Application as Surface Acoustic Waves Devices. Ph.D. Thesis, University of Mons, Mons, Belgium, 24 June 2020.

☑ **Oral** ☐ **Poster**

Suivi *in operando* des mécanismes de prise du plâtre en phase liquide dans un microscope électronique à balayage

Alexandre Fantou[1], Anna Wozniak[1], Annie Malchère[1], Sylvain Meille[1], Karine Masenelli-Varlot[1], Solène Tadier[1]

[1] *INSA Lyon, Universite Claude Bernard Lyon 1, CNRS, MATEIS UMR5510, 7 av. Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, France*

Résumé

Les liants hydrauliques forment une famille de matériaux qui sont utilisés dans divers domaines (construction, biomédical, . . .). Le phénomène de prise qui les caractérise est un processus continu initié par le mélange d'une ou plusieurs poudres fines avec une solution aqueuse. Par exemple, le plâtre, ou gypse ($CaSO_4.2H_2O$), est préparé en mélangeant une poudre de sulfate de calcium hémihydraté ($CaSO_4.0.5H_2O$, noté HH) avec de l'eau. La dissolution de la poudre d'HH entraîne la formation d'une pâte visqueuse, dont les propriétés évoluent avec le temps au-fur-et-à-mesure de la précipitation de cristaux de gypse, plus stable. Ces cristaux finissent par former un réseau qui permet *in fine* d'obtenir une céramique monolithique poreuse. Malgré toutes les études sur le sujet, les mécanismes de prise exacts ne sont pas encore bien compris.

L'objectif est d'étudier *in operando* la prise d'un plâtre β, via l'angle microstructural : l'évolution temporelle des cristaux est observée en phase liquide dans un microscope électronique à balayage. Ceci a pu être réalisé grâce à l'utilisation de cellules QuantomiX [1], étanches à l'eau et à l'air, dans lesquelles la pâte de plâtre peut être introduite pour évoluer dans des conditions proches de celles en application (rapport massique liquide/solide de 0,6). Le traitement des images réalisées à intervalle de temps réguliers permet de distinguer les particules de HH (contours rouges sur la Figure 1) qui se dissolvent au cours du temps, des cristaux de gypse (en bleu sur la Figure 1). Il est alors possible de calculer l'évolution de la fraction surfacique de gypse et d'en déduire un avancement réactionnel. Une indexation des plans cristallins, basée sur la géométrie des cristaux et la littérature, permettra ensuite de discuter de leurs vitesses de croissance. L'influence de différents paramètres expérimentaux (ajout d'un retardant dans la formulation, dommages potentiels causés par l'irradiation du faisceau électronique, impact de la membrane de la cellule…) sera également abordée.

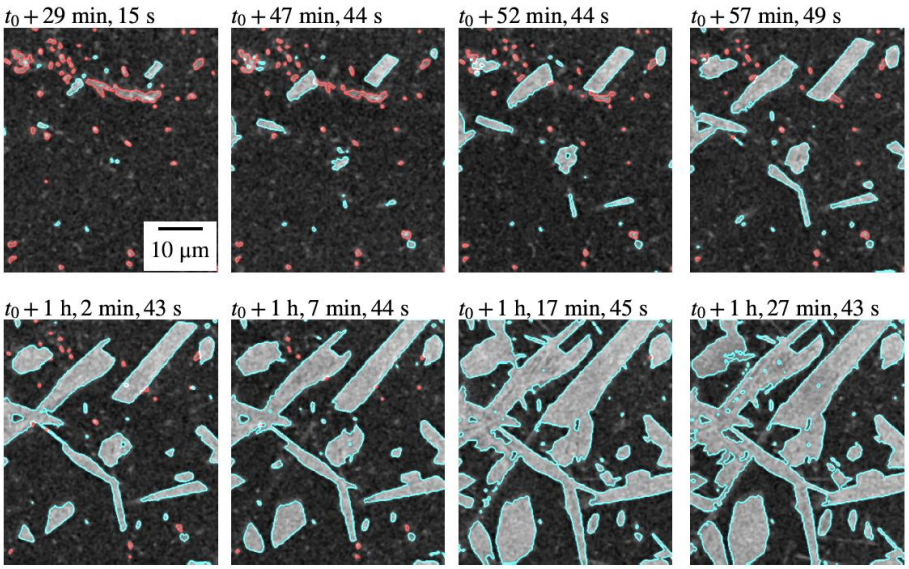


Figure 1 : *Evolution des particules d'hémihydrate (en rouge) et de gypse (en bleu) pendant la réaction de prise du plâtre. Reproduit de : doi:10.6084/m9.figshare.23723673.*

© 2023 A. Fantou, CC BY 4.0 license https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

Références

[1] E. Gallucci et al, Advances in Applied Ceramics 2013, 106, 319-326.

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Étude et développement de matériaux à haute permittivité diélectrique dédiés aux applications RFID

Tom RAUTUREAU[1,2], Pierre-Marie GEFFROY[1], Fabrice ROSSIGNOL[1], Arnaud CARLE[2], Pascal MARCHET[1]

[1]CNRS, Université de Limoges, Institut de Recherches sur les Céramiques (IRCER), UMR 7315, Centre Européen de la Céramique, Limoges, France

[2]AXEM Technology, 11 13 rue Auguste Perret, 94042 CRETEIL CEDEX France

Résumé

La conception et la réalisation de tags RFID miniatures reste à ce jour un sujet d'innovation et le moteur de nombreux travaux de R&D, autant au niveau industriel qu'au niveau académique. Ces développements se concentrent principalement sur la miniaturisation de l'antenne, qui est la partie la plus encombrante d'un tag RFID. Ces structures peuvent être obtenues en modifiant la géométrie de l'antenne ou en utilisant des matériaux avec des propriétés diélectriques bien spécifique. En effet, l'utilisation de matériaux avec des permittivités diélectriques (Ɛr) élevées et de faibles tangentes de pertes (tan(δ)) va permettre d'obtenir une antenne de dimensions physiques réduites, tout en ayant des performances adaptées à l'application visée. L'utilisation de matériaux à haute permittivité diélectrique, comme les matériaux à base de titanate de baryum ($BaTiO_3$), ont permis de réduire considérablement les dimensions des antennes de plus de 75 % par rapport aux antennes classiques utilisées pour les tags RFID.

L'objectif de ces travaux est de sélectionner et développer des matériaux céramiques à haute permittivité diélectrique. L'existence d'une forte permittivité diélectrique est intrinsèquement liée au caractère polaire des composés céramiques. En contrepartie, il existe une forte dépendance de la permittivité en fonction de la température. C'est donc l'enjeu majeur de ce projet, puisque la miniaturisation de l'antenne rend le tag RFID plus sensible aux variations de température. C'est pourquoi, les propriétés diélectriques du matériau céramique doivent également être stables thermiquement entre -60°C et 100°C dans un domaine d'utilisation micro-ondes (GHz). Enfin, dans le but d'optimiser le gain énergétique du tag RFID, les matériaux sélectionnés doivent également avoir de faibles pertes diélectriques.

Dans un premier temps, une étude bibliographique cible les matériaux avec des valeurs de permittivité diélectrique élevées (Ɛr > 200), des faibles valeurs de pertes diélectriques (tan (δ) ≈ 5.10^{-3}) ainsi qu'une évolution thermique la plus stable possible. Les compositions les plus pertinentes sont synthétisées par voie solide classique à partir des précurseurs adéquats. Les poudres ainsi obtenues sont frittées, puis les propriétés diélectriques des céramiques sont mesurées, ainsi que leur évolution en température. Les compositions apparaissant comme les plus prometteuses sont caractérisées dans le domaine hyperfréquence pour confirmer la pertinence des matériaux retenus. La synthèse et le frittage de certaines compositions sont ensuite optimisées afin d'améliorer la microstructure du matériau, dans le but d'exploiter au maximum le potentiel des compositions et d'assurer une reproductibilité de leurs propriétés.

Mots-clés : Céramiques, formulation, propriétés diélectriques, microstructure, RFID

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Oxydation passive du SiC de 1200 à 1500 °C : Influence des caractéristiques des matières premières

Vinciane REYNAUD [1,2], Audrey TIXIER [2], Sandra ORY[2], Clément HACHEM[2], Bruno TOUZO[1], Jacques POIRIER[2], Emmanuel de BILBAO[2]

[1] Calderys, Route de Troyes, 51120 Sézanne
[2] CNRS, CEMHTI UPR 3079, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2

Résumé

Le carbure de silicium joue un rôle essentiel dans la composition de céramiques destinées aux hautes températures. Dans certaines applications industrielles où le SiC est exposé à des températures et des pressions partielles en oxygène élevées, celui-ci subit une oxydation passive [1]*, conduisant à une consommation du SiC et à la formation d'une couche protectrice de silice SiO_2. L'oxydation passive du SiC a fait l'objet de nombreux travaux recensés dans la littérature* [2,3]*, visant à étudier les cinétiques d'oxydation des SiC, l'influence de la granulométrie ou de paramètres environnementaux. Cependant, une minorité d'entre eux traite de SiC polyphasés contenant des impuretés.*

Afin d'acquérir une meilleure compréhension du comportement en température de poudres de SiC multiphasées à la lumière de leurs caractéristiques, une étude comparative de plusieurs sources commerciales de carbure de silicium a ainsi été réalisée dans la plage de températures 1200 à 1500 °C. La cinétique d'oxydation des poudres de SiC (min 89 %m de SiC) a été étudiée par analyses thermogravimétriques sous air, complétées par des analyses DRX et des observations MEB.

L'oxydation des poudres de SiC étudiées suit un comportement linéaire-parabolique, caractéristique d'une réaction de surface, puis contrôlée par la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche de silice formée. Les caractérisations des matières premières ont mis en évidence une oxydation plus importante du SiC présentant une granulométrie plus faible ou une quantité plus élevée d'impuretés d'oxyde de fer.
Les traitements thermiques effectués sur du SiC dopé par l'ajout de différentes proportions de fer ou de ses oxydes FeO et Fe_2O_3, ont montré l'effet catalytique de ces impuretés sur la vitesse d'oxydation du SiC (comme l'illustre la figure ci-dessous), en agissant comme transporteur d'oxygène.

Ces résultats seront ainsi utiles à la sélection de matières premières adaptées à l'application et à l'objectif recherché, entre favoriser ou limiter l'oxydation du SiC.

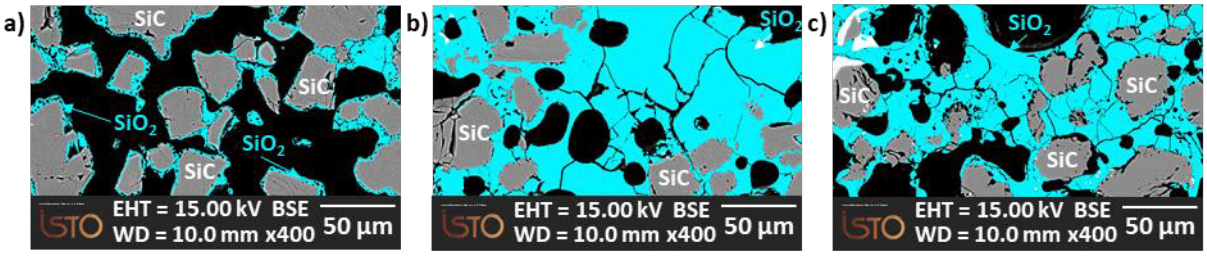


Figure : Micrographies MEB-BSE d'un SiC très pur oxydé à 1500 °C pendant 5 h a) sans ajout, b) avec 2 %m et c) 10 %m d'oxyde de fer (III) Fe_2O_3

Références

[1] P.J. JORGENSEN, M.E. WADSWORTH, I.B. CUTLER, Oxidation of Silicon Carbide, Journal of the American Ceramic Society 42 (1959) 613–616.

[2] N. BISCAY, L. HENRY, T. ADSCHIRI, M. YOSHIMURA, C. AYMONIER, Behavior of Silicon Carbide materials under dry to hydrothermal conditions, Nanomaterials 11 (2021) 1351.

[3] J. ROY, S. CHANDRA, S. DAS, S. MAITRA, Oxidation behaviour of Silicon Carbide - A review, Advances Materials Science 38 (2014) 29–39.

SESSION COMPOSITES

☒ **Oral** ☒ **Poster**

Elaboration de Composites à Matrice Céramique à fibres courtes

Ulysse LEGALLOIS [1], Patrick HOURQUEBIE[1], Sophie BEAUDET-SAVIGNAT[1], Damien Brandt[1] et Jean-François GERARD[2]

[1] CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France.
[2] Laboratoire d'Ingénierie de Matériaux Polymère (IMP) à l'INSA Lyon, 17 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne.

Résumé

Les Composites à Matrice Céramique (CMC) possèdent de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne tenue en température (> 1000 °C) même sous atmosphère oxydante. Ils sont constitués d'une matrice céramique (carbure ou oxyde) et d'un renfort fibreux en carbone ou céramique. Cette classe de matériaux possède de très bonnes propriétés mécaniques spécifiques par rapport à des monolithes céramiques ou des alliages.

Les CMC à fibres continues se présentent comme de bons candidats pour des applications structurales en ambiances sévères notamment en température, et en particulier dans le domaine aéronautique et aérospatial. Cependant, leur mise en œuvre complexe et onéreuse représente souvent un obstacle pour une utilisation large de ces matériaux. En effet, l'accès à des géométries complexes avec ce type de matériau est limité : le tissage et l'imprégnation par la matrice de préformes 2D, 2,5D ou 3D est un savoir-faire difficile à acquérir.

Dans l'intérêt de réduire les coûts et la complexité de production de ce type de matériau, l'introduction de fibres courtes au sein du monolithe céramique pourrait permettre d'augmenter la ténacité du matériau sans passer par l'étape de tissage de fibres. La méthode de mise en œuvre serait simplifiée, mixant des procédés de plasturgie des polymères et de traitements thermiques des céramiques.

Pour les CMC oxyde/oxyde, le concept de tolérance à l'endommagement repose à la fois sur la porosité matricielle qui permet de dissiper l'énergie de fissure mais aussi sur l'interface faible entre la matrice et la fibre. En effet, cela permet une déviation des fissures le long des fibres permettant ainsi d'éviter la rupture catastrophique du matériau céramique. La méthode d'élaboration de ce type de matériau joue un rôle majeur sur les propriétés thermomécaniques, que ce soit au niveau de la maîtrise de la porosité, de la longueur des fibres et/ou de leur orientation et du taux de chacun des constituants.

Des travaux ont été menés pour mettre en œuvre des composites oxyde/oxyde à base de fibres courtes d'alumine et d'une poudre d'alumine de haute pureté. L'objectif est de maintenir une longueur de fibres de l'ordre du millimètre pour obtenir une amélioration significative du matériau. La méthode de mise en œuvre et les premier résultats obtenus seront présentés.

Références

[1] F. W. Zok, « Developments in oxide fiber composites », Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, no 11, p. 3309-3324, 2006.

[2] C. B. Ramdane et al., « Microstructure and mechanical behaviour of a NextelTM610/alumina weak matrix composite subjected to tensile and compressive loadings », Journal of the European Ceramic Society, vol. 37, no 8, p. 2919-2932, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042.

[3] A. Scola, N. Eberling-Fux, S. Turenne, et E. Ruiz, « New liquid processing of oxide/oxide 3D wowen ceramic matrix composites », Journal of the American Ceramic Society, vol. 102, no 6, p. 3256-3268, 2019.

[4] M. Schmücker et P. Mechnich, « Improving the microstructural stability of NextelTM 610 alumina fibers embedded in a porous alumina matrix », Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, no 7, p. 1888-1890, 2010.

[5] J. Winkelbauer, G. Puchas, S. Schafföner, et W. Krenkel, « Short fiber-reinforced oxide fiber composites », International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 19, no 2, p. 1136-1147, 2022, doi: https://doi.org/10.1111/ijac.13931.

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Analyse Structurale des Céramiques Composites SiC/Sialon dans les Bougies d'Allumage des Moteurs Aéronautiques : Impact des Phénomènes de Frittage sur les Propriétés Électriques et Mécaniques

Chaymae ELGHAZOUALI [1,2], Nicolas PRADEILLES [1], Alexandre MAITRE [1], Vincent RAT [1], Frederic TRENIT [2]

[1] *Université de Limoges, CNRS, Institut de recherche sur les céramiques IRCER, UMR 7315, 87000, Limoges, France*
[2] *Société AEVA, 8 Chemin de l'Étang, 16730 Fléac, France*

Résumé

Les bougies d'allumage jouent un rôle crucial dans le fonctionnement des moteurs aéronautiques. Elles intègrent des composites céramiques, conçus pour générer une étincelle électrique à leur surface permettant de réduire ainsi la tension de claquage. Cette étincelle permet d'enflammer le mélange air-carburant présent dans la chambre de combustion du moteur, amorçant ainsi le processus de combustion. Le présent travail se concentre plus précisément sur l'étude des composites céramiques de type SiC/SiAlON qui contribuent aux bougies d'allumage (Figure 1). Le mode de fonctionnement de la bougie peut être de la manière suivante : i) l'application d'une haute tension entre les électrodes engendre un courant intense traversant la céramique composite ; ii) à partir d'une tension critique V, le courant traverse brusquement le matériau et génère une étincelle, représentant le claquage électrique de l'air à proximité de la surface du composite, similaire à une décharge plasma de surface [1].

Toutefois, la maîtrise des propriétés électriques de ces composites présente des verrous scientifiques en raison des variations de tensions de claquage entre les pièces, résultant d'une compréhension limitée des phénomènes de frittage lors de l'élaboration des céramiques composites [2].

Le présent travail vise à analyser ces matériaux complexes, en établissant des liens entre leurs caractéristiques microstructurales et leurs propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques. Plus précisément, nous nous concentrons sur une phase vitreuse de type SiAlON dont la composition chimique est principalement celle d'un verre oxynitrure. Dans le but de mieux comprendre le rôle de cette phase sur les performances du composite, différentes méthodes de frittage, telles que le SPS et le frittage naturel, ont été employées pour élaborer cette phase SiAlON avec un bon contrôle de sa composition chimique. Plus particulièrement, les conditions de frittage SPS ont été ajustées afin de faire varier l'état structural, la stœchiométrie de cette phase liante. De manière complémentaires, le rôle de la phase matricielle (ici SiC) ainsi que de la porosité sur les propriétés thermo-physiques des céramiques composites a été examiné et discuté.

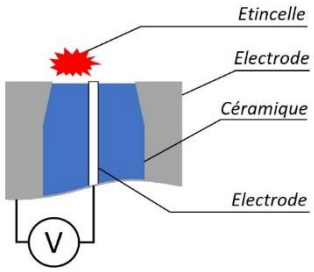


Figure 1 : schéma de représentation du fonctionnement d'une bougie d'allumage

Références

[1] A. Jankowiak and P. Blanchart, Electrical behaviour of ceramic composite materials for aero-engine igniters, Aerospace Science and Technology, 10 (2006) 207-216.

[2] A. Jankowiak, Propriétés électriques de surface de matériaux céramiques composites. Application dans les systèmes d'allumage de moteurs aéronautiques. Thèse d'Université, 2005, Limoges

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Comportement thermomécanique d'un composite à matrice céramique en relation avec le traitement thermique de ses constituants

Léonore GINER [1,2], Pascal REYNAUD [1], Aurélien DOITRAND [1], Nathalie GODIN [1], Gilbert FANTOZZI [1], Sylvain COUSINET [2]

[1] Univ Lyon, INSA Lyon, UCB Lyon1, CNRS, MATEIS, UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France
[2] MBDA, Le Plessis Robinson, France

Résumé

Les composites à matrice céramique (CMC) sont considérés comme des matériaux prometteurs pour alléger les aérostructures tout en résistant à des températures élevées. Dans ce travail, des composites à matrice céramique dérivée de polymères renforcés de fibres de carbone sont étudiés. Les composites ont été fabriqués par un procédé d'infiltration et de pyrolyse des polymères précurseurs de céramique (PIP). Les différentes étapes du procédé PIP sont examinées afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques et de trouver le procédé optimal de pyrolyse avec le nombre minimum de cycles (réduction des coûts). L'impact du nombre de cycles de pyrolyse, de la température de pyrolyse, de l'état final du composite (pyrolysé ou réinfiltré avec de la résine) et du traitement thermique des fibres de carbone sur le comportement mécanique et sur la microstructure est étudié. Le comportement thermomécanique de ces composites est étudié en traction à température ambiante et à hautes températures, avec des observations microstructurales avant et après essais (microscopie électronique à balayage et microtomographie à rayons X). De plus, des essais de traction in-situ sous tomographe sont réalisés afin d'observer les mécanismes d'endommagement jusqu'à la rupture du composite. L'émission acoustique (EA) est également utilisée sur ces différents essais pour contribuer à une meilleure compréhension de ces mécanismes. La matrice est étudiée à l'aide d'une analyse thermique de la résine (ATG, DIL) ainsi que par diffraction des rayons X (DRX). Les effets de l'atmosphère (air, vide, argon) sur le comportement mécanique et les mécanismes d'endommagement du composite à haute température sont également analysés.

Les résultats montrent qu'en modifiant les paramètres de pyrolyse, l'évolution de la matrice est différente en fonction de la température. La transformation du polymère précurseur en céramique joue un rôle clé dans le comportement mécanique macroscopique du composite. Jouer sur les conditions de pyrolyse impacte fortement les propriétés de l'interface fibre/matrice et donc le comportement mécanique du composite jusqu'à la rupture. Des températures de pyrolyse plus élevées semblent affaiblir le composite et une rupture plus fragile de celui-ci est obtenue. Cependant, dans les composites pyrolysés à une température plus basse, une absorption d'humidité est rapidement observée.

De plus, le traitement thermique des fibres de carbone avant la fabrication du composite influence également les propriétés mécaniques. Les composites avec des fibres traitées thermiquement montrent une résistance à la traction plus élevée que les composites avec des fibres non traitées et un mode de rupture moins fragile. L'augmentation des propriétés est observée à température ambiante comme à haute température. Cette amélioration s'explique principalement par une diminution de l'activité de surface des fibres (ratio O/C plus faible), rendant la liaison fibre/matrice plus faible et permettant ainsi d'optimiser le comportement mécanique du composite.

Références

[1] Xingui Z, Yu Y, Changrui Z, Boyun H, Xueye L. Effect of carbon fiber pre-heat-treatment on the microstructure and properties of Cf/SiC composites. Materials Science and Engineering: A. 2006 Oct 15;433(1):104–7.

[2] Wang S, Chen ZH, Ma WJ, Ma QS. Influence of heat treatment on physical–chemical properties of PAN-based carbon fiber. Ceramics International. 2006 Jan 1;32(3):291–5.

x Oral **p Poster**

Cocher la case souhaitée.

ELABORATION DE COMPOSITES BIOCERAMIQUES PHOSPHATE TRICALCIQUE/HYDROXYAPATITE DOPEE AU CUIVRE

Emma MARTIN[1]*, Emeline RENAUDIE[1], Eric CHAMPION[1], Patricia PASCAUD-MATHIEU[1]

[1] 1 Univ. Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, 12 rue Atlantis, F-87000 Limoges, France

**emma.martin@unilim.fr*

Il convient de souligner le Prénom et le NOM de l'auteur qui assurera la présentation.

Résumé

Les substituts osseux à base de céramique de phosphate de calcium (CaPs), utilisés en médecine régénérative tissulaire, sont en constante évolution. Ces matériaux de choix, connus pour leurs propriétés bioactives, ostéoconductrices (hydroxyapatite : HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) et même résorbables (phosphate tricalcique : TCP, $Ca_3(PO_4)_2$), ne répondent pas individuellement à tous les critères requis [1]. Cependant, le dopage avec des ions d'intérêt (Cu^+, Si^{4+}, etc.) peut être utilisé pour moduler la dégradation du matériau, ajuster l'ostéoinduction et s'est révélé bénéfique pour l'angiogenèse et l'ostéogenèse.

L'objectif de cette étude est de combiner une HA dopée au cuivre (CuHA), à faible solubilité et favorisant l'angiogenèse, à une matrice résorbable de TCP afin d'ajuster et de contrôler le taux de dissolution du composé biphasique produit tout en stimulant l'angiogénèse de façon prolongée. Cependant, le TCP et l' HA dopée ont des comportements au frittage différents. Si l'HA dopée avec des ions cuivre a une température de frittage (1100°C) proche de celle de la phase β du TCP (βTCP) [2][3], une attention particulière doit être accordée à ce traitement thermique afin de comprendre son impact sur la frittabilité et la composition du composé biphasique formé.

La HA non dopée et le βTCP ont été synthétisés par méthode de coprécipitation aqueuse. Ces poudres ont été calcinées et broyées pour obtenir une granulométrie initiale suffisament fine et similaire. Des pastilles de βTCP- CuHA dans les proportions De 10 à 50% massique de CuHA dopée à 0,5 mole de cuivre (obtenue par ajout de CuO à la poudre d'HA et frittage réaction) ont été préparées. Le comportement thermique a été analysé par dilatométrie et thermogravimétrie. Les céramiques ont été frittées entre 800 et 1150°C, puis caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et méthode d'Archimède pour identifier l'influence de la variation de composition et température de frittage sur la microstructure du composite.

Il a été observé que l'ajout de poudre d'hydroxyapatite cuivrée n'affectait pas la densification des matériaux biphasique. En analyse dilatométrique, le retrait du βTCP commence à 900°C et est limité par la transformation de phase βTCP à αTCP à 1150°C, qui provoque une expansion du matériau. Avec l'ajout de CuHA, la transformation de phase est décalée de 20°C vers les hautes températures. Des pastilles denses ont été produites après un cycle thermique à une température de palier de 1100°C maintenu durant 1h.

Une étude de l'effet de la température de frittage sur la structure cristalline des phases pour préciser notamment la localisation du cuivre est actuellement menée sur les composés biphasiques. Les résultats seront également présentés.

¶

Références

[1] M. Bohner, B. L. G. Santoni, et N. Döbelin, « β-tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties », Acta Biomater., vol. 113, p. 23-41, 2020

[2] T. Bazin et al., « Sintering and biocompatibility of copper-doped hydroxyapatite bioceramics », Ceram. Int., vol. 47, no 10, Part A, p. 13644-13654, 2021

[3] E. Champion, « Sintering of calcium phosphate bioceramics », Acta Biomater., vol. 9, no 4, p. 5855-5875, 2013

☒ **Oral** ☐ **Poster**

ROLE DE L'INCORPORATION DE NANOFEUILLETS DE NITRURE DE BORE SUR LA RESISTANCE A LA FISSURATION DES COMPOSITES A BASE DE ZIRCONE YTTRIEE

Carmen MUÑOZ-FERREIRO [1,2,3], Helen REVERON [2], Ana MORALES-RODRÍGUEZ [3], Ángela GALLARDO-LÓPEZ [3], Jérôme CHEVALIER [2], Rosalía POYATO [1]

[1] *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMS, CSIC-Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, Espagne*
[2] *CNRS, INSA Lyon, Universite Claude Bernard Lyon 1, UMR5510, MATEIS, 69621 Villeurbanne, France*
[3] *Dpto. de Física de la Materia Condensada, ICMS, CSIC-Universidad de Sevilla, 41080 Sevilla, Espagne.*

Résumé

Ces dernières années, les céramiques composites incorporant des nanomatériaux bidimensionnels (*2D*) de type « graphène » [1] ont suscité un intérêt considérable au sein de la communauté scientifique, car elles offrent les propriétés multifonctionnelles requises par un large éventail d'applications environnementales, médicales, aérospatiales et du domaine de l'énergie.

Parmi les charges *2D* inorganiques, le nitrure de bore hexagonal (*2D-hBN*) apparaît comme un matériau de choix pour le développement de ces composites. En effet, il possède des propriétés mécaniques comparables à celles du graphène, tout en présentant certains avantages, tels que la stabilité à des températures plus élevées (800-1000 ºC) et une couleur blanche. L'incorporation de ce nanomatériau dans les céramiques avancées pourrait donc améliorer leurs performances mécaniques. Néanmoins, les composites céramiques avec *2D-hBN* comme charge ont été que très peu étudiées [2].

Dans ce travail, le rôle de l'incorporation de nanofeuillets de nitrure de bore (*BNNS*) sur les caractéristiques microstructurales et mécaniques des céramiques à base de zircone stabilisée avec 3 mol. % d'yttrine (*3Y-TZP*) est discuté. À cette fin, les effets de (i) la teneur en *BNNS* (1 / 2,5 / 4 vol.%), (ii) des procédés d'élaboration/dispersion des poudres et (iii) des conditions de frittage ont été étudiés.

Les *BNNS* ont été exfoliés par deux approches mécaniques différentes et respectueuses de l'environnement : le broyage planétaire à billes assisté par des hydroxydes et l'exfoliation par cisaillement dans un mixeur de cuisine. Les *BNNS* ont été dispersés dans une poudre commerciale de *3Y-TZP* par des méthodes d'agitation magnétique, ultrasonique et/ou par broyage planétaire. Les poudres composites ont été frittées par SPS (*Spark Plasma Sintering*) à 1250°C, pendant 5 minutes, à une pression de 75 MPa.

Les caractéristiques microstructurales des céramiques et composites ont été évaluées par microscopie électronique à balayage et à transmission, par diffraction des rayons X et par spectroscopie X à dispersion d'énergie. La ténacité et le comportement de courbe R de la matrice seule (*3Y-TZP*) et des composites (*3Y-TZP*/*BNNS*) ont été étudiés à l'aide d'éprouvettes entaillées, démontrant une augmentation de la résistance à la croissance stable des fissures avec l'ajout de BNNS.

Cette recherche a été soutenue par les projets PGC2018-101377-B-100 et PID2022-140191NB-I00 financés par le « Ministerio de Ciencia e Innovación » du gouvernement espagnol, par le FEDER (Fonds européen de développement régional) "Une façon de faire l'Europe" et par le projet P20_01024 (Junta de Andalucía/FEDER, UE 2014-2020). C. Muñoz-Ferreiro remercie le soutien financier du VI PPIT-US (contrat USE-18740-) et du JECS Trust (bourse de mobilité n° 2019203).

Références

[1] Miranzo, P., Belmonte, M., Osendi, M.I., 2017. From bulk to cellular structures: a review on ceramic/graphene filler composites. J. Eur. Ceram. Soc. 37, 3649–3672.
[2] Wang Q., Bowen C.R., Lewis R., Chen J., Lei W., Zhang H., Li M-Y., Jiang S., 2019. Hexagonal boron nitride nanosheets doped pyroelectric ceramic composite for high-performance thermal energy harvesting. Nano Energy, 60, 144-152.

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Cocher la case souhaitée.

TITRE : Elaboration d'un composite oxyde/oxyde matrice en aluminosilicate de baryum et fibres 2D/2.5D alumine

Arnaud SAINTONGE[a], James BRAUN[b], Alexandre ALLEMAND[a, c], Thierry PIQUERO[b], Sophie BEAUDET-SAVIGNAT[b], Yann LEPETITCORPS[a]

[a] CNRS, LCTS, UMR 5801, F-33600 Pessac, France
[b] CEA, DAM, LE RIPAULT, F-37269 Monts, France
[c] CEA, DAM, CESTA, F-33116 Le Barp, France

Résumé :
Les céramiques sont désormais présentes dans de nombreuses applications avancées grâce à leurs propriétés à haute température. Leur faible résistance pourrait être améliorée en développant des matériaux composites à matrice céramique renforcée de fibres. Ainsi, ces matériaux composites combineront la légèreté et la résistance mécanique induites par les fibres, avec le caractère réfractaire d'une matrice céramique. Le domaine d'application de ces composites à matrice céramique est de plus en plus vaste et correspond aux exigences des industries aéronautique et spatiale. C'est pourquoi l'étude de ces composites thermostructuraux, et en particulier des composites à matrice céramique (CMC), est cruciale. Actuellement, les composites SiO_2 / SiO_2 et Al_2O_3 / Al_2O_3 sont déjà couramment utilisés. Le baryum aluminosilicate ou BAS ($BaAl_2Si_2O_8$) a récemment suscité un intérêt en tant que matrice car ses propriétés peuvent largement rivaliser avec les composites déjà utilisés [1,2]. La phase hexagonale du BAS (microstructure illustrée en Fig. 1), thermodynamiquement stable entre 1590°C et son point de fusion (1750°C), présente un coefficient de dilatation thermique comparable à celui des fibres alumine (8.10^{-6} $C°^{-1}$). Malheureusement, ces dernières perdent leurs propriétés mécaniques à de telles températures. Par conséquent, le défi de ce travail est d'élaborer un composite à matrice en aluminosilicate de baryum et fibres alumine avec une température de frittage modérée (1300°C).

Pour relever ce défi, les recherches se sont concentrées sur la synthèse de ce composite avec une architecture complexe du renforcement fibreux (2D/2.5D) et sur l'évaluation de ses propriétés. L'étude se concentrera donc sur deux développements :

Premièrement, un processus d'imprégnation dans le but de produire un composite à matrice céramique.
Deuxièmement, une méthode de frittage sans pression conduisant à la cohésion du composite sans déstabiliser la phase hexagonale de la matrice et sans endommager le renfort fibreux. L'identification et l'utilisation d'additifs de frittage se révèlent favorables à ces derniers points.

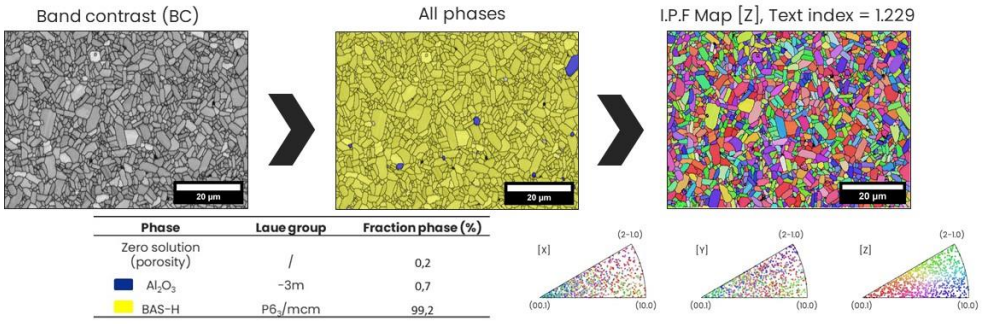


Fig 1. EBSD analysis on BAS-H sintered at 1600°C_10h.

Références
[1] Narottam P. Bansal, Handbook of Ceramic Composites, 2005.
[2] A. Nag, R.R. Rao, P.K. Panda, High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review, Ceram Int (2021). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.203.

SESSION PROCEDES – FRITTAGE 2

x Oral **p Poster**

Frittage de Céramiques Moléculaires et d'Oxydes par Cool-SPS

Michaël Josse, Subhransu Bhoi, Flora Molinari, Lauriane Faure, Liza El Khoury, Christophe Payen, Mario Maglione, Matthew Suchomel, Mathieu Marchivie

ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS, 33600 Pessac, France

Résumé

Le frittage basse température ouvre de nombreuses possibilités : matériaux et procédés durables, nouvelles combinaisons de matériaux, voire élaboration de matériaux inédits.

Les travaux pionniers du groupe d'Heli Jantunen [1] ont montré la possibilité de mobiliser des mécanismes de dissolution-reprécipitation à température ambiante, possibilité ultérieurement étendue par des conditions incluant ou excluant l'accès à l'équilibre thermodynamique, et des gammes plus étendues de température et de pression.

D'autres mécanismes peuvent contribuer au transport de matière nécessaire au frittage selon la nature du matériau à fritter, la stratégie et les paramètres expérimentaux du frittage, engendrant une grande diversité d'approches [2] du frittage basse température.

Parmi ces approches, le Cool-SPS mobilise la réactivité chimique, la pression et la puissance électrique et a récemment démontré une grande versatilité [3], ainsi qu'une gamme de conditions expérimentales complémentaire de celles associées aux méthodes de frittage reposant sur des mécanismes thermiquement activés, ou assistées par solvant (Figure 1).

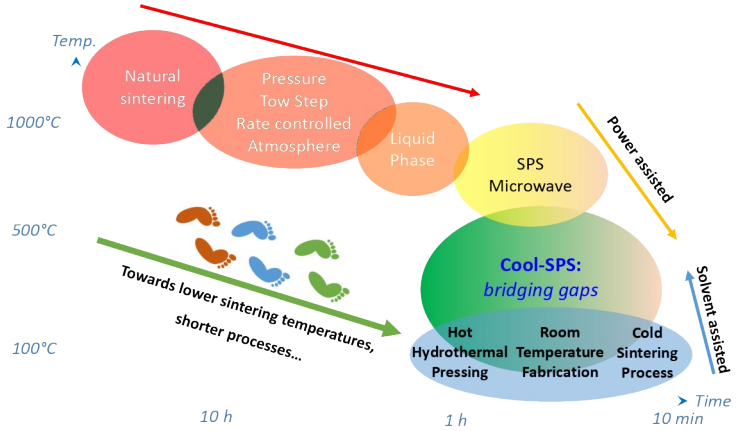


Figure 1 : Complémentarité des techniques de frittage

Cette communication présentera les céramiques récemment obtenues par Cool-SPS dans leur diversités chimique et fonctionnelle. La grande diversité des matériaux pouvant être mis en forme par Cool-SPS questionne les mécanismes qui contribuent à son efficacité, et met en avant des spécificités à l'origine de sa versatilité.

Références

[1] H. Kähäri et al., H., J. Am. Ceram. Soc., 97(11) (2014) 3378
[2] M. Biesuz,et al, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 24 (2020) 100868.
[3] L. El Khoury et al, Materials Advances, 10.1039/d3ma00688c
C. Payen et al, Ceramics international, 10.1016/j.ceramint.2023.12.188
S.S. Bhoi et al, Ceramics international, 10.1016/j.ceramint.2023.11.080
L. Faure et al, Ceramics international, 10.1016/j.ceramint.2023.06.088
S. S. Bhoi et al, J. Eur. Ceram. Soc., 2022, 42, 1493
T. Hérisson de Beauvoir et al, Dalton Transactions, 49(23) (2020) 7820
T. Hérisson de Beauvoir et al, Solid State Sciences, 102 (2020) 106171
T. Hérisson de Beauvoir et al, Ceramics International, 2019, 45(7B), 9674
T. Hérisson de Beauvoir et al, J. Eur. Ceram. Soc., 2018, 38(11),3867
T. Hérisson de Beauvoir et al, J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 2229

X Oral	p Poster

DENSIFICATION PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES DE BIOCERAMIQUES ZTA – INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES MATERIAUX

Nouhaila KHALILE[1], Clémence PETIT[1], Christophe MEUNIER[1], François VALDIVIESO[1]

[1] *Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, F-42023 Saint-Etienne, France*

Résumé

Les procédés de frittage rapide sont particulièrement adaptés à la production de biocéramiques, pour lesquelles une production de pièces avec des géométries adaptées aux patients est souhaitée. Parmi les procédés de frittage rapide, le frittage par micro-ondes (MO) est basé sur l'interaction entre le matériau et l'onde électromagnétique. L'interaction MO/matériau dépend fortement des propriétés du matériau. Le matériau Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) est l'une des céramiques les plus utilisées dans le domaine médical car elle combine des bonnes propriétés mécaniques (ténacité, résistance à la rupture, dureté élevées) et une résistance élevée au vieillissement. L'alumine est un matériau diélectrique à faible perte et s'échauffe difficilement sous MO, surtout à température ambiante. La zircone a des propriétés diélectriques dépendantes de la température. En particulier, la zircone stabilisée avec 3 mol% Y_2O_3 s'échauffe fortement sous MO à partir d'une température critique. Le chauffage par MO d'une biocéramique ZTA peut donc être adapté en faisant varier la composition du matériau. La fraction volumique de zircone et le type de zircone utilisé (dopants et phases stabilisées) peuvent avoir une influence. Les dopants utilisés pour stabiliser les phases quadratiques ou cubiques de la zircone sont basés sur différents mécanismes de stabilisation (influence sur les défauts ponctuels).

L'objectif de ce travail est d'étudier la densification par MO de biocéramiques ZTA avec différentes compositions (différentes fractions volumiques de zircone et différentes poudres de zircone dopée). Plusieurs échantillons de ZTA ont été préparés à partir de différentes poudres de zircone : non stabilisée et stabilisée avec 3 mol% Y_2O_3, 8 mol% Y_2O_3 et 10 mol% CeO_2. Des pastilles ont été mises en forme par pressage et frittées dans une cavité MO multimodes instrumentée. Pendant le cycle thermique, les échantillons ont été placés dans une boîte isolante, avec ou sans suscepteur en carbure de silicium. L'évolution des puissances MO incidentes et absorbées a été enregistrée pendant les cycles thermiques. Les courbes de densification ont été tracées grâce à la dilatométrie optique. Tous les échantillons frittés sont denses et présentent des microstructures fines. Les caractéristiques des échantillons frittés varient peu pour les différentes compositions considérées. Par contre, des différences sont constatées entre les courbes de densification. Ces dernières subissent un déplacement vers les plus hautes températures en l'absence de SiC (en comparaison avec les courbes des échantillons frittés en présence de SiC), surtout aux stades initiaux et intermédiaires du frittage. Ces décalages dépendent de la composition du matériau. En l'absence de SiC, le chauffage par MO est plus difficile, mais cette difficulté peut être reliée à la composition du matériau. Ces résultats ont été confirmés par les courbes d'évolution de la température en fonction du temps obtenues en chauffant les échantillons dans une cavité monomode. Le comportement des composites ZTA sous MO est intermédiaire entre l'alumine monolithique et la zircone monolithique, mais dépend également du type de zircone utilisé.

☒ **Oral** ☐ **Poster**

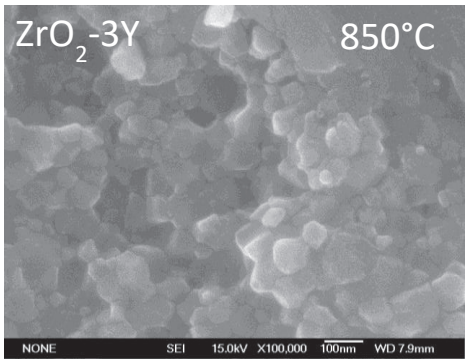
Le rôle clé de la chimie des défauts sur la densification par SPS à basse température de céramiques de zircone yttriée

Etienne Martin[1], U. Chan Chung[1], S. Fourcade[1], C. Labrugère[2], D. Michau[1], G. Clermont[3], M.A Dourges[3], M. Duttine[1], T. Herisson de Beauvoir[4], C. Estournes[4], F. Mauvy[1], V. Jubera[1], M. Maglione[1], G. Goglio[1] and C. Elissalde[1]

CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 33600 Pessac, France
etienne.martin@icmcb.cnrs.fr

[1] *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 Avenue du Dr Schweitzer, 33600 Pessac*
[2] *Placamat, 87 Avenue du Dr Schweitzer, 33600 Pessac*
[3] *Université de Bordeaux, CNRS, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France.*
[4] *CIRIMAT, CNRS-INP-UPS, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France*

Résumé



De par sa biocompatibilité, son caractère réfractaire, sa faible conductivité thermique, ses propriétés mécaniques et/ou de conduction ionique remarquables, la zircone est une céramique incontournable dans de nombreux domaines d'applications. Ces propriétés sont intimement liées à sa versatilité structurale et à sa microstructure, donc à son procédé d'élaboration. Par des procédés conventionnels, des hautes températures de frittage (~ 1100 - 1400°C) [1-2] sont mises en œuvre et s'avèrent parfois incompatibles avec un contrôle de la microstructure de la céramique. Le développement récent de procédés de frittage assistés par champ électromagnétique et/ou utilisant la présence d'un solvant a ouvert la voie à de nouvelles stratégies pour abaisser les températures de frittage. Celles-ci s'appuient sur une maîtrise de la chimie en jeu (dopants, solvants, choix des précurseurs) et reposent sur l'utilisation de procédés de frittage non conventionnels tels que le frittage micro-ondes, le Spark Plasma Sintering (SPS), le frittage flash ou le Cold Sintering Process (CSP) [3-4].

Les travaux présentés se focalisent sur la synergie entre chimie et procédés afin de cibler une densification de céramiques de zircone yttriée supérieure à 95 % à des températures inférieures à 900°C. Notre approche a associé dans un premier temps la combinaison de deux procédés, le SPS et le CSP. Une réactivité chimique spécifique induite au cours d'une première étape de CSP permet d'activer des mécanismes de diffusion en phase solide lors de la densification par SPS à 850°C. La chimie est ajustée *in situ* par la présence d'un agent réactif (carbonate de zirconium hydraté) et des céramiques denses ($d_{relative}$ ~ 95 %) sont obtenues [5]. Des caractérisations complémentaires (spectroscopie photoélectronique X, spectroscopie d'impédance, résonance paramagnétique électronique et photoluminescence) ont permis de mettre en évidence la formation d'espèces Zr^{3+} et de lacunes d'oxygène au cours de la densification par SPS. Ces résultats nous ont conduits à optimiser les paramètres de frittage SPS en une seule étape en utilisant des conditions expérimentales spécifiques. Ainsi, le niveau de vide dans la chambre du SPS s'est avéré être un levier pour initier le frittage à basse température : une densification quasi complète ($d_{relative}$ ~ 98 %) de céramiques de zircone yttriée quadratique dès 850°C, 100 MPa et 20 minutes de palier est alors atteinte [6].

Références

[1] Roitero, E. et al., Journal of the European Ceramic Society 43, 2852–2863 (2023).
[2] Zhang, F. *et al, Dent Mater* **35**, 1776–1790 (2019).
[3] Biesuz, M., Grasso, S. & Sglavo, V. M., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **24**, (2020).
[4] Ndayishimiye, A. et al., Open Ceramics 2, 100019 (2020).
[5] Rua Taborda, M. I. *et al.*, *Materialia* **24**, 101479 (2022).
[6] Martin, E. *et al.*, *Open Ceramics* **17**, 100518 (2024).

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Approche expérimentale et simulation par éléments discrets des premiers stades de frittage de céramiques à base de silice

Aya BENJIRA [1], Damien ANDRÉ [1], Guy ANTOU[1], Alexandre MAÎTRE[1]
Philippe BELLEVILLE[2], Clément LAUTE[2], Thierry PIQUERO[2], Yohann SCARINGELLA[2], Denis ROCHAIS[2]
[1]Univ. Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, F-87000 Limoges, France
[2]CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France

Cette étude collaborative entre l'IRCER et le CEA-DAM Le Ripault vise à caractériser et à modéliser le comportement au frittage de structures céramiques poreuses à base de silice produites par fabrication additive. Ces structures réfractaires à base de silice sont conçues comme des isolants thermiques pour des applications à haute température. Une fois la pièce imprimée, elle subit un cycle de déliantage suivi d'un frittage à haute température.

L'étape de frittage combine des phénomènes complexes tels que la consolidation, la densification ou encore le grossissement granulaire, qui dépendent de l'organisation initiale du compact granulaire, mais qui ont également un effet rétroactif sur celui-ci. Une échelle clé pour comprendre ces phénomènes complexes est la méso-structure, qui comprend quelques milliers de particules interagissant entre elles par contact mécanique. Ces interactions nombreuses conduisent *in fine* à la formation de ponts entre les particules au cours du cycle de frittage. La modélisation par éléments discrets est développée ici pour mieux comprendre le comportement au frittage de céramiques et pour optimiser le traitement thermique associé. Cette approche assure au final la qualité et la reproductibilité des caractéristiques microstructurales des pièces fabriquées. Le développement de cet outil numérique est basé sur une compréhension approfondie des processus de transport de matière et des forces motrices associées. Ces forces affectent en particulier les cinétiques de réarrangement granulaire et de formation de ponts interparticulaires au cours des premières étapes de la consolidation d'un compact granulaire. Ces cinétiques peuvent être simulées en prenant en compte les lois d'interaction micromécanique entre les particules. Ces développements numériques ont été réalisés dans le cadre du code de calcul par éléments discrets GranOO [1].

Dans le cadre de la présente étude, une poudre de silice amorphe commerciale a été sélectionnée. Elle présente des particules sphériques et une distribution de taille quasi-monodispersée, centrée autour d'une valeur moyenne de quelques µm. La première partie de ce travail a été consacrée à : i) caractériser finement la poudre brute ; ii) étudier sa mise en forme par stéréolithographie et la comparer à la compaction par pressage uniaxial sans additif ; iii) analyser et comparer le comportement thermique et au frittage des pièces crues obtenues. La transition vitreuse associée à cette poudre de silice a été identifiée dans la plage de températures 880-960°C par analyse thermique. Aucune cristallisation n'est détectée jusqu'à 1300°C. L'étude de sa cinétique de densification a confirmé la présence d'un mécanisme de densification par écoulement visqueux sur la gamme de températures choisie. La valeur de l'énergie d'activation apparente associée a été ainsi déterminée. Une attention particulière a été portée à l'analyse de l'évolution microstructurale au cours du frittage à l'aide de micrographies FIB-MEB d'échantillons frittés à différents stades.

La deuxième partie a consisté à adapter le modèle de frittage en phase solide disponible dans la littérature [2,3] afin de l'appliquer ici au frittage par écoulement visqueux dans la méthode des éléments discrets. Afin d'améliorer la robustesse du modèle, un jumeau numérique de la microstructure du cru a été reproduit à partir d'images FIB-MEB. A cet effet, un algorithme de Deep Learning issu du domaine biomédical a été utilisé, permettant *in fine* la reconnaissance des particules (positions, formes et tailles). Sur la base du jumeau numérique obtenu, le comportement au frittage de la silice a été simulé. La fiabilité du modèle établi a été validée par comparaison aux données expérimentales, à savoir à la fois les courbes dilatométriques mesurées à l'échelle macroscopique mais également l'évolution microstructurale relevée en acquérant un ensemble d'images FIB-MEB lors de la phase de consolidation-densification.

[1] D. André, JL. Charles, I. Iordanoff, John Wiley & Sons, 2015.
[2] L.Olmos, thèse de doctorat, institut polytechnique de Grenoble, 2009.
[3] Nosewicz, S., J. Rojek, K. Pietrzak, et M. Chmielewski. Powder Technology 246 (1 septembre 2013) : 157-68.

þ Oral	**p Poster**

ELABORATION OF TITANIUM OXIDE CERAMICS BY COOL-SPS

Flora MOLINARI, Lauriane FAURE, Chloé SANZ, U-Chan CHUNG, Mario MAGLIONE, Michaël JOSSE

CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

Résumé

Titanium dioxide is a well-known oxide that is wildly used for various applications such as pigments, photocatalysis and photoanodes [1], [2]. The anatase polymorphic phase of titanium dioxide can have interesting electrical properties [3] and it is used for various applications such as solar energy storage cells [4], heterogeneous photocatalysis [5], [6] and degradation of organic compounds [7], [8].

The Cool-SPS (Spark Plasma Sintering) approach relies on chemical reactivity and high pressures (40-900 MPa) for the processing of ceramics at low temperatures (< 600 °C). It involves the multidimensional adjustment of these experimental parameters making Cool-SPS an extremely versatile approach with regard to the various types of materials that can be processed and the range of processing conditions. This variety is now illustrated by different studies including the sintering of thermodynamically fragile materials, molecular ceramics [9], oxides [10] and even refractory oxides [11]. This solvent-free approach can rely on specific precursors such as hydrates or hydroxides powders [9]. Indeed these chemicals are known to enhance the reactivity at low temperature, as their decomposition temperature is low.

In this communication, the impact of the chemical reactivity of the precursors on the obtained ceramics will be illustrated through the reactive sintering of TiO_2 by Cool-SPS. To do so, a good control of each step of the process is required. Thus, a focus will be made on the optimisation of the precursor synthesis [12] in order to achieve the study presented.

Références

[1] R. M. Alberici et al., Appl. Catal. B Environ., 2001, 30(3), 389
[2] M. Shakeel Ahmad et al., Renew. Sustain. Energy Rev., 2017, 77, 89
[3] A. Weibel et al., Solid State Ion., 2006, 177(3), 229
[4] A. Hagfeldt et M. Grätzel, Acc. Chem. Res., 2000, 33(5), 269
[5] N. Serpone, Res. Chem. Intermed., 1994, 20(9), 953
[6] M. A. Fox et M. T. Dulay, Chem. Rev., 1993, 93, 341
[7] D. Gumy et al., Appl. Catal. B Environ., 2006, 63(1), 76
[8] C. M. Schmidt et al., Langmuir, 2006, 22(23), 9642
[9] T. Hérisson de Beauvoir et al., (a) J. Mater. Chem. C., 2018, 6, 2229. (b) Solid State Sciences, 2020, 102, 106171. (c) Dalton Transactions, 2020, 49(23), 7820-7828. (d) J. Eur. Ceram. Soc., 2018, 38(11), 3867. (e) Ceram. Int., 2019, 45(7B), 9674.
[10] S. S. Bhoi et al., Ceram. Int., 2024, 50 (2-B), 3344
[11] C. Elissalde et al., Scripta Mater., 2019, 168, 134
[12] L. Faure et al., Ceram. Int., 2023, 49(17-A), 28337

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Cocher la case souhaitée.

Fabrication d'une céramique ultra-réfractaire par frittage flash par voie réactive et non réactive

Timothé MENARD [1], Francis REBILLAT[1], Nicolas TÉNÈZE[2], James BRAUN[1,2], Olivier LEDAIN[3], Laurence MAILLÉ[1]

[1] Laboratoire des composites thermostructuraux UMR 5801 (Université de Bordeaux, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac)

[2] CEA,DAM, Le Ripault (CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France)

[3]CEA,DAM, CESTA (CEA, DAM 15 avenue de la Sablière, F-33114 Le Barp, France)

Résumé

Les températures subies par les bords d'attaque lors d'une rentrée atmosphérique ou d'un vol hypersonique peuvent dépasser 2000 °C. Les composites C_f/C_m sont à ce jour les matériaux de référence pour les applications spatiales haute température mais sa faible résistance à l'oxydation au-dessus de 400°C ne permet pas de garantir sa tenue. Les céramiques ultra-hautes températures (UHTC) peuvent i) remplacer ou substituer partiellement le carbone de la matrice ou ii) apporter une protection de surface sous forme d'un revêtement. Les constituants les plus courant des UHTC sont les carbures (ZrC, HfC) et/ou les borures (ZrB_2, HfB_2). Ces matériaux forment lors de l'oxydation une couche d'oxyde, respectivement ZrO_2 ou HfO_2, continue mais poreuse. Pour augmenter l'efficacité de la protection face à la diffusion des espèces gazeuses oxydantes, du SiC peut être ajouté dans le système. Ainsi, une phase liquide de SiO_2 est formée et contribue à accroître l'efficacité de protection de la couche d'oxyde en remplissant la porosité de la couche de ZrO_2 ou HfO_2 [1]. Malheureusement, ces matériaux UHTC sont difficiles à densifier par frittage naturel. Le processus de frittage flash (Spark Plasma Sintering) permet d'obtenir des taux de densification élevés et d'abaisser les températures de frittage de 100 à 200°C tout en générant une microstructure plus fine [2].

L'objectif de ce travail est d'élaborer des céramiques ultra-réfractaires par frittage flash. Le système considéré est (Zr, C, B, Si) pour mener au matériau cible ZrB_2+20_{vol}SiC, bien connu de la littérature [3]. Une approche thermodynamique des équilibres solides a permis de sélectionner les précurseurs. Deux mélanges de poudres réactives sont comparés à un frittage de poudres non réactives. Après la sélection des conditions de frittage, une analyse sur les mécanismes réactionnels est conduite en se basant sur des couples de diffusion et des frittages de poudres « grossières », d'environ 50 µm. Cette approche met en exergue la diffusion des composants, les espèces intermédiaires et les structures formées. Enfin, une comparaison est faite entre les systèmes réactifs et non réactif sur les microstructures en se basant sur des analyses physico-chimiques, structurales et morphologiques (MEB, EDS, DRX, …).

Références :

[1] Opeka MM, Talmy IG, Zaykoski JA. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. J Mater Sci 2004;39:5887–904. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.

[2] Rangaraj L, Divakar C, Jayaram V. Fabrication and mechanisms of densification of ZrB2-based ultra high temperature ceramics by reactive hot pressing. J Eur Ceram Soc 2010;30:129–38. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.003.

[3] Mallik M, Kailath AnsuJ, Ray KK, Mitra R. Effect of SiC content on electrical, thermal and ablative properties of pressureless sintered ZrB 2 -based ultrahigh temperature ceramic composites. J Eur Ceram Soc 2017;37:559–72. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.024.

SESSION PROCEDES – SYNTHESE

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Synthèse et caractérisation de SIMFUELs UO_2 dopé au chrome

Antonin DE AZEVEDO [1], Fabienne AUDUBERT [1], Nathalie MONCOFFRE [2], Jacques LECHELLE [1]

[1] CEA , DES, IRESNE, DEC. Cadarache F 13108 Saint Paul Lez Durance, France,
[2] Univ Lyon, Univ Claude Bernard Lyon 1, CNRS/IN2P3, IP2I Lyon, UMR 5822, F 69622, Villeurbanne, France

Résumé

Dans les réacteurs nucléaires actuels, de l'énergie est produite par la fission d'isotopes d'uranium et/ou de plutonium, contenus dans des pastilles de combustible oxyde monophasé d'UO_2 ou polyphasé de $(U,Pu)O_2$ (MOX). Cette réaction de fission crée des produits de fission à l'intérieur du combustible. Ces produits de fission sont susceptibles d'être rejetés dans l'environnement en cas de défaillance des barrières de confinement du réacteur nucléaire. La quantité rejetée dépend des conditions thermodynamiques lors de l'accident et de la forme chimique que prennent les produits de fission. Par conséquent, une connaissance de la spéciation des produits de fission en fonction des conditions thermodynamiques est nécessaire afin d'anticiper et d'estimer les conséquences d'un accident grave. Des études ont déjà été menées pour identifier la forme chimique et le relâchement des produits de fission, dans des combustibles simulés constitués d'UO_2 non irradié et d'isotopes de produits de fission stables (SIMFUELs), ainsi que dans des combustibles irradiés UO_2 et MOX sous différentes conditions thermodynamiques (références).

Le combustible UO_2 dopé au chrome est un combustible « E-ATF » (Enhanced Accident Tolerant Fuel). Il est étudié pour son comportement amélioré en rampe de puissance, grâce à une taille de grains supérieure à un combustible classique UO_2 non dopé, ce qui permet un confinement amélioré des gaz de fission dans la microstructure du combustible et une moindre sollicitation thermomécanique de la gaine. Néanmoins, le chrome ainsi ajouté est susceptible de réagir avec certains produits de fission et former des espèces volatiles qui ne pourraient pas exister dans un combustible UO_2 non dopé. Dans le cadre du projet BENEFICIA (BEhevior of New Fuels In Case of Incidents and Accidents), financé par l'Agence Nationale de la Recherche, il est proposé d'étudier la spéciation des produits de fission dans des SIMFUELs d'UO_2 dopé au chrome.

Préalablement à l'introduction des produits de fission, il est nécessaire de bien maitriser la synthèse d'UO_2 dopé au Cr. Ainsi des pastilles d'UO_2 dopé au chrome ont été fabriquées dans différentes conditions. L'effet de la concentration en Cr et des conditions thermodynamiques pendant le frittage sur les caractéristiques microstructurales des pastilles sera explicité et comparé à la littérature. Par la suite, des produits de fission dits « solubles » (Ce, La, Y, Zr, Nd) ont été introduits. Les caractéristiques des SIMFUELs ainsi obtenus seront également présentées.

Références

[1] L Balice, « Combustibles nucléaires en conditions d'accidents graves : Etude de la spéciation du Cs dans un combustible UO2 obtenu par frittage SPS », Université Grenoble Alpes, 2022
[2]] E. GEIGER, « Study of fission products (Cs, Ba, Mo, Ru) behaviour in irradiated and simulated nuclear fuels during severe accidents using X-ray absorption spectroscopy, SIMS and EPMA », Paris-Saclay, CEA Cadarache, 2016
[3] C Le Gall, Contribution à l'étude du relâchement des produits de fission hors de combustibles nucléaires en situation d'accident grave : effet de la pO2 sur la spéciation du Cs, Mo et Ba, Université Grenoble Alpes, 2016

☒ **Oral** ☐ **Poster**

Nouvelle synthèse de poudres céramiques tellurates à température ambiante par la méthode de co-précipitation

Graziella Guy[1,2], Amandine Baillard[1,3], Fabien Rémondiere[1], Dylan Jouglard[4], Anthony Ballestero[4], Jenny Jouin[1], Ameni Gharzouni[1], Gaëlle Delaizir[1], Laurence Boyer[4], Olivier Durand[4], Vincent Couderc[2], Philippe Thomas[1], Jean-René Duclère[1]

[1]*Institut de Recherche sur les Céramiques, UMR CNRS 7315 – Université de Limoges, 87068 Limoges*
[2]*Institut XLIM, UMR CNRS 7252 – Université de Limoges, 87060 Limoges*
[3]*Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, UMR CNRS 6252 – Université de Caen, 14076 Caen*
[4]*Centre de Transfert de Technologies Céramiques, Parc dEster, 7 Rue Soyouz, 87000 Limoges*

Résumé

Les matériaux tellurates (Te^{+VI}) sont des candidats intéressants pour des applications dans le moyen infrarouge grâce à leur faible énergie de phonon, mais également pour des applications diélectriques dans le domaine des hyperfréquences [1]. Dans ce travail, nous nous focalisons sur le tellurate de calcium et de zinc $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ qui présente une structure cristalline cubique, de type grenat [2], [3].
Les matériaux de type grenats (l'archétype étant le grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ – YAG) sont le plus souvent obtenus par réaction à l'état solide, qui nécessite l'utilisation de traitements thermiques à température élevée. Par ailleurs, les étapes successives de broyage afin d'atteindre des poudres de taille submicrométrique contrôlée peuvent conduire à une dégradation des propriétés optiques des céramiques finales [4]. La chimie douce en particulier la méthode de co-précipitation en solution est donc un bon candidat pour élaborer des matériaux de structure grenat [5]. De plus, les synthèses chimiques effectuées en voie liquide possèdent l'énorme avantage de permettre l'obtention d'une distribution des précurseurs de départ à l'échelle moléculaire, mais également une bonne homogénéité du produit final.
Dans notre étude, la phase d'intérêt est la yafsoanite de formule $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ (CZT), et elle est synthétisée par une méthode de co-précipitation inverse, à partir de précurseurs inorganiques tels que des nitrates métalliques et de l'acide tellurique. Le protocole expérimental a l'avantage d'être simple, et de faire appel à des précurseurs disponibles et peu couteux. Elle permet notamment d'obtenir directement la phase CZT recherchée sans impureté, sous forme nanocristalline, et ce à température ambiante.
Nous montrerons qu'il est nécessaire de bien contrôler certains paramètres de synthèse (comme par exemple le pH de la solution) car en fonction des conditions opératoires, il est possible de jouer sur l'état d'agglomération et la taille des particules, voire même d'influencer la nature de la phase cristalline finale. Enfin, un brevet protégeant ce procédé de synthèse a récemment été déposé [6].

Références

[1] Anderson Dias *et al*. Vibrational Studies and Microwave Dielectric Properties of A-Site-Substituted Tellurium-Based Double Perovskites. *Chem. Mater.* **20**, 4347–4355 (2008).
[2] Bin Deng *et al*. Photoluminescence properties of a Dy^{3+}, Na^{+}-activated yafsoanite $Ca_3Zn_3Te_2O_{12}$ phosphor with excellent thermal stability. *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, 17003–17010 (2019).
[3] Lixia Zhang *et al.* Thermal stability and luminescence of novel garnet-type yafsoanite $Ca_3Zn_3(TeO_6)_2$:Sm^{3+} phosphors for white LEDs. *Ceramics International* **47**, 11887–11898 (2021)
[4] Xianxue Li *et al*. Co-precipitation synthesis and two-step sintering of YAG powders for transparent ceramics. *Ceram. Int.* **39**, 7983–7988 (2013).
[5] Ji-Guang Li *et al*. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 2395–2405 (2000)
[6] Brevet France n°2310843, Déposé le 10 octobre 2023, « *Synthèse par précipitation ionique et condensation, à température ambiante, de composés tellurates de structure grenat* », Inventeurs : F. Rémondiere, A. Baillard, J.-R Duclère, M. Cholin, S. Chenu, J. Jouin, P. Thomas.

X Oral ☐ **Poster**

Elaboration de nouvelles céramiques transparentes de $Gd_3(Gd_xNb_{1-x})O_{7-x}$ dopées aux terres rares pour des applications LASER dans l'infrarouge

Louis Cornet [1,2], BOULESTEIX Remy[2], HEINTZ Jean-Marc[1], MAITRE Alexandre[2], JUBERA Véronique[1].

[1] ICMCB (UMR-CNRS 5026, 33600 Pessac)
[2] IRCer (UMR-CNRS 7315, 87068 Limoges)

Résumé

L'élaboration de nouvelles sources LASER compactes à haute énergie dans le moyen infrarouge (1.7-2.7 µm) représente un enjeu technologique pour le développement et l'amélioration de dispositifs opto-éléctroniques. La télécommunication, le médical pour la chirurgie, ainsi que la défense font partie des principaux domaines d'applications des LASER infrarouge. Cependant, peu des matériaux actifs cristallisés sont disponibles dans cette fenêtre optique et leurs performances de puissance restent limitées. Depuis 1995, l'obtention de la première céramique transparente présentant un rayonnement LASER [1] a prouvé que cette classe de matériaux est une excellente alternative aux monocristaux en tant que matériaux à gain. Le récent développement des céramiques transparentes à base de composés cristallisants dans le système cubique : YAG :Ho, LuAG :Ho et Lu_2O_3 :Ho a permis d'ouvrir la voie à la production de sources LASER émettrices à 2 µm.

Les niobates de terres rares présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes tels que leur conductivité ionique, leurs propriétés magnétiques et luminescentes grâce à leur composition chimique et leurs diverses structures [2,3]. Cette classe de matériaux présente un intérêt pour le développement de nouvelles sources LASER comme en témoigne les récents travaux sur les niobates de terres rares Lu_3NbO_7 et Y_3NbO_7 [4]. Bien que le composé Gd_3NbO_7 ait fait l'objet de nombreuses études sur sa structure orthorhombique (weberite), la phase cubique (fluorine lacunaire isostructurale à Y_3NbO_7) a été observée lors de sa préparation par voie liquide et seulement à basse température [5]. Ainsi la stabilisation de la phase cubique à haute température représente un intérêt pour la préparation de nouvelles céramiques transparentes.

Le niobate de gadolinium $Gd_3(Gd_xNb_{1-x})O_{7-x}\square_{1+x}$:Eu^{3+} (x= 0,27) a été préparées par co-précipitation inverse. L'utilisation du dopage à l'Eu^{3+}, bien connue en tant sonde structurale, a permis de vérifier la pureté et suivre l'évolution de la structure du composé. La stabilisation de la phase cubique a pu être obtenue à haute température (1500°C). Nous rapportons également l'élaboration de la première céramique transparente $Gd_3(Gd_xNb_{1-x})O_{7-x}\square_{1+x}$:Ho^{3+} (x= 0,27) obtenue par frittage naturel et post-traitement HIP avec des propriétés optiques dans le proche et moyen infrarouge.

Références

[1] Ikesue Akio, Kiichiro Kamata, et Kunio Yoshida. *Journal of the American Ceramic Society* 78, n° 9 (1995)
[2] López-Conesa, L., J. M. Rebled, M. H. Chambrier, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, M. D. Braida, G. Dezanneau, S. Estradé, et F. Peiró. *Fuel Cells* 13 (2013).
[3] Kim, K-Y., A. Durand, J-M Heintz, A. Veillere et V. Jubera. *Journal of solid state chemistry 235* (2016)
[4] Cornet, L. S. Guene-Girard, J.-M. Heintz, R. Boulesteix, A. Maître, et V. Jubera. *Optical Materials* 144 (2023)
[5] Chesnaud, A., M.-D. Braida, S. Estradé, F. Peiró, A. Tarancón, A. Morata, et G. Dezanneau. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015).

SESSION RELATION ELABORATION/MICROS-TRUCTURES/PROPRIETES 2

X Oral	p Poster

LA NORMALISATION DES CERAMIQUES TECHNIQUES AVANCEES

Michel CATALDI [1,2]

[1] *Président de la commission de normalisation AFNOR B43C et du sous-comité de normalisation CEN TC 184 SC1*
[2] *Senior Expert Matériaux, ArianeGroup, Les Cinq Chemins 33187 Le Haillan Cedex, France*

Résumé

Ce domaine de normalisation couvre des produits définis comme des matériaux majoritairement inorganiques et non métalliques, monolithiques ou multiphasiques, destinés à des applications fonctionnelles spécifiques, nécessitant de hautes performances mécaniques, thermiques, chimiques, électriques, magnétiques, optiques et leurs combinaisons.

Depuis sa création en 1987 la commission de normalisation AFNOR B43C agit aussi bien au niveau Européen (normes CEN) qu'international (normes ISO) pour faire valoir la qualité des pratiques et du savoir-faire des industriels et laboratoires français.

Toutefois cette action a toujours été essentiellement limitée aux seuls Composites à Matrice Céramiques (CMC) alors que les normes concernant les céramiques monolithiques ou les matières premières associées sont largement majoritaires et que dans ce domaine, les pays asiatiques (Chine, Corée et Japon principalement) ont une position dominante en assurant le pilotage de 8 Working Group sur les 9 dédiés aux céramiques techniques avancées (hors CMC).

Pour éviter que ce référentiel normatif soit uniquement dicté par les besoins et les spécificités des acteurs asiatiques il est essentiel de promouvoir en France une démarche d'analyse critique de ces normes ou de proposition de nouvelles normes qui permettront à l'AFNOR de défendre les intérêts et valoriser le savoir-faire des industriels et laboratoires français.

Après avoir décrit le fonctionnement des commissions de normalisation et du processus d'instruction d'une norme à l'ISO, il sera présenté un état des lieux du portefeuille normatif ISO relatif aux céramiques monolithiques et matières premières associées et quelques exemples d'évolution de contenu de normes en cours d'instruction seront discutés.

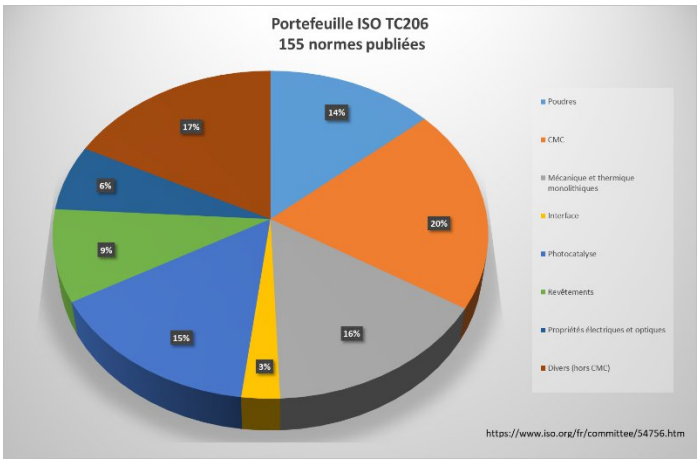


Figure 1 : Répartition des normes ISO TC206

■ **Oral** p **Poster**

Cocher la case souhaitée.

Oxide fiber precursors: from synthesis to oxide ceramic conversion

Florestan VERGNAUD [1], Jenny JOUIN [1], Gaëlle DELAIZIR [1], Samuel BERNARD [1], Philippe THOMAS [1]

[1] *Univ. Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, F-87000 Limoges, France*

Résumé

Oxide ceramic matrix composites (O-CMC) are important strategic materials for various industrial applications such as aeroengines, gas turbines, solar power, and chemical industry. However, such high-end O-CMC components and the key raw materials, oxide ceramic fibers, are mainly produced in the United States, creating a dependence on non-EU producers. The InVECOF project (Innovative Value Chains for European Ceramic Oxide Fibres) aims to develop a European industry and market by covering the entire process chain, from fiber development to O-CMC manufacturing and testing.

In addition to the development of a European alternative to US fibers, next-generation oxide fibers with improved thermo-mechanical properties has to be developed. As the fiber must balance high strength and creep resistance, polycrystalline α-alumina-based systems are good candidates due to their chemical stability and high strength up to 1200°C. [1] However, additives are required to improve mechanical properties at such high temperatures. SiO_2 can improve creep resistance but reduces inherent strength and chemical stability, while MgO or Y_2O_3 addition has shown to inhibit grain growth at high temperature, thus preserving mechanical properties. [2,3] Multiphased materials with YAG or ZrO_2 also showed promising results due to the secondary phase's ability to inhibit grain growth and provide inherent creep resistance. [4,5]

To obtain such materials with improved properties, we investigated two precursor pathways based on the sol-gel method, considering both spinning route: melt-spinning from a polymeric precursor obtained from chelated alcoxides, or dry-spinning from a viscous formoacetate solution. Al_2O_3 nanoparticles were also synthesized and used as seeds to act as nucleating agent in fibers to enhance corundum formation and densification, thus inhibiting detrimental grain growth during the further thermal treatments. [6] Structural (XRD, FTIR), morphological (SEM), and thermal (TGA-DTA) analysis were carried out. For each synthesis route, the effect of seed particles and MgO, Y_2O_3, ZrO_2 or YAG addition on fiber spinnability, thermal behavior and final properties (*e.g.* morphology, crystallization, grain size and densification) was investigated.

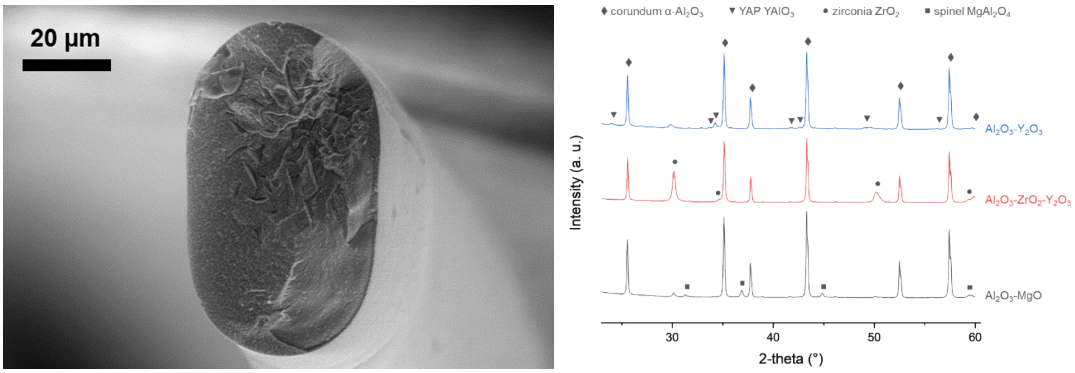


Fig 1. Dry-spun Al_2O_3 fibers doped with yttrium (left), and XRD patterns of different fiber composition (right) after sintering at 1330 °C

Références

[1] Wilson, in *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres* ed. Elsevier (2018): 903-927

[2] Wu *et al*., Ceramics international, 49, 5 (2023): 8565-8575

[3] Voytovych *et al., Acta Materialia,* 50, 13 (2002): 3453-3463

[4] Towata et al., Composites : Part A Appl. Sci., 32 (2000): 1127-1131

[5] Li *et al., J. Eur. Ceram. Soc*., 42, 15 (2022): 7157-65

[6] Li *et al., Ceramics international*, 45, 9 (2019): 12053-12059

ý Oral **p Poster**

Influence de la concentration en soude sur la stabilisation de cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères alcali-activées

Timothée Jalloux [1,2], Sylvain MEILLE[1], Elodie PRUD'HOMME[1] et Jean-Yves RICHARD[2]
[1] Univ Lyon, INSA Lyon, UCBL, CNRS, MATEIS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France
[2] SARPI MINERAL (groupe VEOLIA), 3 Allée Toscane, 69800 Saint-Priest, France

Résumé
Les Résidus d'Épuration de Fumée d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) sont des déchets dangereux principalement traités en Installations de Stockage de Déchets Dangereux (ISDD). En raison de leur caractère pulvérulent, leur forte concentration en métaux lourds et leur grande solubilité, un processus de solidification et de stabilisation est nécessaire avant leur stockage. Ce processus consiste généralement à intégrer les REFIOMs dans une matrice cimentaire. Néanmoins, en raison des préoccupations environnementales liées à la production de ciment, l'intérêt pour d'autres méthodes de stabilisation grandit et la stabilisation de REFIOM dans une matrice alcali-activée fait sens[1], [2], [3].
Cette étude se base donc sur une activation alcaline d'un mélange de REFIOM de l'agglomération lyonnaise et de Laitier de Hauts Fourneaux (LHF) par une solution de NaOH, de silicates de sodium et d'eau déminéralisée. La variation de la concentration en NaOH de cette solution d'activation est le paramètre de formulation principal pour cette étude. Deux particularités sont à noter sur ce travail : la part importante des REFIOMs dans le matériau (supérieure à 50 % massique du mélange à stocker) et les faibles concentrations en NaOH et silicates utilisées pour activer le mélange (entre 0 et 4 $mol.L^{-1}$).
La stabilisation chimique des différents matériaux a pu être mise en évidence par des essai de lixiviation suivis d'analyses de fraction soluble, chromatographie ionique et ICP sur les lixiviats obtenus à différentes échéances (7, 28 et 91 jours de cure). Les caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux produits, telles que la masse volumique, et la contrainte à rupture en compression, ont été évaluées. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) et MEB a permis d'identifier les phases liantes responsables des propriétés mécaniques obtenues, mais aussi la nature des sels responsables de cette fraction soluble. L'étude des spectres FTIR sur des temps de cure s'étalant de 7 et 91 jours a mis en évidence l'importance de la prise du matériau dans sa capacité à limiter le relargage des sels.
Cette étude a permis de démontrer la faisabilité d'une stabilisation par activation alcaline malgré les faibles concentrations de NaOH et de silicates. Les valeurs de fractions solubles inférieures à 5 % et les contraintes à rupture en compression supérieures à 7 MPa le démontre. La compréhension des phénomènes en jeu lors de l'activation et leurs effets sur le relargage a été améliorée. Aux faibles concentrations en silicates la concentration en NaOH est un paramètre majeur dans la modification de ces phénomènes [4]. Elle a montré son influence, à la fois sur la cinétique de prise du matériau, la masse volumique (par production de H_2 dans la pâte lors de la prise) et la solubilité de certains métaux lourds et de certaines phases cristallines.

Références

[1] K. Krausova Rambure, "Vers de nouvelles matrices minérales pour l'immobilisation et la valorisation des déchets ultimes de l'incinération des déchets ménagers," Thèse, thèse soutenue à l'Université Paris Est, 2014. [Online]. Available: https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00975213
[2] N. Cristelo, L. Segadães, J. Coelho, B. Chaves, N. R. Sousa, and M. de Lurdes Lopes, "Recycling municipal solid waste incineration slag and fly ash as precursors in low-range alkaline cements," Waste Management, vol. 104, pp. 60–73, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.01.013.
[3] J. Liu, L. Hu, L. Tang, and J. Ren, "Utilisation of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash with metakaolin for preparation of alkali-activated cementitious material," J Hazard Mater, vol. 402, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123451.
[4] T. Zheng, L. Wang, J. Liu, J. Wang, and G. Jia, "The corrosion inhibition effect of sodium silicate and Triton X-100 on 2024-T3 aluminum alloy in NaOH medium: Experimental and theoretical research," Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, vol. 610, no. October 2020, p. 125723, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125723.

☒Oral ☐ Poster

Cocher la case souhaitée.

Caractérisation multi-échelle d'assemblages brasés Composites Alumine-Zircone et Titane pour dispositifs médicaux

Anne-Laure CENAC LAHON DEBAT [1,2], Jérôme CHEVALIER [2], Laurent GREMILLARD[2], Philippe STEYER[2], Claire LE GALL[1], Benjamin BONIFACE[1]

[1] SCT Ceramics, Rue du Lotissement, 65460 Bazet
[2] INSA Lyon, UCBL, MATEIS UMR CNRS 5510, Villeurbanne, France

Résumé

De plus en plus d'implants médicaux intégrants des circuits électroniques sont fabriqués par assemblages brasés céramique-métal. L'étude de ces assemblages brasés pour le biomédical est nécessaire pour répondre aux objectifs de miniaturisation et d'augmentation de leur durée de vie une fois implantés.

L'entreprise SCT Ceramics est reconnue dans le domaine des assemblages brasés céramique-métal pour différents secteurs industriels, dont le domaine du biomédical [1]. Actuellement, les implants fabriqués sont composés d'alumine ou de zircone pour la partie isolante, de titane pour la partie métallique et d'or constituant le joint de brasage. Dans le but de faire évoluer les implants pour qu'ils soient plus résistants mécaniquement que ceux en alumine et moins sensibles au vieillissement hydrothermal que ceux en zircone [2], SCT étudie l'usinabilité et la brasabilité des composites alumine-zircone. Les propriétés mécaniques et le vieillissement des ATZ (Alumina Toughened Zirconia) et des ZTA (Zirconia Toughened Alumina) ont largement été étudiées dans l'état de l'art [3], [4], [5]. Cependant, leur brasabilité reste encore peu étudiée, surtout dans les conditions requises pour des applications biomédicales requérant des éléments biocompatibles [6], [7], [8], [9]. La compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du brasage entre les céramiques et les métaux est essentielle pour maîtriser les interfaces oxyde-brasure-métal des implants. Cette maîtrise, en fonction des matériaux (alumine, zircone ou composites) et des paramètres de brasage (atmosphère, température, temps), permettra d'assurer des liaisons solides et hermétiques.

Pour cela, l'étude en cours repose sur la caractérisation multi-échelle des céramiques et des interfaces formées au cours du brasage. L'étude présentée ici s'articule autour de trois grands axes :

- la caractérisation des céramiques avant brasage à travers la quantification des phases en présence dans les différents composites étudiés (ATZ et ZTA) par diffraction des rayons X et la détermination de leurs propriétés mécaniques (ténacité, module d'Young, etc.) ;
- la caractérisation physico-chimique des couches de liaison de systèmes simplifiés par microscopie électronique à balayage, spectroscopie X à dispersion d'énergie, spectroscopie photoélectronique X et nanoindentation. Des mesures calorimétriques et des calculs à l'équilibre thermodynamique permettront d'appuyer les observations pour comprendre l'influence des paramètres de brasage et en déduire les mécanismes réactionnels ayant lieu ;
- la caractérisation physico-chimique et mécanique de systèmes plus réalistes à géométries complexes qui s'accompagnera de la simulation des contraintes résiduelles.

Références

[1] SCT - Société des Céramiques Technique | Brasage Sur Mesure », https://www.sct-ceramics.com/
[2] G. Jiang et al, J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater., vol. 72B, no 2, p. 316-321, févr. 2005
[3] M. Fornabaio et al., J. Eur. Ceram. Soc., vol. 35, no 14, p. 4039-4049, nov. 2015
[4] M. H. Ghaemi et al., Ceram. Int., vol. 43, no 13, p. 9746-9752, sept. 2017
[5] Y. Hong et al., J. Eur. Ceram. Soc., vol. 43, no 5, p. 2208-2221, mai 2023
[6] T. Torvund et al., Metall. Mater. Trans. A, vol. 27, no 11, p. 3630-3638, nov. 1996
[7] K. Zheng et al., Ceram. Int., vol. 47, no 2, p. 2758-2765, janv. 2021
[8] K. Zheng et al., J. Eur. Ceram. Soc., vol. 41, no 3, p. 2076-2084, mars 2021
[9] X. Wang et al., Ceram. Int., vol. 48, no 7, p. 9631-9639, avril 2022

X Oral ☐ **Poster**

Influence de l'atmosphère de cuisson lors du frittage de céramiques phyllosilicatées riches en fer

Fleur GUILLEMIN [1], Gisèle LECOMTE-NANA, Youssef EL HAFIANE, Claire PEYRATOUT, Agnès SMITH

[1] *Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER, UMR CNRS 715, Université de Limoges, 12 rue Atlantis 87068 Limoges, France*

Résumé

Dans le contexte de la transition énergétique, l'industrie céramique est soumise à des évolutions environnementales et sociétales et doit s'orienter vers « une économie compétitive à faible intensité de carbone à l'horizon 2050 » [1]. Pour cela, plusieurs pistes sont explorées dont la réduction des émissions et de la consommation d'énergie en orientant la filière vers l'utilisation d'énergies décarbonées [2].

Ces exigences impliquent le passage de traitement thermique en four à « gaz fossile » vers une cuisson utilisant des énergies renouvelables telles que l'hydrogène vert, le biogaz ou l'électricité. Le traitement thermique, étape déterminante du processus de formation des céramiques après la mise en forme et garantissant la consolidation du matériau et ses propriétés d'usage, se voit donc impacté par ces évolutions. La nature et la cinétique des transformations sont modifiées à travers la variation de l'atmosphère environnante, des modes de transfert thermique et l'apport d'éléments mineurs.

Les céramiques à base de silicates, et plus précisément de phyllosilicates, sont largement répandues et se retrouvent dans les céramiques silicatées de grande diffusion comme dans les céramiques dites « techniques » [3]. L'enjeu est de pouvoir anticiper les impacts des modifications de l'atmosphère de cuisson en identifiant les transformations physico-chimiques qui s'opèrent lors du frittage et donc pouvoir mieux anticiper les performances d'usage de ces céramiques.

Le présent travail de recherche s'intéresse à deux types de phyllosilicates : la kaolinite, de formule générale $Al_4[Si_4O_{10}(OH)_8]$, et l'illite, de formule générale $(KH_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. Deux matières premières modèles ont été sélectionnées pour cette étude : un kaolin fourni par la société *Imerys* et une illite fournie par la société *Agrile du Bassin Méditerranéen*. Le comportement de ces matières premières est étudié à l'état naturel et en présence d'ajouts maîtrisé de constituants fondants (fer), sous atmosphère (air, argon, azote) et cycle thermique contrôlés. Ces choix sont faits en se basant sur les diagrammes d'Ellingham et les pressions partielles d'oxygène.

Des analyses physico-chimiques telles que la fluorescence X, la diffraction des rayons X, la thermodilatométrie, la thermogravimétrie et la dilatométrie sont mises en œuvre afin d'implémenter le socle de connaissance sur le comportement au frittage de ces types de phyllosilicates. Ces analyses permettent de montrer que le fer permet d'abaisser la température de formation de certaines phases, principalement la mullite et la cristobalite. Indépendamment de la concentration en fer, la diminution de la pression partielle d'oxygène, induite par le changement d'atmosphère, permet également de diminuer ces températures.

Références

[1] *Stratégie nationale bas-carbone – La transition écologique et solidaire vers la neutralité carbone (synthèse)*, Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020

[2] Furszyfer Del Rio D., Sovacool B., Foley A., Griffiths A., Bazilian M., Kim J., Rooney D., *Decarbonizing the ceramics industry: A systematic and critical review of policy options, developments and sociotechnical systems*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 157 (2022) 112081.

[3] Caillère S., Rautureau M., Hénin S., *Les argiles*, Septima, 2004.

LISTE DES POSTERS

P1

Elaboration de matériaux céramiques piézoélectriques sans plomb : caractéristiques des poudres, conditions SPS et potentialités pour les applications MEMS

Nadia BENCHAREF1,2, Christopher CASTRO CHAVARRIA1,2, Mario MAGLIONE2, Bernard PLANO1, U-Chan CHUNG2, Hélène DEBEDA1, Catherine ELISSALDE2

1 Laboratoire IMS, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5218, Talence

2 ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS UMR 5026, Pessac

P2

Frittage et dépôt de BaxSr1-xTiO3 pour réaliser des dispositifs radiofréquences commandables

Hugo LABARRÈRE, Nicolas PENIN, Jean-Marc HEINTZ

ICMCB, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS UMR 5026, Pessac

P3

Elaboration de céramiques poreuses catalytiques pour la production de biogaz

Victor BOUCHAIB, Thomas GUILLEMAIN, Sylvie FOUCAUD, Romain LUCAS-ROPER

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges, CNRS UMR 7315, Limoges

P4

Densification, microstructure and elastic properties of microwave-sintered SnO2, ZnO and Zn2SnO4

Petra SIMONOVA1, Willi PABST1, Lucie KOTRBOVA1, Clémence PETIT2, Christophe MEUNIER2, François VALDI-VIESO2

1 Department of Glass and Ceramics, University of Chemistry and Technology, Prague, République Tchèque

2 LGF, Mines Saint-Etienne, CNRS UMR 5307, Saint-Etienne

P5

Elaboration et propriétés d'émission de céramiques transparentes ZnS dopées Cr2+

Sharvanee MAUREE1, Kirill EREMEEV2, Guillaume DURAND1, Pavel LOIKO2, Alexandre LE COZ1, Marine POI-TOU1, Florent STARECKI2, Virginie NAZABAL1, Patrice CAMY2, Alain BRAUD2, Odile MERDRIGNAC-CONANEC1

1 Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes, CNRS UMR 6226, Rennes

2 Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), ENSICAEN, Université de Caen, Normandie Université, CNRS UMR 6252, Caen

P6

Elaboration de biocéramiques à propriétés antibactériennes pour applications dentaires

Elora BESSOT1,2, Jean-Bernard TOMASSINO1, Laurence BOIS1, Laurence HEINRICH-BALARD2, Arnaud LA-FON1,3, Laurent GREMILLARD1, Solène TADIER2, Nina ATTIK1,3

1 Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5615, Villeurbanne

2 MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

3 Faculté d'Odontologie, Université Lyon 1, Lyon

P7

Caractérisation microstructurale et fonctionnelle de zircones nanostructurées dopées à l'yttrine, en vue d'une application dentaire

Erika ROITERO, Helen REVERON, Vincent GARNIER, Laurent GREMILLARD, Jérôme CHEVALIER

MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

P8

Review and perspectives in characterizing anisotropic fracture of nacre-like alumina composites

Benjamin BERT, Thomas DUMINY, Aurélien DOITRAND, Sylvain MEILLE

MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

P9

Auto-diagnostic dans les matériaux céramiques par tomographie électrique

Antoine BIDENT1, Francis REBILLAT1, André EBEL1, Bruno DUBROCA2

1 Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux (LCTS), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5801, Pessac

2 CEA, DAM, CESTA, Le Barp

P10

Elaboration de composites modèles unidirectionnels Cf/UHTCm par sels fondus

Alexandre EL MELHOUFI1, Laurence MAILLÉ1, James BRAUN1-2, Francis REBILLAT1

1 Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux (LCTS), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5801, Pessac

2 CEA/DAM, Le Ripault, Monts

P11

Elaboration de Composites à Matrice Céramique à fibres courtes

Ulysse LEGALLOIS1, Patrick HOURQUEBIE1, Sophie BEAUDET-SAVIGNAT1, Damien Brandt1 et Jean-François GERARD2

1 CEA, DAM, Le Ripault, Monts

2 Laboratoire d'Ingénierie de Matériaux Polymère (IMP), INSA Lyon, Université de Lyon, CNRS UMR 5223, Villeurbanne

P12

Usinage non débouchant par jet d'eau abrasif d'un composite à matrice céramique oxyde-oxyde

Manon LATOUR1, Laurent CROUZEIX2, Gilles DUSSERRE1, Claire MOREL2, Rédouane ZITOUNE2, Thierry CUTARD1, Jean-Charles MALENFANT3

1 ICA, Université de Toulouse, CNRS, IMT Mines Albi, INSA, ISAE-SUPAERO, UPS, Campus Jarlard, Albi

2 ICA, Institut Clément Ader (ICA), INSA, UPS, Mines Albi, ISAE, Université de Toulouse, CNRS UMR 5312, Toulouse

3 Safran Ceramics, Safran Tech, Mérignac

P13

Élaboration de composites à matrices céramiques : étude du procédé d'infusion de résine liquide

Jnanesh GOPALE GOWDA, Paul BARAL, Renaud FERRIER, Sébastien SAUNIER
LGF, Mines Saint-Etienne, CNRS UMR 5307 LGF, Saint-Etienne

P14

Comportement sous torche oxyacétylénique d'une céramique ultra-réfractaire élaboré par frittage flash

Timothé MENARD1, Laurence MAILLÉ1, Nicolas TÉNÈZE2, James BRAUN1,2, Olivier LEDAIN3, Francis REBILLAT1

1 Laboratoire des Composites thermo-Structuraux (LCTS), Université de Bordeaux, CNRS UMR 5801, Pessac

2 CEA/DAM, Le Ripault, Monts

3 CEA/DAM, CESTA, Le Barp

P15

Matériaux à Gradient de Propriétés (MGP) pour la propulsion spatiale

Guillaume PERNETTE1,2, Lisa AUDOUARD1,2,3, Louise SEVIN1, Jean-François JUSTIN1, Pierre BERTRAND2, Cécile LANGLADE2, Aurélie JULIAN-JANKOWIAK1

1 ONERA, Châtillon

2 Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UTBM, Sevenans

3 Direction des systèmes orbitaux, CNES, Toulouse

P16

Contrôle de la cristallisation préférentiellement orientée de vitrocéramiques polaires

Oussama ZWEIN1, Maurice GONON2, Marc DUQUENNOY2, Rıdvan YILDIZ3, Sandra ABDELOUHAB4

1 Institut Matériaux - Université de Mons, Mons, Belgique

2 IEMN, Université Polytechnique Hauts-de-France, CNRS UMR 8520, Valenciennes

3 CERAMATHS - DMP, Université Polytechnique Hauts-de-France, Maubeuge

4 Belgian Ceramic Research Center (BCRC), Mons, Belgique

P17

Dynamic molding applied to ceramics materials: feasibility of the process and perspectives

Barbara INSERRA1, Ambra PATERLINI2, Edwin COURTIAL3, Laurent GREMILLARD1

1 MATEIS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, CNRS UMR 5510, Villeurbanne

2 Deus Dynamics, Rillieux-la Pape

3 ICBMS, Univ Lyon, Université Lyon 1, CPE-Lyon, CNRS UMR 5246, Villeurbanne

RÉSUMÉS POSTERS

p Oral	x Poster

Elaboration de matériaux céramiques piézoélectriques sans plomb : caractéristiques des poudres, conditions SPS et potentialités pour les applications MEMS

Nadia Bencharef[1,2], Christopher CASTRO CHAVARRIA [1,2], Mario MAGLIONE[2], Bernard PLANO[1] , U-Chan CHUNG [2], Hélène DEBEDA [1], Catherine ELISSALDE [2]

[1] Université de Bordeaux, Laboratoire IMS, UMR 5218, 33405 Talence, France.

[2] CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, 33600 Pessac, France.

Résumé

Les matériaux piézoélectriques occupent une place très importante dans notre quotidien comme matériaux fonctionnels. Une application très attractive repose sur la conversion de l'énergie vibratoire ambiante pour générer une puissance électrique suffisante afin d'alimenter des dispositifs autonomes "place and forget". Pour cela, les dispositifs « MEMS » (Micro Electro Mechanical Systems) utilisent un substrat flexible qui agit comme une micro-poutre (« micro-cantilever ») et sur lequel le matériau piézoélectrique actif est placé entre deux électrodes. En termes de procédés, le Spark Plasma Sintering (SPS) s'est avéré très prometteur pour l'élaboration de céramiques à basse température. Au cours des dernières années, une grande attention a été accordée au frittage à basse température du matériau piézoélectrique sans plomb KNN ($(K,Na)NbO_3$) (1-3). Nous nous intéressons dans le cadre de ce travail à l'influence de la poudre de départ en termes de taille, morphologie, traitement thermique préalable et taux d'humidité sur la densification des céramiques de KNN par SPS dans une gamme de température ciblée autour de 700°C. Ces résultats ouvrent de fortes potentialités pour la fabrication de MEMS. En effet, ils contribueront à l'optimisation des encres de KNN pour la sérigraphie des couches épaisses et des conditions SPS pour le co-frittage /assemblage de tous les éléments du dispositif MEMS en une seule étape et à basse température.

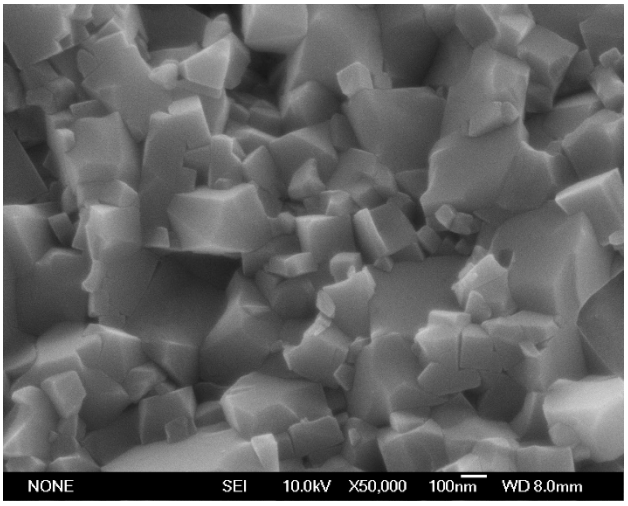


Image MEB de la microstructure d'une céramique de KNN densifiée à 96% par SPS à 700°C et 100MPa

Références

[1] M. Bah et al. Ceram Int. 2014;40(5):7473-80.

[2] R. Pinho et al. Scripta Materialia 218 (2022) 114837

[3] C. Castro Chavarria et al. J. Eur. Ceram. Soc. In press 2024

☐ **Oral** ☒ **Poster**

Frittage et dépôt de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ pour réaliser des dispositifs radiofréquences commandables

Hugo LABARRÈRE [1], Nicolas PENIN [1], Jean-Marc HEINTZ [1]

[1] *ICMCB, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac*

Résumé

Le composé $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) est un matériau possédant de très bonnes propriétés diélectriques dans sa phase para-électrique. Cette céramique est donc idéale pour de nombreuses applications, comme dans les dispositifs radiofréquences et micro-ondes commandables, tels que les obturateurs électromagnétiques[1]. En effet, il est possible de modifier la constante diélectrique du BST par l'application d'un champ électrique. Pour obtenir efficacement cet effet avec de faibles tensions électriques, il faut tout d'abord pouvoir réaliser des couches céramiques de faible épaisseur (< 20 µm)[2], sur un circuit métallique. Les techniques de fabrication additive[3], comme la pulvérisation de suspension ou l'extrusion de pâte, apparaissent tout à fait adaptées pour la préparation de ce type de couches. Dans ces cas, la formulation et le comportement rhéologique des suspensions et pâtes jouent un rôle déterminant. Ensuite, la densification de l'ensemble doit s'effectuer à une température inférieure à la température de fusion du métal utilisé. Pour cela, l'objectif est d'abaisser la température de frittage du BST à l'aide d'additifs de cofrittage, tout en ayant un effet minimal sur ses propriétés diélectriques[4]. Ainsi, le comportement au frittage d'une poudre industrielle de $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ a été évalué, avant d'étudier et de comparer l'effet de différents additifs de cofrittage sur la densification du matériau. L'influence de ces derniers sur les propriétés diélectriques du BST a aussi été déterminée. Enfin, des premiers essais de fabrication additive par pulvérisation ont été entrepris, avec une première étude sur la formulation de la suspension et les paramètres d'impression. Les dépôts ont ensuite été caractérisés, tant à l'état cru qu'à l'état fritté.

Références

[1] Subramanyam, G. et al. Challenges and Opportunities for Multi-Functional Oxide Thin Films for Voltage Tunable Radio Frequency/Microwave Components. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (19), 191301.
[2] Kaydanova, T. et al. Direct Inkjet Printing of Composite Thin Barium Strontium Titanate Films. *J. Mater. Res.* **2003**, *18* (12), 2820–2825.
[3] Friederich, A. et al. Microstructure and Microwave Properties of Inkjet Printed Barium Strontium Titanate Thick-Films for Tunable Microwave Devices. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34* (12), 2925–2932.
[4] Kohler, C. et al. Effects of ZnO–B2O3 Addition on the Microstructure and Microwave Properties of Low-Temperature Sintered Barium Strontium Titanate (BST) Thick Films. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2013**, *10* (s1), E200–E209.

☐ **Oral** ☒ **Poster**

Cocher la case souhaitée.

ÉLABORATION DE CÉRAMIQUES POREUSES CATALYTIQUES POUR LA PRODUCTION DE BIOGAZ

Victor BOUCHAIB, Thomas GUILLEMAIN, Sylvie FOUCAUD, Romain LUCAS-ROPER

Univ. Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, 12 rue Atlantis, F-87000 Limoges, France

Résumé

La valorisation du biogaz venant des centres de stockage et de la méthanisation est une stratégie qui rentre en adéquation avec les enjeux actuels posés par la transition énergétique, le but étant de diminuer la quantité de CO_2 produit. Pour ce faire, les réactions catalytiques de méthanation ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$) et de reformage ($CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$) sont des points clés dans le cadre de cette transition [1]. Des catalyseurs permettant ces réactions existent déjà mais sont cependant constitués de métaux nobles coûteux (Ru et Rh) qui ne rentrent pas dans la démarche verte du procédé.

L'objectif de cette étude est d'élaborer un support catalytique en utilisant une céramique poreuse à base de SiC(O), et au sein de laquelle il sera possible d'incorporer les phases catalytiques d'intérêt par exemple Ni. Le procédé Polymer Impregnation Pyrolysis (PIP) est choisi pour synthétiser ces objets car il permet le contrôle de la composition chimique et de la mise en forme de la céramique. Pour générer la porosité au sein du matériau, les agroressources comme les fibres lignocellulosiques seront utilisées comme préformes porogènes.

Les fibres lignocellulosiques, sous forme de papier Kraft (KPP), sont imprégnées avec un précurseur précéramique à base de SiC(O) (AHPCS ou TEOS). Cette imprégnation permet de mettre en forme la céramique tout en contrôlant sa structure finale via une réplication des fibres lors d'un traitement thermique allant jusqu'à 1 000°C. Les imprégnations sont effectuées sur deux types de papiers, l'un brut, c'est-à-dire sans modification chimique, et le second fonctionnalisé avec des groupements propargyles afin de moduler les interactions fibres-précurseur précéramique. Les manipulations sont effectuées à pression atmosphérique (sous air) ou sous vide (Figure 1). Les papiers, les précurseurs précéramiques, et les céramiques obtenues sont caractérisés pour déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques et leur structure (rhéologie couplée à la spectroscopie infrarouge, ATG/ATD, DRX, MEB, BET, porosimétrie au mercure).

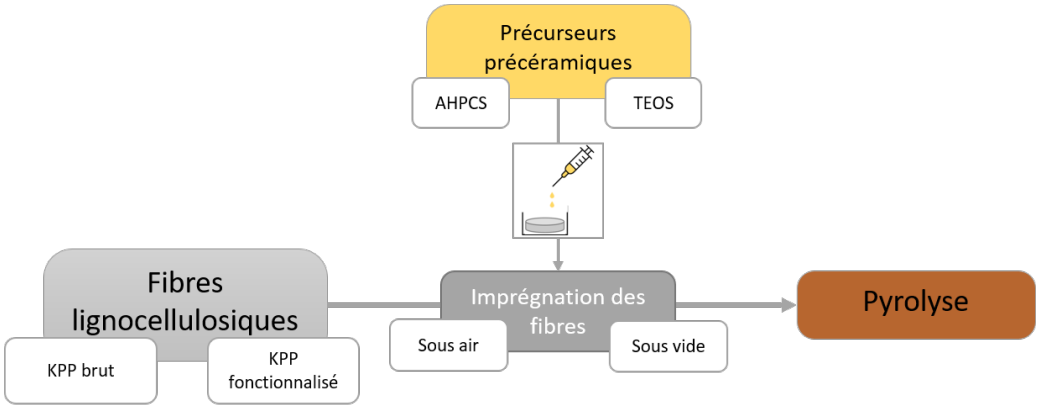


Figure 1 : Protocole expérimental de l'élaboration de céramiques poreuses

Références

[1] R. G. Grim, A. T. To, C. A. Farberow, J. E. Hensley, D. A. Ruddy, et J. A. Schaidle, « Growing the Bioeconomy through Catalysis: A Review of Recent Advancements in the Production of Fuels and Chemicals from Syngas-Derived Oxygenates », *ACS Catal.*, vol. 9, nº 5, p. 4145-4172, mai 2019, doi: https://10.1021/acscatal.8b03945

p Oral	X Poster

DENSIFICATION, MICROSTRUCTURE AND ELASTIC PROPERTIES OF MICROWAVE-SINTERED SnO_2, ZnO and Zn_2SnO_4

Petra SIMONOVA[1], Willi PABST[1], Lucie KOTRBOVA[1], Clémence PETIT[2], Christophe MEUNIER[2], François VALDIVIESO[2]

[1] Department of Glass and Ceramics, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic
[2] Mines Saint-Etienne, CNRS, UMR 5307 LGF, Saint-Etienne, France

Résumé

Tin oxide (SnO_2) and zinc oxide (ZnO) are functional ceramics used for applications as varistors, electrodes, gas sensors or catalysts. SnO_2 has a very poor sinterability because the main sintering mechanism is non-densifying: surface diffusion at temperatures below 1000°C and evaporation-condensation at temperatures above 1300°C. This specific sintering behaviour can be used to study the effect of the microstructural evolution on some properties, such as elastic properties [1,2]. On the other hand, ZnO can be densified easily. ZnO and SnO_2 can be mixed to create a composite containing the Zn_2SnO_4 spinel phase.
The aim of this study was to investigate the properties of SnO_2, ZnO and their composites sintered by conventional (CV) and microwave (MW) sintering.
For this purpose, different samples were prepared from commercial powders: pure SnO_2, pure ZnO and SnO_2/ZnO mixtures with different weight ratios (8:2, 2:8 and 1:1). Pellets were pressed and sintered with various thermal cycles. MW sintering was performed in a multimode cavity, with and without a silicon carbide susceptor [3]. Then the sintered samples were characterized: linear shrinkage, bulk density, phase composition, microstructures and elastic properties. The samples were also heated in a single-mode cavity to understand better its behaviour under MW.
All the samples were densified by MW with and without SiC, which proves that all the compositions had a high MW coupling ability. MW powers vs temperature curves show variations of powers, which can be related to the evolution of material's dielectric and electric properties. In the case of pure SnO_2, the porosity and bulk density remained constant and no shrinkage occurred even at 1400 °C, but the elastic properties significantly changed for the samples sintered at high temperatures. This can be related to the non-densifying sintering mechanisms of this material. The final properties were similar for CV and MW-sintered samples for pure SnO_2 and ZnO. But in the case of composites, significant differences were observed between CV and MW sintering. The spinel phase was detected above 900°C for both CV and MW sintering. However, the porosity and bulk density were different for both types of sintering.

Référence

[1] P. Šimonová, E. Gregorová, W. Pabst, Young's modulus evolution during sintering and thermal cycling of pure tin oxide, *J. Eur. Ceram. Soc* **41** (2021) 7816-7827.
[2] P. Šimonová, L. Kotrbová, W. Pabst, V. Nečina, P. Bezdička, Elastic properties and microstructure evolution of ceramics based on tin oxide and zinc oxide prepared by conventional sintering, *J. Eur. Ceram.* (in review)
[3] N. Khalile, C. Petit, C. Meunier, F. Valdivieso, Hybrid microwave sintering of Zirconia Toughened Alumina in a multimode cavity - Influence of the content of 3 mol% yttria stabilized zirconia and sintering configurations, *Open Ceram.* **14** (2023) 100371.

p Oral	X Poster

ÉLABORATION ET PROPRIÉTÉS D'ÉMISSION DE CÉRAMIQUES TRANSPARENTES ZnS DOPÉES Cr^{2+}

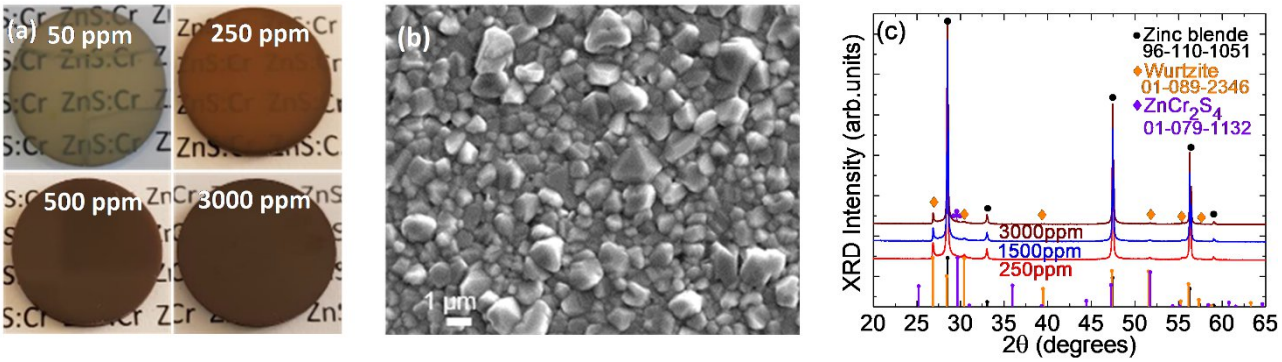
Sharvanee MAUREE [1], Kirill EREMEEV [2], Guillaume DURAND [1], Pavel LOIKO [2], Alexandre LE COZ [1], Marine POITOU [1], Florent STARECKI [2], Virginie NAZABAL [1], Patrice CAMY [2], Alain BRAUD [2], Odile MERDRIGNAC-CONANEC [1]

[1] Université de Rennes, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR 6226, 35000 Rennes, France

[2] Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France

Les céramiques de sulfure de zinc (ZnS) dopées Cr^{2+} sont des matériaux lasers accordables large bande et lasers à modes bloqués (Mode-locked laser) à la femtoseconde émettant à 2,1–2,5 µm ($^5E \rightarrow {}^5T_2$ (^5D)) [1]. Ces céramiques de haute qualité sont généralement fabriquées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) suivi d'un pressage isostatique à chaud et le dopage au chrome est assuré par diffusion thermique. Ce processus est complexe et coûteux et les céramiques obtenues présentent une distribution non uniforme des ions dopants Cr^{2+}.

Dans ce travail, nous proposons un mode d'élaboration par pressage à chaud qui, réalisé à partir de nanopoudres de haute pureté obtenues via une méthode de combustion originale, permet de produire des céramiques ZnS transparentes de qualité optique supérieure à celle du ZnS CVD [2]. De plus, le dopage *in situ* au cours de la synthèse assure une meilleure homogénéité de la répartition de l'ion dopant au sein de la céramique que le dopage par diffusion thermique. Le pressage à chaud est réalisé à 950°C sous une pression de 120 MPa et une large gamme de concentrations de dopant, allant de 50 à 3 000 ppm, a été explorée. Les céramiques ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopies FTIR et Raman. Le spectre de luminescence de ZnS dopé Cr (250ppm) a été mesuré sous excitation à 1550 nm sur une large gamme de températures (12 – 300 K). Les céramiques présentent une émission large et un long temps de vie du niveau $^5E(^5D)$ (~6 µs).



(a) Photographies de céramiques ZnS : Cr^{2+} (b) Image MEB de la surface de la céramique dopée 250 ppm après attaque thermique (c) Diagrammes DRX des céramiques

Références

[1] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, C. Kim, "Progress in Cr^{2+} and Fe^{2+} doped mid-IR laser materials," Laser Photon. Rev. 4(1), 21-41 (2010).

[2] G. R. Durand, N. Hakmeh, V. Dorcet, V. Demange, F. Cheviré, O. Merdrignac-Conanec, "New insights in structural characterization of transparent ZnS ceramics hot-pressed from nanocrystalline powders synthesized by combustion method," J. Eur. Ceram. Soc. 39(10), 3094-3102 (2019).

p Oral	p Poster

Elaboration de biocéramiques à propriétés antibactériennes pour applications dentaires

Elora BESSOT [1,2], Jean-Bernard TOMASSINO [1], Laurence BOIS[1], Laurence HEINRICH-BALARD[2], Arnaud LAFON[1,3], Laurent GREMILLARD[1], Solène TADIER[2], Nina ATTIK[1,3]

[1] Université de Lyon — Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5615, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Villeurbanne, France
[2] Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS UMR 5510, Villeurbanne, France
[3] Faculté d'Odontologie, Université Lyon 1, 11 Rue Guillaume Paradin, 69008 Lyon, France

Résumé

Actuellement, la forte augmentation de la résistance aux antibiotiques constitue l'une des menaces les plus graves pour la santé. Un dispositif médical doté de propriétés antibactériennes spécifiques permettrait de réduire la résistance aux antibiotiques et constituerait donc un véritable enjeu de santé publique. Dans ce contexte, la présente étude se concentre sur le développement et l'accès à de nouveaux biomatériaux dentaires de restauration avec des surfaces antimicrobiennes texturées. La méthodologie utilisée ici consiste à mettre en synergie l'effet de complexes métallo-antibiotiques (CAMs) avec l'architecture (porosité, rugosité, etc.) de biocéramiques résorbables obtenues par fabrication additive [1].

La synthèse de CAMs est basée sur la combinaison d'ions métalliques (Ag, Cu, Zn) avec des ligands antibiotiques (sulfonamides, quinolones, etc.) dans un milieu éthanoïque et ammoniacal menant à la précipitation de cristaux [2]. Les complexes formés sont caractérisés par DRX monocristal/poudre et par MEB.

L'objectif est ensuite de contrôler la cinétique de libération de ces CAMs en optimisant leur chargement (proportion, et localisation en surface ou à cœur) dans des scaffolds résorbables à base de phosphate de calcium (CaP). Ceux-ci sont mis en forme par impression 3D (Robocasting), à partir d'une pâte cimentaire composite qui évolue au cours du temps par réaction de prise. L'utilisation de pâtes « à prise hydraulique » est assez peu développée pour ce genre d'applications, mais représente une voie prometteuse qui permet d'éviter les traitements thermiques classiquement utilisés pour les étapes de déliantage et de frittage de céramiques obtenues par impression 3D. L'enjeu est alors de formuler des pâtes dont la réaction de prise permet d'obtenir des propriétés rhéologiques adéquates pour l'extrusion sur une fenêtre temporelle suffisamment large malgré la réaction de prise. C'est pourquoi les pâtes (+/- chargées en CAMs) seront caractérisées par des mesures rhéologiques spécifiques. Après prise, la pâte cimentaire composite, préparée à partir d'une poudre de CaP obtenue par voie solide-solide, permet d'obtenir un matériau dont la partie inorganique est composée d'un mélange de phosphate tricalcique β (β-TCP) et d'hydroxyapatite. Ces matériaux sont alors caractérisés par DRX, MEB et tomographie.

D'un point de vue fondamental et clinique, cette étude fournit des modèles de biomatériaux originaux pour évaluer la cinétique de libération des complexes antibactériens. Elle fournit également de nouvelles stratégies pour les biomatériaux implantés en 3D avec des performances élevées pour les applications dentaires et biomédicales.

Références

[1] *Ramirez Caballero, S. S. et al., J Mater Sci: Mater Med 30, 6 (2018).*
[2] *Tommasino, J.-B., Renaud, F. N. R., Luneau, D. & Pilet, Polyhedron 30, 1663–1670 (2011).*

p Oral	x Poster

Caractérisation microstructurale et fonctionnelle de zircones nanostructurées dopées à l'Yttrine, en vue d'une application dentaire

E. Roitero [1], H. Reveron[1], V. Garnier[1], L. Gremillard[1], J. Chevalier[1]

[1] *Université de Lyon-INSA de Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, 20 Avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France.*

Résumé

La zircone est l'un des matériaux céramiques les plus intéressants d'aujourd'hui en raison de sa combinaison unique de propriétés: haute résistance et ténacité à température ambiante, dureté, résistance à l'usure, stabilité à haute température et faible conductivité thermique. Récemment, le marché de la zircone dentaire stabilisée à l'Yttrine (YSZ) a montré un intérêt croissant pour le développement de nuances avec une translucidité plus élevée afin de se rapprocher de l'esthétique des dents naturelles, sans compromettre les propriétés mécaniques et la résistance à la dégradation à basse température (souvent appelé vieillissement). La transparence limitée de cette famille de céramiques est due à la diffusion de la lumière visible tant par la porosité que par les joints de grains, à cause de la biréfringence inhérente à la structure quadratique. Pour réduire l'effet négatif de la biréfringence sur les propriétés optiques, il est possible de diminuer la taille des grains vers des tailles nanométriques pour limiter le coefficient de diffusion.

Pour atteindre cet objectif, il est possible de développer des céramiques de zircone denses dopées à l'Yttrine avec des grains inférieurs à 100 nm et des porosités de taille inferieure a 50nm avec des méthodes de frittage sans pression [1], [2]. En réduisant la taille de grains et en variant la quantité d'Yttrine, on influence la transformabilité de la phase quadratique en monoclinique sous l'application de contraintes mécaniques, ce qui peut aussi améliorer les propriétés mécaniques finales tout en gardant des meilleures propriétés optiques [2]. Il est ainsi possible d'obtenir des céramiques avec un compromis propriétés mécaniques/propriétés optiques adaptable selon les besoins pour des applications spécifiques.

Dans cette étude, le contenu d'Yttrine dans les zircones nanostructurées varie entre 1.5 % et 8 % molaire, tout en gardant une taille de grains inférieure à 100 nm. Des céramiques avec des nanograins quadratiques et cubiques, ou un mélange des deux, ont été caractérisées : leur microstructure, la composition des phases, les propriétés optiques et mécaniques (dureté) ont été caractérisées en fonction du taux de dopants.

Il apparaît que ces zircones, possédant des tailles de grains inférieures à 100 nm et une porosité inférieure à 50 nm, présentent un meilleur compromis entre translucidité, propriétés mécaniques et stabilité hydrothermale que les zircones utilisées jusqu'ici pour des applications dentaires. Cette étude se poursuit aujourd'hui dans le cadre du projet ANR DIPLOMAT (CIRIMAT, ICMCB, MATEIS) en profitant des approches de frittage à basse température.

Références

[1] O. Akhlaghi and al., Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 7187-7195
[2] E. Roitero and al., Journal of the European Ceramic Society 43 (2023) 2852-2863

☐ **Oral** ■ **Poster**

Review and perspectives in characterizing anisotropic fracture of Nacre-like alumina composites

Benjamin BERT [1], Thomas DUMINY[1], Aurélien DOITRAND [1], Sylvain MEILLE [1]

[1] *Univ Lyon, INSA Lyon, UCBL, MATEIS UMR CNRS 5510, Villeurbanne, F-69621, France*

Résumé

Due to their brick-and-mortar microstructure (monocrystalline alumina platelets + an amorphous phase), Nacre-Like Alumina (NLA) composites exhibit high strength and toughness compared to pure alumina [1,2,3,4]. The anisotropy of the material manifests itself by the definition of three main directions of solicitation [2], *i.e.* the *Across*, *Along* and *Between* ones (see Figure below).

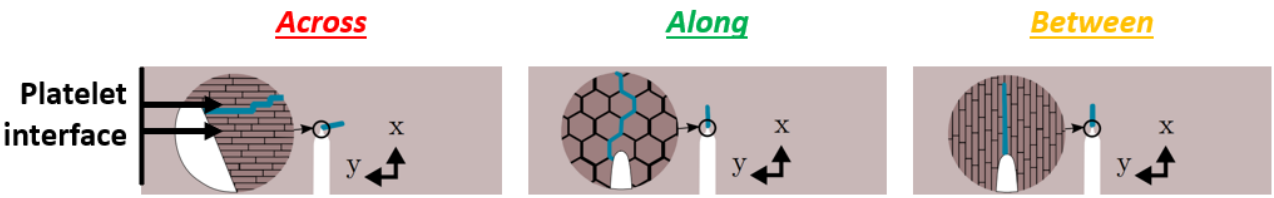


Figure: Schematic representations of the three main orientations of NLA [2]

The complete mechanical characterization of these directions needs to be done to fully understand the behavior of the material in order to use it in various applications, in particular to know which direction is the weakest/strongest, where does the crack initiates and for which loading, how does the crack propagate and what are the toughening mechanisms that occur to reinforce the material.

In order to approach all of these issues, a lot of experimental technics have been used in original ways: Raman spectroscopy [1], micro-tomography [2], micro-cantilever tests [2,4], wedge splitting tests [3], etc., and key conclusions can be drawn from the experiments led. However, the characterization of the *Along* and *Between* orientations is not complete yet, so other tests have to be done in this perspective.

Références

[1] H. Saad. Processing, microstructural and mechanical characterization of nacre-like alumina. PhD Thesis, *INSA Lyon* (2021). http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI009/these.pdf

[2] T. Duminy *et al.* Anisotropic fracture in nacre-like alumina. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 123 (2023). https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2022.103710

[3] T. Duminy. Multi-scale characterization and simulation of fracture in nacre-like ceramics. PhD Thesis, *INSA Lyon* (2023).

[4] R. Henry *et al.* Interface failure in nacre-like alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.068

☐ **Oral** ☑ **Poster**

Auto-diagnostique dans les matériaux céramiques par tomographie électrique

Antoine BIDENT [1], Francis REBILLAT [1], André EBEL[1], Bruno DUBROCA[2]

[1] Université de Bordeaux, CNRS, Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, UMR 5801, 33600, Pessac, France
[2]CEA, DAM, CESTA, 33114, Le Barp, France

Résumé

Les matériaux composites à matrice céramique (CMC) ou les céramiques monolithiques sont des matériaux généralement rigides et dont les propriétés mécaniques à rupture ou l'initiation d'une fissuration est fortement liées à la présence de défauts (pores ou fissures). Afin de réaliser le suivi de leurs dégradations sous contrainte plusieurs méthodes de caractérisation sont communément utilisées comme l'analyse par rayon X, la thermographie ou l'analyse par émission acoustique. Cependant, ces méthodes ne sont pas les plus utilisables en cours d'application car elles nécessitent l'installation d'un dispositif pouvant être invasif. Par contre, pour une méthode, ce n'est pas le cas : le suivi par mesure de résistance électrique. En effet, le suivi de la dégradation des matériaux par mesure de résistance électrique est à l'heure actuelle de plus en plus employé, mais son utilisation reste limitée au système 4- points. Cela permet un suivi global de l'échantillon mais ne permet pas la localisation précise d'une zone endommagée. Il est possible de multiplier les points de mesure (analyse multipoints), afin de localiser de manière approximative la zone où le matériau aura subi le plus d'endommagement. Afin d'obtenir un suivi plus local, et ainsi permettre la détection précise des défauts, la tomographie électrique devient une solution attractive. Cette technique consiste en la reconstruction de la distribution de la conductivité électrique du matériau, afin de détecter précisément la position d'un endommagement (modification locale de la conductivité électrique). Cette technique a été dans un premier temps développé sur des composites à matrice organique, notamment Cf/CFRP [1], puis étendue aux CMC Cf/SiC. Mais dans le cas des CMC SiCf/SiC cela reste plus délicat de par la nature aléatoire des chemins conducteurs [2]. Deux matériaux, se différentiant de par l'architecture de la phase conductrice électriquement, seront présentés : un CMC SiCf/SiC avec interphase pyrocarbone, et un CMC SiCf/SiC avec infiltration d'un alliage de silicium. Concernant la reconstruction de la distribution de la conductivité électrique par tomographie électrique, le logiciel Freefem++, qui est un outil de résolution des équations différentielles par la méthode des éléments finis, sera utilisé pour la résolution de l'équation du champ électrique. Cette méthode consiste en la résolution de deux problèmes : (1) le problème direct, qui est résolution de l'équation du champ électrique dans un domaine donné, puis (2) le problème inverse, qui est l'établissement d'une fonction de minimisation entre un vecteur de tension mesuré et prédit par le programme. Ceci permet la détection des défauts comme présenté dans la figure ci-dessous, ou la chute de la conductivité électrique témoigne bien de la présence d'un défaut.

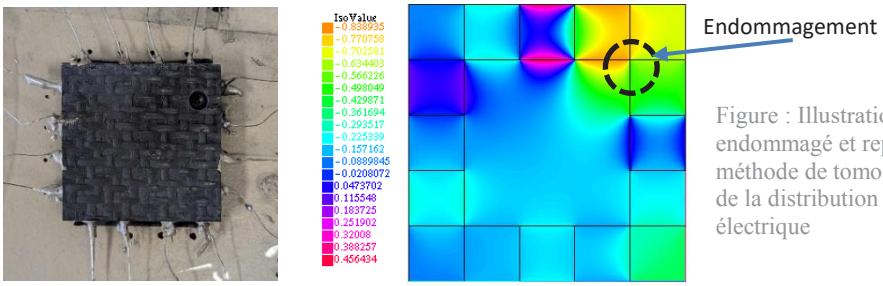


Figure : Illustration de l'échantillon endommagé et représentation par la méthode de tomographie électrique de la distribution de la conductivité électrique

Références

[1] S. Nonna and al, Application of electrical impedance tomography to an anisotropic carbon fiber-reinforced polymer composite laminate for damage localization, Composites Science and Technology 160 (2018) 231–236, DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.03.031

[2] X. Gaoaand al, Damage detection in 2.5D C/SiC composites using electrical resistance tomography, Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 3583–3593, DIO: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.046

☐ **Oral** ■ **Poster**

Elaboration de composites modèles unidirectionnelles $C_f/UHTC_m$ par sels fondus

Alexandre EL MELHOUFI [1], Laurence MAILLÉ [1], James BRAUN [1-2], Francis REBILLAT[1]

[1] Laboratoire des composites thermostructuraux UMR 5801 (Université de Bordeaux, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac)
[2] CEA/DAM, Le Ripault (CEA, BP16, F-37260 Monts)

Résumé

L'exploration spatiale nécessite l'envoi de navettes et de sondes spatiales dans l'espace. Ces engins spatiaux doivent parfois atterrir sur d'autres planètes ou, une fois leur mission dans l'espace terminée, retourner sur Terre. Pour cela, ils doivent franchir l'atmosphère de la planète en question : c'est la rentrée atmosphérique. En pénétrant dans l'atmosphère, l'engin spatial traverse des couches atmosphériques de plus en plus denses à des vitesses hypersoniques. La friction générée est telle que l'engin spatial doit résister à des températures entre 2000 et 2500°C pendant 5 à 10 minutes. A cette température, les espèces chimiques présentent dans l'atmosphère (O_2, H_2O) ont un fort pouvoir oxydant. Or, les boucliers thermiques actuellement en application sont des composites à matrice céramique C_f/C_m et SiC_f/SiC_m [1] dont la faible résistance à l'oxydation à haute température limite leurs utilisations. De récentes études ont montré que l'ajout de céramiques ultra-réfractaires (UHTC) dans des composites est une voie prometteuse pour garantir la protection des structures aérospatiales. Cependant, les composites céramiques à matrice UHTC obtenus par des techniques conventionnelles (CVD, CVI, PIP, SIP, RMI, …) présentent une porosité à cœur importante [2]. Cette porosité diminue considérablement la résistance à l'oxydation de ces matériaux ainsi que leur durée de vie.

Pour élaborer un composite $C_f/UHTC_m$ densifié à cœur, une rupture technologique est nécessaire. Dans la littérature, une voie d'élaboration innovante pour la synthèse d'UHTC est la synthèse en sels fondus [3]. Cette méthode novatrice pour la synthèse d'UHTC est en rupture avec les techniques conventionnelles et comporte plusieurs avantages : une température de réaction nettement plus basse, un contrôle de la morphologie, de la taille et de la structure des produits ainsi qu'un fort potentiel pour des applications industrielles. Des composites modèles unidirectionnelles (UD) $C_f/UHTC_m$ sont réalisés en synthèse par sels fondus pour évaluer l'influence des différents paramètres du procédé sur l'élaboration des composites modèles. La préforme fibreuse est constituée de fils de carbone enrobés au préalable de pyrocarbone (PyC) par dip-coating pour les protéger de la corrosion des sels fondus. Plusieurs matrices UHTC sont élaborées afin de comparer l'infiltration des différentes matrices UHTC dans la préforme fibreuse. Les composites modèles UD sont ensuite caractérisés à l'aide de divers moyens de caractérisations chimiques et microstructurales afin de déterminer la nature chimique et la microstructure des phases synthétisées et évaluer la porosité.

Références

[1] : N. P. Padture, « Advanced structural ceramics in aerospace propulsion », *Nat. Mater.*, vol. 15, nº 8, p. 804-809, août 2016, doi: 10.1038/nmat4687.
[2] : C. Liégaut, « Élaboration de composites à matrice céramique ultra-réfractaire résistants aux très hautes températures sous flux gazeux », thèse, Université de Bordeaux, 2018. Consulté le : 12 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur : https://theses.hal.science/tel-01807643
[3] : T. Kimura, « Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders », in *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, C. Sikalidis, Éd., InTech, 2011. doi: 10.5772/20472.

☒ **Oral** ☒ **Poster**

Elaboration de Composites à Matrice Céramique à fibres courtes

Ulysse LEGALLOIS [1], Patrick HOURQUEBIE[1], Sophie BEAUDET-SAVIGNAT[1], Damien Brandt[1] et Jean-François GERARD[2]

[1] CEA, DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France.
[2] Laboratoire d'Ingénierie de Matériaux Polymère (IMP) à l'INSA Lyon, 17 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne.

Résumé

Les Composites à Matrice Céramique (CMC) possèdent de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne tenue en température (> 1000 °C) même sous atmosphère oxydante. Ils sont constitués d'une matrice céramique (carbure ou oxyde) et d'un renfort fibreux en carbone ou céramique. Cette classe de matériaux possède de très bonnes propriétés mécaniques spécifiques par rapport à des monolithes céramiques ou des alliages.

Les CMC à fibres continues se présentent comme de bons candidats pour des applications structurales en ambiances sévères notamment en température, et en particulier dans le domaine aéronautique et aérospatial. Cependant, leur mise en œuvre complexe et onéreuse représente souvent un obstacle pour une utilisation large de ces matériaux. En effet, l'accès à des géométries complexes avec ce type de matériau est limité : le tissage et l'imprégnation par la matrice de préformes 2D, 2,5D ou 3D est un savoir-faire difficile à acquérir.

Dans l'intérêt de réduire les coûts et la complexité de production de ce type de matériau, l'introduction de fibres courtes au sein du monolithe céramique pourrait permettre d'augmenter la ténacité du matériau sans passer par l'étape de tissage de fibres. La méthode de mise en œuvre serait simplifiée, mixant des procédés de plasturgie des polymères et de traitements thermiques des céramiques.

Pour les CMC oxyde/oxyde, le concept de tolérance à l'endommagement repose à la fois sur la porosité matricielle qui permet de dissiper l'énergie de fissure mais aussi sur l'interface faible entre la matrice et la fibre. En effet, cela permet une déviation des fissures le long des fibres permettant ainsi d'éviter la rupture catastrophique du matériau céramique. La méthode d'élaboration de ce type de matériau joue un rôle majeur sur les propriétés thermomécaniques, que ce soit au niveau de la maîtrise de la porosité, de la longueur des fibres et/ou de leur orientation et du taux de chacun des constituants.

Des travaux ont été menés pour mettre en œuvre des composites oxyde/oxyde à base de fibres courtes d'alumine et d'une poudre d'alumine de haute pureté. L'objectif est de maintenir une longueur de fibres de l'ordre du millimètre pour obtenir une amélioration significative du matériau. La méthode de mise en œuvre et les premier résultats obtenus seront présentés.

Références

[1] F. W. Zok, « Developments in oxide fiber composites », Journal of the American Ceramic Society, vol. 89, no 11, p. 3309-3324, 2006.

[2] C. B. Ramdane et al., « Microstructure and mechanical behaviour of a NextelTM610/alumina weak matrix composite subjected to tensile and compressive loadings », Journal of the European Ceramic Society, vol. 37, no 8, p. 2919-2932, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.042.

[3] A. Scola, N. Eberling-Fux, S. Turenne, et E. Ruiz, « New liquid processing of oxide/oxide 3D wowen ceramic matrix composites », Journal of the American Ceramic Society, vol. 102, no 6, p. 3256-3268, 2019.

[4] M. Schmücker et P. Mechnich, « Improving the microstructural stability of NextelTM 610 alumina fibers embedded in a porous alumina matrix », Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, no 7, p. 1888-1890, 2010.

[5] J. Winkelbauer, G. Puchas, S. Schafföner, et W. Krenkel, « Short fiber-reinforced oxide fiber composites », International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 19, no 2, p. 1136-1147, 2022, doi: https://doi.org/10.1111/ijac.13931.

☐ **Oral** ☒ **Poster**

Usinage non débouchant par jet d'eau abrasif d'un composite à matrice céramique oxyde-oxyde

Manon LATOUR[1], Laurent CROUZEIX[2], Gilles DUSSERRE[1], Claire MOREL[2], Rédouane ZITOUNE[2], Thierry CUTARD[1], Jean-Charles MALENFANT[3]

[1] ICA, Université de Toulouse, CNRS, IMT Mines Albi, INSA, ISAE-SUPAERO, UPS, Campus Jarlard, F-81013 Albi, France
[2] ICA, Institut Clément Ader (ICA), UMR-CNRS 5312, INSA, UPS, Mines Albi, ISAE, Université de Toulouse, 133 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France
[3] Safran Ceramics, Safran Tech, 105 avenue Marcel Dassault, 33700 MERIGNAC, France

Résumé

Les matériaux composites à matrice céramique (CMC) sont principalement utilisés dans l'industrie aéronautique et spatiale pour des applications structurales à haute température. L'emploi de CMC oxyde/oxyde (CMC Ox-Ox) est envisagé dans certaines pièces de moteur d'avions civils comme les arrière-corps, notamment pour contribuer à réduire l'impact environnemental d'avions civils à motorisations thermiques en augmentant les températures de fonctionnement. Pour ces applications, l'environnement extérieur peut être la source de nombreux dommages. Dans ce contexte, pouvoir réparer de telles pièces est un enjeu important, notamment en ayant recours à des procédés de réparation inspirés de ceux utilisés pour les composites à matrice organique, après adaptation aux spécificités des CMC Ox-Ox.
Les travaux considérés ici s'inscrivent dans le cadre d'une thèse réalisée entre l'Institut Clément ADER et la société SAFRAN CERAMICS. La présente communication porte sur des travaux de préparation d'un composite oxyde-oxyde en vue de sa réparation.
Dans la plupart des cas, la pièce endommagée est usinée en début de process de réparation pour la réalisation de deux objectifs : le retrait de la zone endommagée afin de stopper la propagation du dommage, ainsi que la préparation d'une surface présentant une géométrie et un état de surface favorisants la tenue d'un patch collé. Plus particulièrement, nous nous intéressons à la capacité de réaliser un usinage non débouchant par jet d'eau abrasif. Dans un premier temps, la structure et la définition détaillée d'un plan d'expérience d'usinage du CMC Ox-Ox par JEA sont présentées. Dans un deuxième temps, les résultats du plan d'expérience sont analysés en termes de profondeur usinée, de caractérisation des états de surface et les types de dommages générés (dégradation mécanique de la matrice, rupture de fibres, délaminage, fissuration…).
Les principales méthodes de caractérisation mises en œuvre sont la microscopie confocale, la microscopie électronique à balayage et la tomographie par rayons X. Dans un troisième temps une analyse et une discussion des résultats sont proposées. Les résultats montrent une capacité du procédé d'usinage à maîtriser une profondeur usinée et une possibilité d'accéder à des paramètres d'état de surface et à des modes d'enlèvement de matière.

☐ **Oral** **X Poster**

Élaboration de composites à matrices céramiques : étude du procédé d'infusion de résine liquide.

Jnanesh GOPALE GOWDA[1], Paul BARAL[1], Renaud FERRIER[1], Sébastien SAUNIER[1]

[1] *Mines Saint-Etienne, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, F-42023 Saint-Etienne, France*

Résumé

Comprendre le transfert de fluides dans les milieux poreux est nécessaire pour modéliser certains procédés de fabrication de matériaux composites [1]. Malheureusement, les modèles actuels ne parviennent pas toujours à prédire correctement le comportement des écoulements dans le cas où le milieu poreux est insaturé, et notamment les temps d'infusion. L'utilisation d'échantillons modèles à matrice céramique, permettant de limiter et de contrôler la variabilité géométrique du réseau poreux, est une manière d'isoler les paramètres influençant les régimes d'imprégnation de résine dans le matériau. Cette étude trouve des applications dans le domaine médical (céramique/polymère). Elle pourra aussi s'étendre à d'autres types de composites et donc d'autres domaines comme les transports ou l'énergie (fibres de carbone/époxy, fibres de lin/thermoplastiques etc).

L'objectif à moyen terme est de développer des modèles pour mieux comprendre le transfert de fluides dans les milieux poreux insaturés et prévoir les cinétiques de remplissage basées sur des paramètres matériaux mesurables. Pour ce faire, les travaux en cours ont pour but de construire une base de données expérimentale. Ces travaux comportent trois tâches principales. Il s'agit tout d'abord de produire des pièces céramiques poreuses et perméables par métallurgie des poudres. Le but est de contrôler la géométrie et la distribution des porosités en utilisant des porogènes. La deuxième tâche correspond à la caractérisation de la porosité résultante. Elle est réalisée par microscopie électronique à balayage, porosimétrie au mercure et µ-tomographie aux rayons X, afin de comprendre la structure interne (distribution des pores) de l'échantillon en 3D [2]. Enfin, des tests d'infusion instrumentés sont effectués. Ils permettent de mesurer le débit et la pression lors de l'injection de fluide dans la préforme [3].

Ces travaux permettront de déterminer les paramètres morphologiques les plus représentatifs du milieu poreux afin de modéliser sa cinétique de remplissage par un fluide. Ils ouvriront la voie à une convergence entre expérience et modélisation numérique pour une meilleure compréhension et maîtrise du procédé d'infusion.

Références

[1] M. Blais, N. Moulin, P.-J. Liotier, and S. Drapier, 'Resin infusion-based processes simulation: coupled Stokes-Darcy flows in orthotropic preforms undergoing finite strain', Int. J. Mater. Form., vol. 10, no. 1, pp. 43–54, Mar. 2017, doi: 10.1007/s12289-015-1259-2.
[2] S. Nickerson, Y. Shu, D. Zhong, C. Könke, and A. Tandia, 'Permeability of porous ceramics by X-ray CT image analysis', Acta Mater., vol. 172, pp. 121–130, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.04.053.
[3] P. Baral, G. Pedoto, and S. Drapier, 'Indentification of saturated and transient transverse permeability of fibre reinforced fabrics', in ECCM20 Composites Meet Sustainability, Lausanne, Jun. 2022.

☐ **Oral** ☒ **Poster**

Cocher la case souhaitée.

Comportement sous torche oxyacétylénique d'une céramique ultra-réfractaire élaboré par frittage flash

Timothé MENARD [1], Laurence MAILLÉ[1], Nicolas TÉNÈZE[2], James BRAUN[1,2], Olivier LEDAIN[3], Francis REBILLAT[1]

[1] Laboratoire des composites thermostructuraux UMR 5801 (Université de Bordeaux, 3 allée de la Boétie, 33600 Pessac)

[2] CEA/DAM, Le Ripault (CEA, DAM, F-37260 Monts, France)

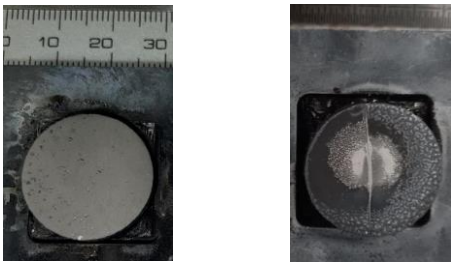
[3]CEA/DAM, CESTA (CEA,DAM, 15 avenue de la Sablière, F-33114 Le Barp, France)

Résumé

Les températures subies par les bords d'attaque lors d'une rentrée atmosphérique ou d'un vol hypersonique peuvent dépasser 2000 °C. Les composites C_f/C_m sont à ce jour les matériaux de référence pour les applications spatiales haute température mais sa faible résistance à l'oxydation au-dessus de 400°C ne permet pas de garantir sa tenue. Les céramiques ultra-hautes températures (UHTC) peuvent i) remplacer ou substituer partiellement le carbone de la matrice ou ii) apporter une protection de surface sous forme d'un revêtement. Les constituants les plus courant des UHTC sont les carbures (ZrC, HfC) et/ou les borures (ZrB_2, HfB_2). Ces matériaux forment lors de l'oxydation une couche d'oxyde, respectivement ZrO_2 ou HfO_2, continue mais poreuse. Pour augmenter l'efficacité de la protection face à la diffusion des espèces gazeuses oxydantes, du SiC peut être ajouté dans le système. Ainsi, une phase liquide de SiO_2 est formée et contribue à accroître l'efficacité de protection de la couche d'oxyde en remplissant la porosité de la couche de ZrO_2 ou HfO_2[1]. Malheureusement, ces matériaux UHTC sont difficiles à densifier par frittage naturel. Le processus de frittage flash (Spark Plasma Sintering) permet d'obtenir des taux de densification élevés et d'abaisser les températures de frittage de 100 à 200°C tout en générant une microstructure plus fine[2].

L'objectif de ce travail est de comparer la résistance à l'oxydation de matrices UHTC de composition (ZrB_2 + 20 $\%_{vol}$ SiC) obtenues par frittage flash à partir de trois mélanges pulvérulents non réactifs ou réactifs possédant des microstructures spécifiques. L'oxydation des matériaux est réalisée à partir d'une torche oxyacétylénique à environ 2000°C pendant des durées variables (jusqu'à 30 minutes) dans une atmosphère de combustion présentant un excès d'oxygène, en condition point d'arrêt. La vitesse de gaz en sortie de torche est d'environ 100 $m.s^{-1}$ (Fig.1).

Une relation entre les microstructures initiales et les cinétiques de dégradation est ensuite extraite et établie.



a) b)

Fig.1 Système non réactif (ZrB_2 + 20$\%_{vol}$SiC) a) avant et b) après 20 minutes d'oxydation

Référence :

[1] Opeka MM, Talmy IG, Zaykoski JA. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience. J Mater Sci 2004;39:5887–904. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.[2] Rangaraj L, Divakar C, Jayaram V. Fabrication and mechanisms of densification of ZrB2-based ultra high temperature ceramics by reactive hot pressing. J Eur Ceram Soc 2010;30:129–38. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.003.

☐ **Oral** ☒ **Poster**

Matériaux à Gradient de Propriétés (MGP) pour la propulsion spatiale

Guillaume PERNETTE [1,2], Lisa AUDOUARD [1,2,3], Louise SEVIN [1], Jean-François JUSTIN [1], Pierre BERTRAND [2], Cécile LANGLADE [2], Aurélie JULIAN-JANKOWIAK [1]

[1] ONERA, 29 Av. de la Division Leclerc, Châtillon (92320)
[2] Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UTBM, Sevenans (90400)
[3] Direction des systèmes orbitaux, CNES, Toulouse, 31410, France

Résumé

Les besoins en propulsion pour les véhicules spatiaux en orbite sont variés. Pour remplir des fonctions telles que les manœuvres orbitales ou de la désorbitation, des systèmes à propulsion chimique sont mis en œuvre. Or, l'un des principaux monergols utilisés, l'hydrazine (N_2H_4), ne sera bientôt plus utilisable du fait de la réglementation REACH. Pour pallier cela et augmenter les performances des propulseurs, des études sont menées afin de proposer des systèmes de propulsion alternatifs (nouveaux ergols « verts », systèmes sans refroidissement actif). Les nouveaux ergols induisent des températures plus élevées et la génération de vapeur d'eau dans les gaz de combustion. Ainsi, de nouvelles barrières thermique et environnementale doivent être recherchées pour assurer un fonctionnement du propulseur à des températures supérieures à 2000°C avec une atmosphère très oxydante ($50\%_{massique}$ d'H_2O). En collaboration avec le CNES et l'ICB, l'ONERA a proposé un système fondé sur un MGP céramique/métal déposé par plasma d'arc soufflé (Air Plasma Spray) pour répondre à ces nouvelles conditions [1 - 2].

Cependant, des tests de cyclage thermique, en environnement oxydant à des températures supérieures à 1600°C induisent une déstabilisation des phases présentes : la solution solide $Y_2Hf_2O_7$ et le tungstène (W). De nouvelles phases, telles que des tungstates d'yttrium (Y_2WO_6 ; $Y_2W_3O_{12}$), se forment dans les couches riches en céramique proches de la surface du MGP [2]. Toutefois, les mécanismes et cinétiques de formation de ces phases ne sont encore pas complètement élucidés. Ainsi, une nouvelle démarche est mise en œuvre afin d'expliquer ces phénomènes de dégradation. Dans un premier temps, une modélisation thermique temporelle a permis de prévoir les températures et les durées d'exposition auxquelles seront confrontées les différentes couches. Ensuite, une analyse thermodynamique a été utilisée pour étudier les systèmes en parallèle d'essais expérimentaux.

Ainsi, l'étude de systèmes MGP TR_2O_3-HfO_2/W (TR, Terre Rare) pour la compréhension des mécanismes d'oxydation du tungstène et de la formation des phases mixtes est d'un intérêt de premier ordre pour confirmer les capacités de protection de ces systèmes à Ultra Haute Températures en condition oxydante.

Des matériaux bicouches et multicouches « modèles » élaborés par frittage naturel ont donc été réalisés [2]. Des variations du taux massique de dopant, des terres rares utilisées ainsi que des dimensions des empilements sont investiguées. Ces pastilles ont été exposées à différentes températures comprises entre 800 et 1800°C, grâce à des moyens tels que des fours ou des bancs lasers. L'impact de l'atmosphère et des durées d'exposition est expliqué en s'appuyant sur des analyses physico-chimiques telles que des analyses DRX, la spectroscopie Raman ou encore des cartographies EDS. Les résultats obtenus sont confrontés avec les prévisions des calculs thermodynamiques.

Cette étude permet de comprendre les mécanismes d'endommagement d'un système MGP précédemment étudié ainsi que de proposer une alternative pertinente aux problèmes d'oxydation rencontrés.

Références

[1] Sévin L., « Développement de matériaux Ultra-Haute Température : optimisation des propriétés thermomécaniques d'un composite à gradient de propriétés », thèse de doctorat, UTBM, 2021.
[2] Audouard L., « Conception et caractérisation de matériaux ultra-haute température à gradient de propriétés », Thèse de doctorat, UTBM, 2023.

p Oral	☒ Poster

Contrôle de la cristallisation préférentiellement orientée de vitrocéramiques polaires.

Oussama ZWEIN [1], Maurice GONON [2], Marc DUQUENNOY [2], Rıdvan YILDIZ [3], Sandra ABDELOUHAB [4].

[1] Intitut Matériaux - Université de Mons, Rue de l'Epargne 56 - 7000 Mons, Belgique
[2] IEMN (CNRS 8520) Université Polytechnique Hauts-de-France, 59313 Valenciennes , France
[3] CERAMATHS - DMP, Université Polytechnique Hauts-de-France, 59600 Maubeuge, France
[4] Belgian Ceramic Research Center, Avenue Gouverneur Cornez 4 - 7000 Mons, Belgium

Résumé

Le présent travail porte sur les vitrocéramiques polaires basés sur les cristaux STS ($Sr_2TiSi_2O_8$) qui ont démontré leur potentiel pour la conception de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW), fonctionnels jusqu'à des températures d'environ 1000 °C [1-2]. Une spécificité de ces vitrocéramiques polaires est l'exigence d'une microstructure fortement orientée de manière préférentielle, induite par un mécanisme de cristallisation en surface, afin de favoriser l'effet piézoélectrique macroscopique.
Des travaux antérieurs ont montré une difficulté importante dans la maîtrise de l'orientation des plans cristallins STS en profondeur. Cependant, pour la génération d'ondes acoustiques de surface, un contrôle précis des propriétés piézoélectriques sur une profondeur correspondant à une longueur d'onde est indispensable (c'est-à-dire jusqu'à 1 mm pour les basses fréquences) [3].
À cette fin, le mécanisme de cristallisation du verre parent a d'abord été étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Sur la base de cette étude, des traitements thermiques ont été appliqués pour transformer le verre en vitrocéramique. Deux aspects ont été étudiés : i) L'influence de l'état de surface du verre parent et de son environnement sur la nucléation des cristaux STS orientés préférentiellement à la surface du verre parent ; ii). La croissance d'une couche cristallisée orientée préférentiellement de la surface vers la masse. Les microstructures des vitrocéramiques résultantes ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET). Nous démontrons que la croissance de la couche cristallisée de surface est régie par des mécanismes de diffusion à travers une composition de verre de transition séparant la couche cristallisée et le verre parent sous-jacent. Le contrôle de la vitesse de croissance de la couche cristalline joue un rôle clé pour maintenir une orientation haute et constante des plans STS (002) parallèles à la surface du substrat.

Références

[1] Dupla, F.; Renoirt, M.-S.; Gonon, M.; Smagin, N.; Duquennoy, M.; Martic, G.; Erauw, J.-P. A lead-free non-ferroelectric piezoelectric glass-ceramic for high temperature surface acoustic wave devices. J. Eur. Ceram. Soc. 2020, 40, 3759–3765.
[2] Renoirt, M.-S. Control of Crystallization and Properties of Strontium-Fresnoite Based Piezoelectric Glass-ceramics and Potential Application as Surface Acoustic Waves Devices. Ph.D. Thesis, University of Mons, Mons, Belgium, 24 June 2020.
[3] D. Royer and E. Dieulesaint, Elastic Waves in Solids (Springer, Paris, 1999), Vol. II, 446 pp.

☐ **Oral** x☐ **Poster**

Dynamic molding applied to ceramics materials: feasibility of the process and perspectives

Barbara INSERRA [1], **Ambra Paterlini** [2], **Edwin Courtial**[3], **Laurent Gremillard**[1]

[1] Univ Lyon, INSA Lyon, Université Lyon1, CNRS, MATEIS, UMR5510, 69621 Villeurbanne, France
[2] 3 Deus Dynamics, 69140 Rillieux-la Pape
[3] Univ Lyon, Université Lyon1, CNRS, CPE-Lyon, ICBMS, UMR 5246, 69622 Villeurbanne, France

Résumé

Despite significant advancements in ceramic Additive Manufacturing (AM) technologies, limitations persist, such as constraints related to part size and the need for supports in complex geometries, impacting surface and mechanical performance.

Dynamic Molding is an innovative printing technology based on extrusion-based AM principles, utilizing a granular phase (powder) as a dynamic molding system where manufacturing materials (inks) are dispensed. The key innovation lies in the powder's support, enabling larger and heavier objects without additional support structures, aided by the compressive force during printing.

This project aims to identify key parameters for process control and showcase its versatility. Interactions between powder and ink were analyzed by modifying rheological behaviors through ink formulation and dynamic mold composition.

Experimental results with alumina-based inks show the crucial role of the dynamic mold powder's nature and particle size distribution. Larger grain sizes (d_{50} = 100 µm) and different alumina formulations than the ink powder load enabled printing of large, complex 3D models (>150 cm3) with significantly improved surface roughness (Ra reduced by about 50%). Relative density values were more affected by ink formulation, with sintered samples exceeding 90%.

INFORMATIONS

Lieu de la conférence
EM Lyon Business School
51 cours Fauriel
Accès en transports en commun : Bus M6, arrêt Espace Fauriel

Visites
Le mercredi 20 mars
Sur inscriptions préalables
Départs groupés depuis l'EM Lyon à 18h15 vers le Planétarium (à côté de l'EM Lyon) et vers les bus réservés pour aller au centre-ville (pour le Musée d'Art et d'Industrie et la visite guidée du centre-ville)

Cocktail dînatoire
Mardi 19 mars à 19h
Espace Fauriel, derrière l'EM Lyon

Dîner de gala
Le mercredi 20 mars à 20h30
Restaurant Le Glasgow 1976
3 Place de l'Hôtel de Ville
Accès en transports en commun : tramway T1 ou T2, arrêt Hôtel de Ville

AVEC LA PARTICIPATION DE

FORMULACTION Scientific instruments
sinto
3DCERAM
GrindoSonic THE IMPULSE EXCITATION TECHNIQUE
setaram KEP TECHNOLOGIES
ribori INSTRUMENTATION
SETNAG