



Groupe Français de la Céramique

# JOURNÉES ANNUELLES

17 au 19 mars, Dijon

**Polytech Dijon**

9 Av. Alain Savary, 21000 Dijon

Tram T1 Dir. Quetigny. Arrêt Université



Page web des JA



Programme détaillé

### Comité local d'organisation



Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

F. Bernard, L. Combemale, J. Boudon, S. Le Gallet

R. Charvet, A. Kli

Y. Chergui, O. Daas



### Groupe Français de la Céramique

Jean-Marc Heintz (Présidente)

Delphine Godard (Secrétariat)



La conférence invitée de X. Deschanel, portant sur les Matériaux de décontamination des effluents radioactifs - Approche séparation/conditionnement est organisée conjointement avec la SFEN Bourgogne Franche-Comté.

# 17.03.2026

<b>12h15 – 13h15</b>	<b>Accueil des participants</b>		
<b>13h15 – 13h45</b>	<b>Discours d'ouverture</b>		
<b>13h45 – 14h15</b>	<b>Conférence invitée :</b> Geoffrey DARUT, ICB <i>Contrôle de la microstructure des revêtements céramiques par projection thermique</i>	<b>16h30 – 16h45</b>	<b>Présentation des exposants</b>
			3D Ceram      Grindosonic Malvern Panalytical      Setnag
<b>14h15 – 15h45</b>	<b>Session Revêtement et Recyclage/Décarbonation</b>	<b>16h45 – 17h45</b>	<b>Session Fabrication additive</b>
<b>14h15</b> Pascal MARCHET, IRCER <i>Élaboration de couches épaisses de matériaux piézoélectriques sans plomb par la méthode de dépôt d'aérosol (Aerosol Deposition)</i>		<b>16h45</b> Vincent PATELOUP, IRCER <i>Vers un jumeau numérique du procédé de stéréolithographie</i>	
<b>14h30</b> G. MARCHADIER, IRCER/CTTC <i>Élaboration de revêtements de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par Aérosol Déposition : Défis liés aux matériaux céramiques non-oxydes à haute dureté</i>		<b>17h00</b> Dorian TOURTOUROL, CEC <i>Impression jet d'encre sous champ électrique</i>	
<b>14h45</b> S. AGOUD, IRCER <i>Microextrusion et projection plasma au service de l'éco-conception de procédés céramiques avancées</i>		<b>17h15</b> Éric LOURADOUR, 3DCeram Sinto <i>Défis et avancées de l'impression 3D SLA pour les grandes pièces et les céramiques transparentes</i>	
<b>15h00</b> Constance AURIOL, Mines Saint-Étienne <i>Recyclage de biocéramiques en zircone issues des déchets des prothèses dentaires : étude des liens entre procédés, microstructures et propriétés</i>		<b>17h30</b> Antoine JIMÉNEZ, Karlsruhe Inst. of Tech. <i>Imbibition dans des canaux céramiques poreux imprimés en 3D et fonctionnalisés par ALD</i>	
<b>15h15</b> Camille ZOUDE, BCRC <i>Influence of recycled andalusite on the thermomechanical performance of andalusite-based shaped refractories</i>			
<b>15h30</b> Yves HOCQUEMILLER, CEMHTI <i>Minéralogie et microstructure de clinkers de ciments alumineux produits dans un four à hydrogène</i>			
<b>15h45 – 16h30</b>	<b>Pause-Café</b>	<b>17h45</b>	<b>Départ pour le centre-ville</b>

## EXPOSANTS



# RESUMES COMMUNICATIONS ORALES

**17.03.2026**

---

## Contrôle de la microstructure des revêtements céramiques par projection thermique

Geoffrey DARUT<sup>1,2</sup>

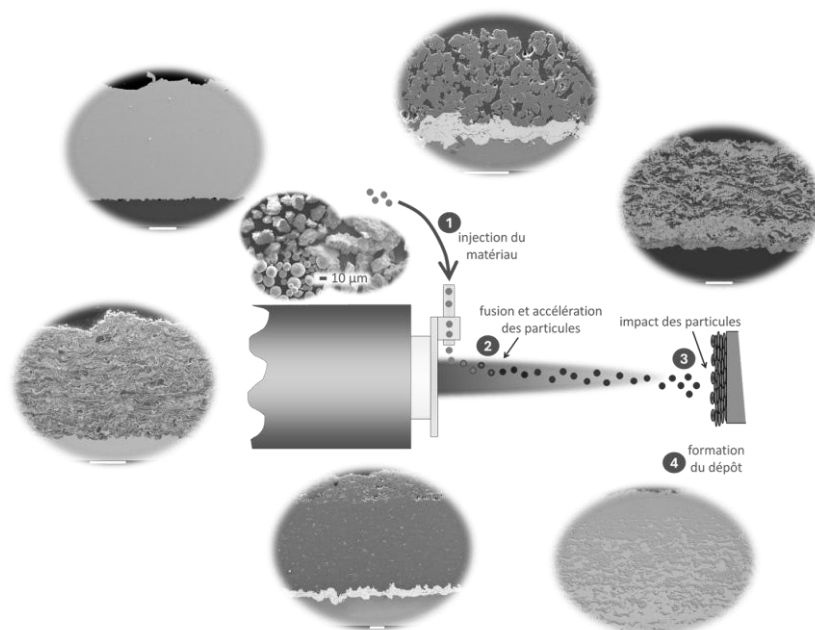
<sup>1</sup>Université Marie et Louis Pasteur, UTBM, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB UMR 6303, 90010 Belfort cedex, France

<sup>2</sup>Université Bourgogne Europe, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB UMR 6303, 21000 Dijon, France

S'il existe une famille de procédés permettant d'obtenir des microstructures de revêtements très variées, la projection thermique est prétendante au podium. Cette technologie de procédé de traitement de surface par voie sèche est apparue au début des années 1900. Dans la majorité des cas, un matériau d'apport, sous forme de poudre ou fil majoritairement, est associé à une source de chaleur combinée à une énergie cinétique par la présence d'un écoulement de gaz. Les particules traitées ou formées lors de l'injection sont plus ou moins fondues et accélérées vers une surface à revêtir. Elles l'impactent, s'étalent, se refroidissent tout en s'empilant les unes sur les autres pour faire croître en épaisseur un revêtement. Chaque matériau, alliage ou composite possède ses propres propriétés thermiques, chimiques et mécaniques. C'est pour cela, qu'il faut s'adapter spécifiquement à ces propriétés pour utiliser tel ou tel procédé de projection parmi les plasmas, flammes, arcs électriques ou Cold Spray. Également, la modification des paramètres process permet d'ajuster davantage la microstructure en fonction de l'application ciblée.

Il faut dire que c'est tout un art de contrôler la paramétrie des particules. Ces petits bouts de matière que l'on dote d'une certaine vitesse et température, pour qu'ils arrivent comme il se doit à la surface d'une pièce à fonctionnaliser. Il faut savoir que le procédé de projection plasma est une vraie machine paramétrique. Les caractéristiques des revêtements peuvent être influencées par un grand nombre de paramètres, jusqu'à soixante : le choix de la poudre (composition, granulométrie, process de fabrication), le réglage du plasma (torche, gaz, puissance), la stratégie de projection (vitesse, température, environnement) sont d'autant de variables d'entrée qui impacteront la microstructure des revêtements céramiques. Cette habilité à modifier radicalement les porosités ou autres fissures, les compositions et phases en présence, ont permis à la projection thermique de s'affirmer dans de nombreux domaines industriels : aéronautique, énergie, biomédical, etc.

L'objectif de cette présentation est de dresser tout l'éventail de possibilités offertes par les procédés de projection thermique quand il s'agit de développer des microstructures céramiques bien particulières, tout en identifiant les limites et nouvelles perspectives à venir.



## Elaboration de couches épaisses de matériaux piézoélectriques sans plomb par la méthode de dépôt d'aérosol (Aerosol Deposition)

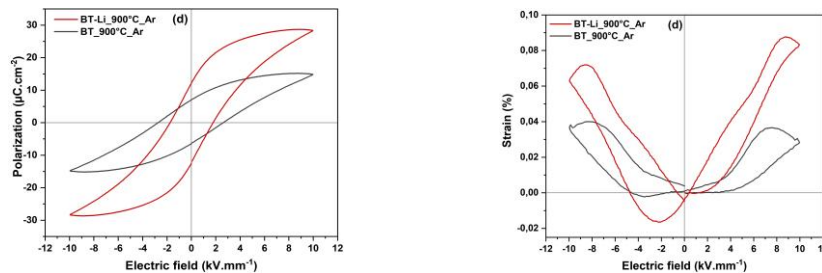
Pascal MARCHET<sup>1</sup>, Anass CHRIR<sup>1</sup>, Oscar Rojas<sup>2</sup>, Laurence BOYER<sup>2</sup>, Olivier DURAND<sup>2</sup>,  
Maxime BAVENCOFFE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> IRCER UMR 7315 CNRS, Université de Limoges, 12 Rue Atlantis 87068 Limoges CEDEX

<sup>2</sup> Centre de Transfert de Technologies Céramiques, Parc d'ESTER, 7 rue Soyouz 87000 Limoges

<sup>3</sup> GREMAN UMR 7347 CNRS, Université de Tours, INSA CVL, 3 Rue de la Chocolaterie, 41000 Blois

De nombreux dispositifs piézoélectriques céramiques requièrent l'élaboration sous forme de couches épaisses (capteurs, MEMS, récupération d'énergie...). Les méthodes actuellement utilisées imposent un traitement thermique de déliantage / frittage après la mise en forme du matériau actif (sérigraphie, coulage en bande...). La méthode par dépôt d'aérosol (Aerosol Deposition method AD), introduite au Japon à la fin des années 1990, est un procédé céramique innovant, développé conjointement par l'IRCER et le CTTC depuis 15 ans. Dans ce procédé, un aérosol gazeux sec de poudre céramique est généré, puis transféré par un gaz porteur vers une chambre de dépôt, où il est envoyé vers un substrat à vitesse supersonique. L'énergie cinétique élevée des particules lors de l'impact induit directement leur consolidation. Bien que les mécanismes de consolidation ne soient pas encore totalement élucidés, le procédé AD permet l'obtention directe de films céramiques denses, et ceci à température ambiante, sans nécessiter une étape de frittage. Nous avons ainsi obtenu avec succès des couches épaisses de  $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.06\text{BaTiO}_3$  (NBT-6BT) [1-2] et de  $\text{BaTiO}_3$  [3] présentant des valeurs élevées de résistivité et de champ de claquage ( $> 10 \text{ kV/mm}$ ). Cependant, en raison du mécanisme de consolidation, les films tels que déposés présentent un niveau de contrainte très élevé et des grains nanométriques, donc sans propriétés piézoélectriques macroscopiques en raison d'un effet de taille de grains. L'utilisation d'un recuit thermique post-dépôt et d'un additif à base de lithium nous a permis d'obtenir des propriétés ferroélectriques - piézoélectriques pour des couches de  $\text{BaTiO}_3$  [3-4] (Fig. 1), puis pour NBT-6BT [5]. Un dispositif prototype de récupération d'énergie, de type cantilever unimorphe, a également été élaboré, démontrant la possibilité de récupération d'énergie. Des travaux sont actuellement en cours en vue d'améliorer ces résultats.



**Fig. 1** : cycle ferroélectrique P(E) (gauche) et cycle piézoélectrique S(E) (droite) de couches de  $\text{BaTiO}_3$  traitées à  $900^\circ\text{C}$  avec et sans additif lithium

### Références

- [1] M. Isaza-Ruiz & al., Elaboration of lead-free  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (NBT-BT) thick films by aerosol deposition method (ADM), *Ceram. Int.* 42 (2016) 14635-14641
- [2] I. Nomel & al., Synthesis of  $0.94 \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-} 0.06 \text{BaTiO}_3$  (NBT-6BT) lead-free piezoelectric powder suitable for aerosol deposition (AD), *Ceram. Int.* 48 (2022) 14697-14707
- [3] A. Chrir & al., Effect of post-annealing on microstructure and electrical properties of  $\text{BaTiO}_3$  thick films grown by aerosol deposition (AD), *J. Eur. Ceram. Soc.* 44 (2024) 3965-3984
- [4] A. Chrir & al., Towards lower annealing temperatures and enhanced functional properties in aerosol-deposited piezoelectric thick films: A study of the effect of Li additive on  $\text{BaTiO}_3$  films, *J. Eur. Ceram. Soc.* 45 (2025) 116962
- [5] A. Chrir & al., Elaboration, post-annealing and energy harvesting performance of NBT-6BT thick films produced by aerosol deposition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 45 (2025) 117559

## Élaboration de revêtements de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par Aerosol Deposition : Défis liés aux matériaux céramiques non-oxydes à haute dureté

G. MARCHADIER <sup>1,2</sup>, O. DURAND <sup>1</sup>, F. ROSSIGNOL <sup>2</sup>, A. C. LIBERATI <sup>2</sup>, O. ROJAS <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC), Parc d'Ester, 7 Rue Soyouz, 87000 Limoges

<sup>2</sup> Université de Limoges, CNRS, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR 7315, 12 Rue Atlantis, 87000 Limoges, France

Le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sont des céramiques non-oxydes avancées largement utilisées dans les applications en tant que massifs et/ou en tant que revêtements, en raison de leur grande stabilité thermomécanique et thermochimique dans des environnements difficiles. En particulier, les revêtements en SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont principalement réalisés à l'aide de techniques conventionnelles de dépôt en phase vapeur, telles que le CVD (Chemical Vapor Deposition) et le PVD (Physical Vapor Deposition), où leurs hautes performances fonctionnelles ont été démontrées [1]. Cependant, ces procédés impliquent généralement des conditions qui entraînent une consommation élevée d'énergie et de ressources et ont, dans certains cas, des limitations en termes de compatibilité avec certains substrats ou de contrôle et de rendement de l'épaisseur déposée.

Dans ce contexte, l'élaboration de revêtements par aérosol (Aerosol Deposition, AD) s'est avérée ces dernières années être une alternative intéressante pour la formation de revêtements céramiques denses à température ambiante. Son principe, basé sur le phénomène RTIC (Room Temperature Impact Consolidation) établi par Jun Akedo [2], implique une fracture des particules puis une densification par impact successifs accompagné par une déformation plastique des fragments. Ces phénomènes conduisent ainsi à un état de densification important des revêtements. Cependant, malgré son potentiel, l'utilisation du procédé AD avec des matériaux non-oxydes, tels que le SiC et le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, devient plus complexe. Leurs propriétés mécaniques élevées accroissent la compétition entre les mécanismes de densification par impacts et les phénomènes d'érosion, ce qui peut limiter la croissance effective et l'épaisseur atteignable. Ces défis expliquent probablement le faible nombre d'études disponibles dans la littérature et laissent des questions en suspens sur les phénomènes qui peuvent conduire à la formation de ces revêtements.

Nos travaux portent sur la fabrication de revêtements en SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir de poudres commerciales par la méthode AD. L'influence de différents paramètres AD sur les caractéristiques des revêtements obtenus est étudiée à l'aide d'un ensemble de techniques de caractérisation telles que la DRX (Diffraction des Rayons X), le MEB-FIB (Microscope Électronique à Balayage - Faisceau d'ion Focalisé), le scratch-test et le profilomètre pour analyser respectivement leurs structures et microstructures, leurs densités, leur adhérence et leurs épaisseurs. L'objectif est de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes associés à la formation de revêtements de SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par AD, afin d'optimiser le procédé, et in fine, d'améliorer les performances des revêtements. Au-delà des matériaux étudiés, ces travaux visent à apporter des éléments de compréhension plus généraux sur les mécanismes de formation des revêtements céramiques non-oxydes obtenus par AD.

**Mots clés :** Aerosol Deposition (AD) ; température ambiante ; revêtements ; céramiques non-oxydes ; SiC ; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### Références

[1] G. de la Cuerda-Velazquez, E. Carella, M. Monclús, Y. Mendez-Gonzalez, F.J. Sanchez, R. Gonzalez-Arrabal, *Surface & Coating Technology* 499 (2025) 131897.

[2] J. Akedo, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 1834-1839.

## Microextrusion et projection plasma au service de l'éco-conception de procédés céramiques avancées

Soukaina AGOUD<sup>1</sup>, Laurène YOUSSEF<sup>1</sup>, Julie BOURRET<sup>1</sup>, Youssef EL HAFIANE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IRCER (UMR CNRS 7315), 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, FRANCE.

Parmi les techniques de projection plasma, powder plasma spray (APS), suspension plasma spray (SPS) et solution plasma spray (SPPS) sont considérées comme des procédés essentiels pour le développement de revêtements céramiques fonctionnels en raison de leurs principes de réalisation particuliers, des températures atteintes, de la variété des précurseurs ou poudres utilisés, et des microstructures obtenues. Dans un contexte où l'optimisation des procédés ne peut être dissociée de la réduction de l'impact environnemental, une analyse du cycle de vie (ACV) comparative a été réalisée dans le but d'identifier et de comparer les étapes qui contribuent le plus à l'impact environnemental associé à ces procédés plasma. Les résultats montrent que le procédé APS est globalement le plus impactant. Les résultats indiquent également que la préparation du substrat, en particulier par sablage pour augmenter la rugosité de la surface avant projection, est l'étape la plus impactante de l'ensemble du procédé en termes d'utilisation de corindon blanc comme abrasif.

C'est pour cette raison que l'optimisation a été orientée vers les procédés SPS et SPPS. Ces derniers sont moins impactants que l'APS, notamment grâce à un meilleur contrôle de la quantité d'alumine utilisée et à des pertes de matière première plus faibles. En effet, le procédé APS implique une étape supplémentaire de préparation de la poudre par étuvage, nécessaire pour garantir la fluidité et la stabilité de l'alimentation, ce qui augmente l'énergie grise du procédé. De plus, les procédés SPS et SPPS sont particulièrement adaptés à la projection plasma sur des substrats sans sablage, tout en assurant un accrochage satisfaisant des revêtements.

Au regard de ce constat, une stratégie d'éco-conception a été mise en œuvre. Elle repose sur l'usage de substrats microextrudés fabriqués à partir de formulations biosourcées déjà développées à l'IRCER dans la perspective de l'élaboration de pièces céramiques écoresponsables [1-3]. Ces substrats présentent une rugosité de surface qui facilite l'adhérence des revêtements plasma, permettant de supprimer l'étape de sablage conventionnelle. Une telle approche constitue pour le procédé un levier de réduction significative de son empreinte environnementale, tout en s'inscrivant dans une approche de conception intégrée substrat-revêtement qui n'amointrit en rien les performances techniques. Ceci révèle tout l'intérêt que présente la synergie entre une analyse environnementale comparative et une innovation des procédés dans les processus de développement de solutions écoresponsables.

### Références

- [1] Bourret J, El Younsi I, Bienia M, Smith A, Geffroy P-M, Marie J, et al. Micro extrusion of innovative alumina pastes based on aqueous solvent and eco-friendly binder. *J Eur Ceram Soc* 2018;38:2802-7. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.018>.
- [2] Gourdonnaud D, Bourret J, Pateloup V, Giardi L, Picton L, Chaleix V, et al. Linking formulation feedstock to printability by robocasting: A case study of eco-friendly alumina pastes. *Open Ceram* 2024;18:100606. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100606>.
- [3] Marie J, Bourret J, Geffroy P-M, Smith A, Chaleix V, Chartier T. Eco-friendly alumina suspensions for tape-casting process. *J Eur Ceram Soc* 2017;37:5239-48. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.033>

## Recyclage de biocéramiques en zircone issues des déchets des prothèses dentaires : étude des liens entre procédés, microstructures et propriétés

C. AURIOLI<sup>1,2</sup>, S. COTTRINO<sup>2</sup>, C. MEUNIER<sup>1</sup>, L. GREMILLARD<sup>2</sup>, J. CHEVALIER<sup>2</sup>, S. SAUNIER<sup>1</sup>, C. PETIT<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, F-42023 Saint-Etienne France

<sup>2</sup>MATEIS, INSA-Université Lyon1, CNRS, UMR 5510, INSA de Lyon, 69621 Villeurbanne, France

L'essor des prothèses dentaires tout-céramique a conduit à une utilisation croissante de la zircone stabilisée à l'yttrium (3Y-TZP), biocéramique reconnue pour sa biocompatibilité, ses excellentes propriétés mécaniques et ses qualités optiques. La fabrication de ces prothèses repose sur l'usinage de blocs de zircone pré-frittés, suivi d'un frittage final de densification. Toutefois, ce procédé génère une quantité importante de déchets, pouvant atteindre près de 80 % de la masse initiale des blocs, constitués de chutes non usinées et de poudre, représentant un enjeu économique et environnemental majeur. Certaines études récentes, recensées dans la revue Yang et al., 2024<sup>[1]</sup> ont tenté de valoriser les déchets issus de l'usinage en les broyant puis en les réintégrant sous forme de poudre dans des mélanges commerciaux. Bien que prometteuses, ces approches présentent des résultats variables en termes de propriétés mécaniques et de stabilité cristalline

Ce travail s'inscrit dans une démarche de recyclage de ces déchets, avec pour objectif de développer un procédé simple et reproductible permettant la revalorisation de blocs de zircone pré-frittés. Toutefois, l'obtention de céramiques aux performances élevées requiert un contrôle précis de l'ensemble des étapes d'élaboration. La substitution d'une poudre commerciale synthétisée par une poudre issue de déchets de blocs pré-frittés soulève ainsi des interrogations quant aux propriétés finales des matériaux obtenus et à leurs domaines d'application. Dans ce contexte, ce travail vise à étudier le comportement au broyage de blocs de zircone pré-frittés, ainsi que l'influence des poudres recyclées sur les étapes ultérieures de mise en forme et de frittage.

Une étude préliminaire du broyage des blocs, réalisée en voie sèche et en milieu humide, permet d'analyser l'impact des paramètres de broyage sur les caractéristiques microstructurales et physicochimiques des poudres produites. L'objectif est d'optimiser les conditions de broyage et de façonnage en lien avec la microstructure initiale des blocs, puis d'évaluer le comportement au frittage des pièces élaborées par des procédés conventionnels. Différentes techniques de caractérisation sont mises en œuvre à chaque étape afin d'établir les relations entre les propriétés de la poudre recyclée, les paramètres de mise en œuvre et les microstructures et performances finales des céramiques obtenues.



### Références

[1] Yang, H., Sun, L., Yu, H., Nugraha, A. P., Vanegas Sáenz, J. R., & Hong, G. (2024). Current prospect of dental zirconia recycling: A scoping review. *Journal of Prosthodontic Research*, 68(4), 522-531. [https://doi.org/10.2186/jpr.JPR\\_D\\_23\\_00186](https://doi.org/10.2186/jpr.JPR_D_23_00186)

## Influence of recycled andalusite on the thermomechanical performance of andalusite-based shaped refractories

Camille ZOUDE<sup>1</sup>, Sandra ABDELHOUHAB<sup>1</sup>, Moritz FRITZSCHE<sup>2</sup>, Christian DANNERT<sup>2</sup>,  
Karolina PRZYDZIAL<sup>3</sup>, Olaf KRAUSE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Belgian Ceramic Research Center, Avenue Gouverneur Cornez 4, B-7000 Mons, BELGIQUE

<sup>2</sup> Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V, Rheinstr. 58, 56203 Höhr Grenzhaus, ALLEMAGNE

<sup>3</sup> Hochschule Koblenz, Rheinstraße 56, 56203 Höhr Grenzhaus, ALLEMAGNE

Les réfractaires à base d'andalousite se distinguent par leur stabilité dimensionnelle, leur bonne stabilité chimique, leur faible conductivité thermique et leur résistance aux chocs thermiques [1], [2], [3]. Dans un contexte de raréfaction des ressources et de préoccupations environnementales croissantes, l'utilisation d'andalousite recyclée dans de nouveaux réfractaires apparaît comme une alternative intéressante mais complexe [4], [5]. Cette andalousite recyclée, issue de garnissages réfractaires usagés provenant de procédés industriels à haute température, peut contenir des impuretés et présenter une décomposition variable en mullite, ce qui peut influencer les performances mécaniques et thermiques.

Cette étude se concentre sur l'effet de l'andalousite recyclée sur le comportement thermomécanique de produits réfractaires façonnés à base d'andalousite.

Des échantillons avec différentes proportions d'andalousite non recyclée et recyclée ont été préparés par pressage industriel, puis soumis à des étapes de cure et de cuisson. Les analyses par diffraction des rayons X montrent que l'utilisation d'andalousite recyclée entraîne une augmentation de la phase amorphe. Cette augmentation est associée à une baisse de la réfractarité, confirmée par des mesures de réfractarité sous charge et par la technique d'excitation impulsionnelle, avec des températures de ramollissement plus basses pour les briques contenant uniquement de l'andalousite recyclée.

Toutefois, en ne remplaçant que la fraction grossière par de l'andalousite recyclée tout en conservant la fraction fine non recyclée, il est possible de limiter l'augmentation de la phase amorphe et de conserver des performances thermomécaniques proches de celles du matériau de référence. La fraction fine joue ici un rôle clé dans le comportement global du matériau.

Ces résultats montrent qu'avec un mélange approprié, l'andalousite recyclée peut être utilisée comme substitut partiel dans les formulations réfractaires, tout en préservant les performances essentielles et en contribuant à une production plus durable.

### Références

[1] M. L. Bouchetou, J. P. Ildefonse, J. Poirier, and P. Daniellou, "Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance," *Ceramics International*, vol. 31, no. 7, pp. 999-1005, Jan. 2005, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2004.10.015.

[2] D. Ding, G. Ye, N. Li, G. Liao, X. Tian, and L. Chen, "Andalusite transformation and properties of andalusite-bearing refractories fired in different atmospheres," *Ceramics International*, vol. 45, no. 3, pp. 3186-3191, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2018.10.220.

[3] G. C. Ribeiro, W. S. Resende, J. A. Rodrigues, and S. Ribeiro, "Thermal shock resistance of a refractory castable containing andalusite aggregate," *Ceramics International*, vol. 42, no. 16, pp. 19167-19171, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2016.09.079.

[4] L. Horckmans, P. Nielsen, P. Dierckx, and A. Ducastel, "Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 140, pp. 297-304, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.RESCONREC.2018.09.025.

[5] R. Sougata et al., "Recycling of spent refractories: Journey towards carbon neutrality," in *International Colloquium on Refractories*, E. C. for R. gGmbH (ECREF), Ed., Höhr-Grenzhausen, Germany, 2024, pp. 14-17.

## Minéralogie et microstructure de clinkers de ciments alumineux produits dans un four à hydrogène

Yves HOCQUEMILLER<sup>1</sup>, E. VERON<sup>1</sup>, S. BRASSAMIN<sup>1</sup>, B. KUMAR<sup>2</sup>, E. ELORZA-RICART<sup>2</sup>,  
E. de BILBAO<sup>1</sup>, N. PELLERIN<sup>1</sup>, C. GENEVOIS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEMHTI, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans, France

<sup>2</sup> Imerys Technology Center, 1 rue Le Chatelier, 38090 Vaulx Milieu, France

Le ciment est un matériau omniprésent dans le monde moderne, cependant la production de ce matériau est à l'origine d'importantes émissions de CO<sub>2</sub>, estimées à 7% des émissions mondiales [1]. Dans le cadre de la production de ciments alumineux (ciments de spécialité), le CO<sub>2</sub> provient environ pour moitié de la décarbonatation du calcaire, qui est l'une des matières premières utilisées, et pour moitié de la source d'énergie pour le chauffage (fioul, gaz naturel)[2]. Dans ce contexte, le projet PRECIZE, vise à mettre en place une filière décarbonée pour la production de ciments alumineux, en s'appuyant notamment sur une technologie innovante de four fonctionnant à l'hydrogène pour la production de clinker.

Par rapport à un four traditionnel, un four à hydrogène se distingue sur plusieurs points. D'une part, les nouveaux brûleurs adaptés à la combustion de l'hydrogène génèrent une flamme qui peut avoir une forme et des propriétés thermiques différentes de celles générées par des brûleurs usuels, modifiant alors les profils de température à l'intérieur du four et impactant la fusion des matières premières. D'autre part, la combustion d'hydrogène génère d'importantes quantités de vapeur d'eau, modifiant ainsi l'atmosphère dans laquelle est produite le clinker[3].

Pour ces raisons, le développement d'un four de cimenterie fonctionnant à l'hydrogène nécessite une étude approfondie des clinkers produits dans ces nouvelles conditions, afin d'en étudier les particularités par rapport à ceux issus de procédés de fabrication plus conventionnels. C'est l'objectif du présent travail, dans lequel des clinkers de ciments alumineux issus d'un four à hydrogène sont comparés, en termes de composition chimique, de minéralogie et de microstructures, à ceux issus d'un four conventionnel. Dans cet objectif, des analyses poussées par DRX, Rietveld, FX, MEB, MET et microsonde sont mises en œuvre. En s'intéressant à la compréhension des liens entre procédé, chemin de cristallisation et microstructure, cette étude participe à garantir la conservation des propriétés des clinkers par-delà la transition énergétique appliquée à l'évolution du procédé.

### Références

[1] « Cement & concrete industry Net Zero action & progress report 2025/26 », Global cement and concrete association, nov. 2025.

[2] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, et L. O. Meida, « Carbon dioxide emissions from the global cement industry », *Annu. Rev. Energy Environ.*, vol. 26, n° 1, p. 303-329, nov. 2001, doi: 10.1146/annurev.energy.26.1.303.

[3] A. Johansson *et al.*, « Cofiring of hydrogen and pulverized coal in rotary kilns using one integrated burner », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 90, p. 342-352, nov. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.09.327.

## Vers un jumeau numérique du procédé de stéréolithographie

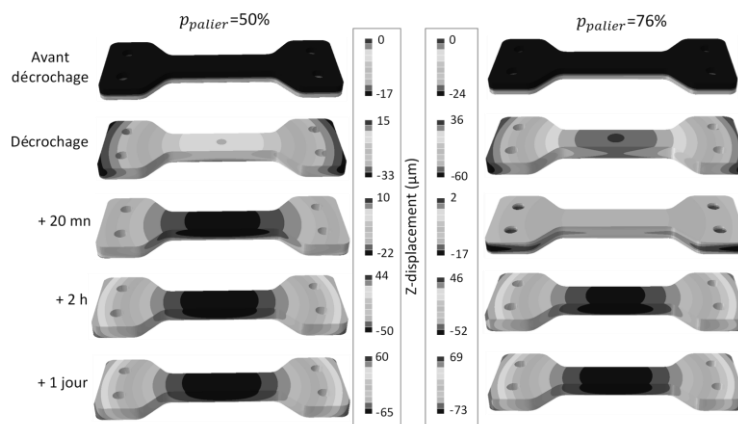
Vincent PATELOUP<sup>1</sup>, Dylan VALLET<sup>1</sup>, Philippe MICHAUD<sup>1</sup>, Gwenni ALONSO ARRUFUO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IRCER, Centre Européen de la Céramique 12 rue Atlantis, 87068, LIMOGES

La stéréolithographie est un procédé d'obtention de pièces céramiques par fabrication additive reconnu pour sa capacité à produire des pièces de grande précision. Cependant la maîtrise des déformations durant le processus d'impression des pièces crues, souvent illustré par l'effet de « curling », demeure un défi majeur car affectant à la fois la précision dimensionnelle des pièces mais aussi leurs propriétés mécaniques [1]. Les travaux présentés proposent donc la mise en place d'un modèle et d'une simulation numérique permettant de prédire les déformations ainsi que les contraintes résiduelles présentes dans des pièces crues durant et après leur impression [2][3].

Ainsi le développement d'un modèle de simulation par éléments finis a permis l'intégration des principaux phénomènes contribuant à la génération de contraintes et de déformations des pièces lors de leur impression, tels que les retraits induits par le phénomène de photopolymérisation mais aussi l'adhésion entre la pièce et le plateau de fabrication. De plus, le modèle proposé prend en compte les propriétés élastoplastiques de matériau cru afin de simuler les déformations plastiques non réversibles. Enfin, il prend en considération l'évolution temporelle du taux de conversion, observé et quantifié expérimentalement, permettant de représenter l'évolution des pièces crues au cours du temps après impression.

Les résultats obtenus semblent prometteurs et offrent une bonne prédiction des déformations des pièces, en les confrontant aux mesures réalisées sur des pièces imprimées. Ainsi, cette avancée dans la compréhension et la simulation numérique des mécanismes de déformation des pièces céramiques crues imprimées par stéréolithographie permet l'amélioration de la qualité dimensionnelle des pièces produite mais aussi l'optimisation des conditions et paramètres d'impression. Ces travaux apportent donc une étape majeure au développement d'un jumeau numérique d'impression des pièces céramiques crues par stéréolithographie.



Déplacement selon l'axe z de l'éprouvette à différents temps de vieillissement, et pour deux paliers de taux de conversion différents (50 et 76%).

### Références

- [1] P. Michaud, V. Pateloup, J. Tarabeux, A. Alzina, D. André, T. Chartier, Numerical prediction of elastic properties for alumina green parts printed by stereolithography process, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021) 2002-2015. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.068>
- [2] C. Li, Y. Wang, J. Mason, The effects of curing history on residual stresses in bone cement during hip arthroplasty, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 70B (2004) 30-36. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30016>.
- [3] K. Classens, T. Hafkamp, S. Westbeek, J.J.C. Remmers, S. Weiland, Multiphysical modeling and optimal control of material properties for photopolymerization processes, *Additive Manufacturing* 38 (2021) 101520. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101520>.

## Impression jet d'encre sous champ électrique

Dorian TOURTOUROL <sup>1</sup>, Marguerite BIENIA <sup>1</sup>, Arnaud VIDECOQ <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068, LIMOGES

L'impression jet d'encre est un procédé de mise en forme à l'échelle micrométrique, utilisé notamment dans les domaines de la micro-électronique, le biomédical ou encore l'aéronautique pour la fabrication de capteurs, d'électrodes ou de surfaces fonctionnalisées. Afin d'offrir de nouvelles possibilités à ce procédé, l'impression jet d'encre peut être couplée à un stimulus externe, en l'occurrence un champ électrique, afin d'induire une orientation contrôlée des particules céramiques permettant ainsi un alignement de celles-ci au sein de la goutte éjectée. La structuration de particules anisotropes ouvre alors la voie à l'amélioration des propriétés physiques des matériaux élaborés, telles que les propriétés mécaniques, diélectriques ou encore thermiques. Dans ce contexte, la compréhension des phénomènes physiques intervenant lors de l'utilisation de ce procédé innovant constitue un enjeu majeur. Pour cela, la simulation de dynamique brownienne peut être utilisée, permettant de tester numériquement différentes hypothèses, tout en comparant les résultats de la simulation aux observations expérimentales.[1]

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité des recherches menées par Naïma BOUGHAZIF, qui avait permis de valider le concept comme preuve de faisabilité à partir d'éjections de suspensions à base d'huile de silicone, de chloroforme et de mica par micropipette (Voir Figure n°1).[2] Les expérimentations se déroulant à l'échelle du millimètre, l'observation des alignements ont ainsi pu être fait directement sans passer par l'usage d'un microscope (Voir Figure n°2). A la suite de cette validation expérimentale, mes travaux visent à approfondir la compréhension des mécanismes physiques intervenant lors de l'éjection de suspension céramique sous un champ électrique, en s'appuyant sur une approche conjointe expérimentale et numérique.

Nous nous intéressons alors à des systèmes colloïdaux modèles, constitués de particules d'alumine ou de silice colloïdale dispersées dans des solvants non-aqueux. Afin d'étudier l'effet du champ électrique sur l'orientation et l'alignement des particules, un code de simulation de dynamique brownienne a été développé pour reproduire le comportement des suspensions colloïdales soumises à un champ électrique, en intégrant les potentiels d'interactions pertinents (Voir Figure n°3). La confrontation des résultats numériques aux observations expérimentales, mais aussi l'identification des principaux phénomènes physiques intervenant lors de l'éjection d'encres céramiques sous un champ électrique seront présentés et discutés.

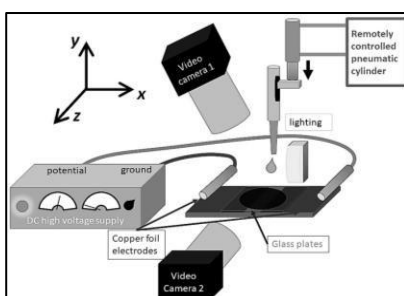


Figure n° 1 : Schéma du système d'éjection utilisé.

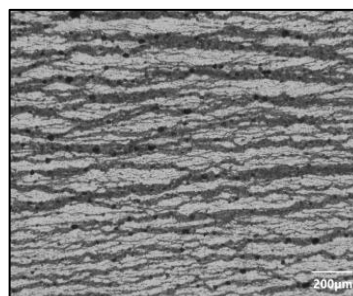


Figure n° 2 : Alignement particulaire sous champ électrique.

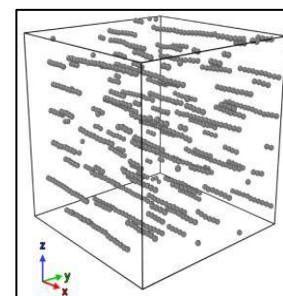


Figure n° 3 : Simulation numérique de l'alignement particulaire.

### Références

[1] C. T. Tran, B. Crespin, M. Cerbelaud, et A. Videcoq, « Brownian Dynamics Simulation on the GPU: Virtual Colloidal Suspensions », 2015, *The Eurographics Association*. doi: 10.2312/VRIPHYS.20151332.

[2] N. Boughazif, M. Bienia, A. Lecomte, M. Lejeune, et V. Rat, « Ejection and deposition of mica suspension droplets under electric field », *Phys. Fluids*, vol. 36, n° 10, p. 103368, oct. 2024, doi: 10.1063/5.0230854.

## Défis et avancées de l'impression 3D SLA pour les grandes pièces et les céramiques transparentes

Éric LOURADOUR

3DCERAM SINTO, 4, rue du Parc Maison Rouge - ZA Maison Rouge - 87270 BONNAC LA COTE

L'impression 3D par stéréolithographie (SLA) constitue aujourd'hui l'une des technologies les plus pertinentes et les plus prometteuses pour la fabrication de pièces en céramiques techniques. Elle permet de produire aussi bien des géométries très fines que des sections massives, à condition de maîtriser précisément l'ensemble des étapes du procédé : formulation des résines chargées, paramètres machine, stratégies d'impression et post-traitements.

Cependant, la réalisation de grandes pièces intactes après déliantage reste un défi majeur, en particulier pour éviter déformations et fissurations. Le déliantage des céramiques transparentes ou translucides à microstructure fine représente également une difficulté importante.

Cette présentation mettra en évidence la capacité de l'impression 3D SLA à fabriquer des pièces présentant de fortes variations d'épaisseur, et décrira les avancées récentes permettant d'optimiser le déliantage de ces composants.

Le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sera présenté comme matériau de référence pour les pièces de grande dimension, compte tenu de ses nombreuses applications dans les domaines spatial et électronique. L'alumine, le YAG et le spinelle serviront quant à eux d'exemples pour l'impression de céramiques translucides ou transparentes.

## Imbibition dans des canaux céramiques poreux imprimés en 3D et fonctionnalisés par ALD

Antoine JIMÉNEZ <sup>1</sup>, Diego RIBAS GOMES <sup>1</sup>, Carina HEDRICH <sup>2</sup>, Kaline PAGNAN FURLAN <sup>1</sup>

<sup>1</sup> KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Ceramic Materials and Technologies -  
Institute for Applied Materials, Haid-und-Neu Straße 7, 76131 KARLSRUHE, ALLEMAGNE

<sup>2</sup> HAMBURG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Electron Microscopy Unit, Institute of Advanced Ceramics,  
Eißendorfer Straße 42, 21073, HAMBURG, ALLEMAGNE

L'imbibition se manifeste spontanément dans plusieurs systèmes biologiques, dans lesquels le transport capillaire permet à l'eau de parcourir plusieurs mètres sans apport d'énergie externe. Reproduire et adapter ce mécanisme à des applications technologiques présente un fort intérêt dans des domaines tels que l'ingénierie tissulaire, la microfluidique et la conversion d'énergie [1]. Cette présentation examine l'imbibition spontanée dans des canaux céramiques poreux.

Une stratégie de fabrication unique est mise en œuvre pour produire ces canaux céramiques poreux. La méthode combine une procédure de fabrication additive, appelée écriture directe, avec l'autoassemblage colloïdal pour permettre l'impression rapide de dispersions colloïdales aqueuses sans additifs sous différentes géométries et sur divers substrats [2, 3, 4]. Les gabarits polymériques imprimés sont ensuite conformément revêtus par dépôt de couches atomiques (ALD) d'oxyde d'aluminium ou de dioxyde de titane, deux oxydes présentant des mouillabilités intrinsèques distinctes. Finalement, l'élimination thermique du gabarit conduit à l'obtention de canaux céramiques hautement poreux.

Les résultats montrent que les deux types de canaux présentent une imbibition spontanée de l'eau, qui s'améliore avec le temps pour les deux matériaux. Ce comportement est attribué à l'évolution temporelle de la chimie de surface à la suite d'une exposition aux conditions ambiantes, au cours de laquelle les deux oxydes subissent une relaxation hydrophobe partielle. De façon contre-intuitive, cette relaxation favorise l'imbibition en réduisant la friction à la ligne de contact et en facilitant le transport de l'eau dans les canaux poreux.

Au regard de l'importance des effets de surface dépendants du temps, les recherches à venir se concentreront sur le contrôle actif de la mouillabilité afin de moduler le déplacement des fluides, ce qui pave la voie à un contrôle dynamique du transport liquide dans des structures céramiques poreuses.

### Références

[1] S. J Yeo; *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 17111-17134

[2] B. F. Winhard; *small methods*, 2023, 7, 2201183

[3] B. F. Winhard; *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 597, 137-148

[4] A. Gomez-Gomez; *Nature Communications*, 2025, 16, 6034

# 18.03.2026

08h30 – 09h30	Session Mise en forme	14h45 – 17h15	Concours thèse	
<b>08h30</b> Clément GUILLET, IRCER <i>Influence de la nature des plastifiants dans une formulation de coulage en bande à base de NiO-3YSZ sur le séchage et les comportements mécaniques des bandes crues pour les applications de piles à combustible</i>		<b>14h45</b> Nadia BENCHAREF, ICMCB/IMS <i>Leviers SPS pour l'optimisation de la microstructure et des propriétés piézoélectriques de céramiques KNN et MEMS destinés à la récupération d'énergie</i>		
<b>08h45</b> Thomas PERROT, IRCER <i>Influence de la formulation de pâtes argileuses sur les propriétés de plasticité et le comportement au séchage</i>		<b>15h05</b> Maëlys CHARLEUX, ICB <i>Optimisation de cellules céramiques à conduction protonique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à température intermédiaire</i>		
<b>09h00</b> Valentin ALVAREZ, ICMCB <i>Étude fondamentale du procédé de gelcasting pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alumine <math>\alpha</math></i>		<b>15h25</b> Marcelo DEMETRIO, MATEIS <i>Transformation-induced plasticity in ceria-doped zirconia ceramics at small scales</i>		
<b>09h15</b> Éléna OLIVEIRA, IRCER <i>Rôle de la mise en forme sur les propriétés de crus de monolithes et de multimatériaux à base de carbures de bore et de silicium</i>		<b>15h45</b> Romain JOURNIAC, Mines de Saint Etienne <i>Comportement biologique et frittage réactif micro-ondes d'hydroxyapatites carbonatées</i>		
<b>09h30 – 10h30</b> Assemblée Générale GFC		<b>16h05</b> Hugo LABARRERE, ICMCB <i>Obturbateur électromagnétique élaboré par dépôt par pulvérisation d'encre de BST</i>		
<b>10h30 – 11h00</b> Pause-café + photo groupe		<b>16h25</b> Flavie LEBAS, CRISMAT <i>Élaboration de suspensions céramiques réfractaires aqueuses stables pour l'impression 3D par la technique de robocasting</i>		
<b>11h00 – 12h00</b> Session Céramiques Fonctionnelles		<b>16h45</b> Loic MATHIEU, IRCER <i>Mise en forme par micro-extrusion de formulations mixtes suspensions-émulsions d'halloysite : application à l'élaboration de matériaux céramiques à porosité architecturée</i>		
<b>11h00</b> Ariel KABWAYA, ICB <i>Élaboration de cellules céramiques (SOFC) et infiltration de catalyseurs métalliques en vue d'un fonctionnement sous biogaz</i>				
<b>11h15</b> Mathis LEGAY, Thalès <i>Ferrites grenats à haute permittivité pour circulateur LTCC</i>				
<b>11h30</b> Marco BENCINI, Thalès <i>Élaboration et texturation de céramiques KNN-Ta piézoélectrique pour des applications ultra-sonores sous-marines</i>				
<b>11h45</b> Bouabib MISSKI, LUSAC <i>Effet du contrôle granulométrique des poudres KNN sur la microstructure et les propriétés fonctionnelles après frittage SPS</i>		<b>17h05 – 17h40</b> Pause-café		
		<b>17h40 – 17h55</b> Présentation Marocaine	Soc.	Sav.
<b>12h00 – 12h30</b> JECS Trust + JECS & Open Ceramics		<b>17h55 – 18h40</b> Conférence invitée		
<b>12h30 – 14h45</b> Pause-Déjeuner + Poster		Younès ABOULIATIM, LP2MGI <i>Éco-matériaux céramiques : innovations pour un avenir durable</i>		
		<b>18h40 – 19h10</b> Remise des prix		
		<b>19h10</b> Transfert centre-ville		
		<b>20h00 – 23h00</b> Diner de gala		



# RESUMES COMMUNICATIONS ORALES

**18.03.2026**

---

## Influence de la nature des plastifiants dans une formulation de coulage en bande à base de NiO-3YSZ sur le séchage et les comportements mécaniques des bandes crues pour les applications de piles à combustible

C. GUILLET<sup>1</sup>, E. BECHADE<sup>1</sup>, E. BICHAUD<sup>2</sup>, R. BILLARD<sup>2</sup>, C. BOURGÈS<sup>1</sup>, P.-M. GEFFROY<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> IRCER, CNRS, Université de Limoges, CEC, 12 Rue Atlantis, LIMOGES

<sup>2</sup> SRT MICROCERAMIQUE, 4 Rue de Mons, VENDOME

Le coulage en bande est un procédé largement utilisé pour la mise en forme de piles à combustible de type Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Cependant, leur fabrication nécessite l'utilisation de produits parfois nocifs pour l'opérateur et l'environnement, tels que les phtalates. Néanmoins, ces additifs sont indispensables pour faciliter la mise en forme et améliorer la qualité finale des bandes en cru [1].

Cette étude vise à évaluer l'influence de la nature du plastifiant sur la qualité des bandes en cru et sur l'intensité des contraintes résiduelles générées au cours du séchage. Elle a également pour objectif de proposer des plastifiants alternatifs présentant un faible impact environnemental.

Pour ce faire, des formulations ont été préparées à partir de quatre plastifiants de natures différentes. Le séchage des bandes coulées a été étudié, notamment l'évolution de l'intensité des contraintes dans la bande, permettant de définir les différentes étapes du séchage à l'aide d'un montage original basé sur le principe du cantilever [2]. Dans cette méthode, la déflexion du cantilever, mesurée précisément à l'aide de lasers, permet de déterminer l'augmentation des contraintes pendant le séchage. De manière complémentaire, des essais de traction ont permis de caractériser le comportement mécanique à l'état cru des bandes en fonction de la nature du plastifiant.

Les résultats montrent que la nature du plastifiant exerce une influence importante sur l'évolution des contraintes dans la bande lors du séchage. De plus, elle affecte de manière significative le comportement mécanique à l'état cru, avec une contrainte à rupture variant de 0,5 MPa à 1,3 MPa selon le plastifiant. Enfin, la densité à l'état cru varie fortement en fonction de la nature du plastifiant, passant de 2,9 g.cm<sup>-3</sup> à 3,46 g.cm<sup>-3</sup>. Cela suggère que la nature du plastifiant peut favoriser l'empilement granulaire au cours du séchage.

Ces résultats indiquent que le plastifiant joue un rôle déterminant lors de l'étape de séchage, sur la qualité, le comportement mécanique et la microstructure des bandes en cru. Ils montrent également qu'un choix optimal du plastifiant permet d'améliorer la qualité des bandes (absence de fissures ou de contraintes internes) destinées à la fabrication de SOFC, tout en réduisant l'impact environnemental du procédé.

### Références

[1] R. E. Mistler et E. R. Twiname, Éd., Tape casting: theory and practice. Westerville, OH: American Ceramic Society, 2000.

[2] P.-M. Geffroy, H. Schubert, J. Günster, et A. Zocca, « Quantification of in-plane stress development during drying of tape-cast ceramic layers by cantilever deflection method », J. Eur. Ceram. Soc., vol. 45, no 1, p. 116868, janv. 2025, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116868.

## Influence de la formulation de pâtes argileuses sur les propriétés de plasticité et le comportement au séchage

Thomas PERROT, Marguerite BIENIA, Julie BOURRET, Anne AIMABLE, Mickaël LACROIX, Claire PEYRATOUT, Benoit NAÏT-ALI

IRCER UMR CNRS 7315, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France

Les pâtes plastiques argileuses sont façonnées par l'humanité depuis plusieurs dizaines de milliers d'années [1]. Cet état plastique demeure le plus utilisé au sein des céramiques traditionnelles en termes de tonnage, notamment par l'industrie de la terre cuite et des arts de la table. Lors de la fabrication de céramiques, l'ajout d'eau confère aux matériaux des propriétés rhéologiques permettant le façonnage. Néanmoins, cette eau doit être éliminée au cours du séchage et cette étape peut représenter près d'un tiers de la consommation énergétique totale du procédé [2].

C'est pourquoi, dans le but de diminuer l'empreinte énergétique de la fabrication de pièces céramiques, nous avons étudié l'influence de l'addition de différents adjuvants tels que le silicate de sodium [3], l'hexamétaphosphate de sodium [4] et un éther polycarboxylate sur deux types de terres argileuses : une terre kaolinitique et une terre illitique. Nous avons également testé l'influence de l'empilement granulaire par substitution de la phase argileuse par des particules plus grosses (sable fin de quartz) et des particules plus petites (silice colloïdale) [5;6]. L'objectif était de diminuer la quantité d'eau de façonnage requise.

L'impact de ces adjuvants et de l'empilement granulaire a été évalué en mesurant les variations des limites d'Atterberg, qui caractérisent les transitions : (i) entre l'état liquide et l'état plastique, (ii) entre l'état plastique et l'état semi-solide, ainsi que la limite de retrait de séchage [6]. Les propriétés viscoélastiques des mélanges ont été analysées en fonction de la teneur en eau. Enfin, l'influence des additifs et de l'empilement granulaire sur la vitesse de séchage a également été évaluée.

Cette étude a mis en évidence une corrélation entre la limite de plasticité et les modules viscoélastiques, ainsi qu'un ralentissement de la vitesse de séchage provoqué par certains dispersants. L'utilisation de dispersants n'a pas permis de réduire la quantité d'eau nécessaire au façonnage des pâtes plastiques, en revanche, une diminution nette est observée lorsque l'empilement granulaire est optimisé.

Remerciements :

Nous remercions, pour nous avoir fourni gracieusement les matières premières de notre étude : la société IMERYS pour les terres kaolinitiques et la société CHRYSO pour les éthers polycarboxylates.

### Références

- [1] P. Vandiver, O. Soffer, B. Klima, et J. Svoboda, « The Origins of Ceramic Technology at Dolni Věstonice », *Science*, vol. 246, no 4933, p. 1002-1008, nov. 1989, doi: 10.1126/science.246.4933.1002.
- [2] B. Nait-Ali, A. Alzina, N. Lauro, et D. S. Smith, « Perspectives in drying of ceramics », *Open Ceramics*, vol. 17, p. 100554, mars 2024, doi: 10.1016/j.oceram.2024.100554.
- [3] M. KORNMAN, matériaux de construction en terre cuite -fabrication et propriétés. Septima, 2005.
- [4] P. Liu, S. Wang, L. Ge, M. Thewes, J. Yang, et Y. Xia, « Changes of Atterberg limits and electrochemical behaviors of clays with dispersants as conditioning agents for EPB shield tunnelling », *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 73, p. 244-251, mars 2018, doi: 10.1016/j.tust.2017.12.026.
- [5] M. G. RANDALL, « Particle Packing Characteristics », *Metal Powder Industry*, 1989.
- [6] A. ATTERBERG, « Die Plastizität der Tone », *Internationale Mitteilungen fuer Bodenkunde*, vol. 1, p. 10-43, 1911.

## Etude fondamentale du procédé de gelcasting pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alumine $\alpha$

Valentin ALVAREZ<sup>1,2,3</sup>, Samuel COUILLAUD<sup>3</sup>, Catherine ELISSALDE<sup>2</sup>, Clémence BESNARD<sup>3</sup>,  
Aurélien DEBELLE<sup>1</sup>, Jean-Marc HEINTZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ANDRA, 1-7, rue Jean Monnet, 92298, CHÂTENAY-MALABRY CEDEX

<sup>2</sup> ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, 87, Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33608, PESSAC

<sup>3</sup> GALTENCO SOLUTIONS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405, TALENCE

Dans le cadre de la gestion des déchets radioactifs de haute activité produits par l'industrie nucléaire, un centre de stockage souterrain est prévu (projet Cigéo porté par l'Andra). Ces déchets seront confinés grâce à plusieurs barrières dont notamment un conteneur de stockage en acier bas carbone. Toutefois, la production de  $H_{2(g)}$  due à la corrosion de l'acier oblige à mettre en œuvre des mesures de mitigation complexes. L'Andra envisage donc d'autres types de matériaux pour optimiser les conditions de stockage. En particulier, l'alumine  $\alpha$  est une alternative crédible pour ces conteneurs de stockage grâce à son excellente stabilité chimique et sa résistance mécanique élevée en flexion. Cependant, comme toute céramique, elle est sensible aux défauts microstructuraux, qui limitent la fiabilité des composants, et ce particulièrement dans les pièces de grandes dimensions.

Le gelcasting, développé dans les années 1990 [1], apparaît comme un procédé de mise en forme de céramiques tout à fait pertinent pour l'élaboration de pièces de très grande taille comme les conteneurs. Cette technique permet d'obtenir des pièces en cru avec un excellent empilement granulaire garantissant une très bonne homogénéité microstructurale finale [2]. Des formes simples, telles que des anneaux, avec des épaisseurs supérieures à 40 mm peuvent également être obtenues (Galtenco Solutions).

L'objectif des travaux de recherche ici présentés est de réussir à fabriquer des pièces de forme plus réaliste (dômes hémisphériques) avec une épaisseur suffisante ( $> 30$  mm) pour pouvoir résister à la sollicitation mécanique que subira le conteneur en service. Pour ce faire, une compréhension détaillée de l'effet des différents paramètres du procédé de gelcasting sur les propriétés mécaniques des pièces frittées est nécessaire, car chaque étape d'élaboration doit être maîtrisée pour minimiser la création de défauts fragilisant la céramique finale.

La présentation décrira ainsi rapidement le procédé de gelcasting pour s'attarder sur la méthodologie choisie pour mieux contrôler les propriétés physiques (densité notamment), mécaniques (résistance en flexion) et microstructurales (distribution de tailles des grains et des défauts) des céramiques élaborées. Celle-ci repose sur la comparaison détaillée d'échantillons en modifiant la quantité massique d'espèces organiques (monomère et agent de réticulation) ainsi que les ratios entre les espèces organiques. Le phénomène de gélification sera particulièrement examiné au travers de plusieurs caractérisations physico-chimiques (rhéologie, FTIR, etc.). Une première corrélation entre les paramètres d'élaboration et la densité relative des céramiques élaborées sera finalement proposée, un lien entre ayant déjà été établi entre la densité et la résistance mécanique.

### Références

[1] A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, and P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [3] 612-8 (1991).

[2] L. Montanaro, B. Coppola, P. Palmero, and J. M. Tulliani, "A Review on Aqueous Gelcasting: A Versatile and Low-Toxic Technique to Shape Ceramics". *Ceramics International*, **45** [7] 9653-73 (2019).

## Rôle de la mise en forme sur les propriétés de crus de monolithes et de multimatériaux à base de carbures de bore et de silicium

Eléna OLIVEIRA<sup>1,2</sup>, Rémy BOULESTEIX<sup>2</sup>, Adrien VINCENT<sup>1</sup>,  
Nicolas PRADEILLES<sup>2</sup>, Guy ANTOU<sup>2</sup>, Alexandre MAÎTRE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Saint-Gobain Research Provence, 550 rue Alphonse Jauffret 84306 Cavailon, FRANCE*

<sup>2</sup>*Université de Limoges, IRCER CNRS UMR 7315, 12 rue Atlantis 87069 Limoges, FRANCE*

L'objectif de cette étude est l'élaboration de matériaux à gradient de composition, spécialement développés pour des applications nécessitant une dureté Vickers élevée. Deux carbures ultra-durs sont combinés, le carbure de bore ayant une dureté entre 27 et 34 GPa et le carbure de silicium avec une dureté allant de 24 à 28 GPa [1]. Ces carbures présentent des températures de frittage naturel très élevées (>2200°C). Par conséquent, une augmentation de la densité relative à cru permet de diminuer l'énergie nécessaire à leur densification.

La problématique centrale de cette étude porte sur l'impact du procédé de mise en forme sur la densité relative et la microstructure finale. Une comparaison systématique a été menée entre une voie sèche (pressage uniaxial à froid) et une voie humide (coulage sous pression), afin de déterminer les conditions favorisant l'homogénéité et la cohésion des pièces crues en vue du frittage.

La démarche expérimentale a d'abord porté sur l'élaboration de suspensions aqueuses de SiC et B<sub>4</sub>C adaptées au procédé de coulage sous pression. Des mesures des potentiels zêta ont été effectuées permettant de déterminer les conditions de stabilité des suspensions. Ces mesures ont permis la sélection du dispersant et sa fraction massique, ainsi que la fraction massique du carbure afin d'obtenir des suspensions adéquates.

Les suspensions ainsi obtenues ont permis la mise en forme de crus par coulage sous pression et comparés à des références obtenues par pressage uniaxial. Une étude paramétrique a permis de comprendre l'influence de la pression, du taux de charge de la suspension et du temps de coulage sur la compacité des crus obtenus.

Les résultats mettent en évidence une différence significative de comportement. Les pièces issues du pressage uniaxial demeurent friables même avec l'utilisation d'un liant, avec une porosité marquée et un arrangement granulaire hétérogène. À l'inverse, le coulage sous pression a permis l'obtention de monolithes et de multimatériaux B<sub>4</sub>C/SiC présentant une forte cohésion et une excellente compacité. Il a été possible d'obtenir des monolithes de B<sub>4</sub>C, de SiC, mais aussi des composites constitués des deux carbures, ainsi que des multimatériaux B<sub>4</sub>C/SiC. Les densités relatives des crus passent d'environ 50% pour le procédé de pressage à 60% pour le coulage sous pression.

Les premiers essais de frittage ont permis de montrer que l'état microstructural résultant de la mise en forme gouverne l'efficacité de la densification. La supériorité des propriétés des crus obtenus par voie humide se traduit par une densité finale plus élevée et une microstructure plus homogène après frittage.

### Références

[1] H. O. Pierson. Characteristics and properties of silicon carbide and boron carbide. *Handbook of refractory carbides and nitrides*, pages 137-155, 1996.

## Elaboration de cellules céramiques (SOFC) et infiltration de catalyseurs métalliques en vue d'un fonctionnement sous biogaz

Ariel KABWAYA<sup>1,2</sup>, Lionel COMBEMALE<sup>1</sup>, Pascal BRIOIS<sup>2</sup>, Gilles CABOCHE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Bourgogne Europe-Laboratoire ICB, 9 avenue Alain Savary, 21 078, Dijon.

<sup>2</sup>Université Marie et Louis Pasteur-UTBM, CNRS, Institut FEMTO-ST 25200, Montbéliard.

Les piles à combustible à oxyde solide de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) sont des dispositifs électrochimiques qui assurent la conversion directe de l'énergie chimique, issue de réactions d'oxydoréduction, en électricité et en chaleur [1]. Appartenant à la famille des piles à combustible à haute température, elles présentent l'avantage de pouvoir fonctionner avec une large gamme de combustibles (hydrogène, alcools, hydrocarbures, et même biogaz) tout en offrant des rendements énergétiques élevés. Elles sont constituées d'un électrolyte dense conducteur ionique d'O<sup>2-</sup> encadré par une anode et une cathode poreuse où ont lieu les réactions électrochimiques.

Le projet Interreg ELECTRIVERT, dans lequel s'inscrit ce travail, propose d'utiliser le biogaz issu de la biomasse comme combustible [2]. Cependant, l'utilisation de combustibles hydrocarbonés en général, et en particulier du biogaz, favorise la formation et le dépôt de carbone au sein de l'anode (cokage), pouvant entraîner une dégradation progressive, voire une destruction irréversible de la cellule [3].

Afin de lever ce verrou, de nouvelles stratégies de mise en forme des cellules céramiques incluant des matériaux capables d'induire un reformage interne du combustible au sein de l'anode sont étudiées. L'objectif étant de transformer le biogaz en gaz de synthèse tout en prévenant le dépôt de carbone. Parmi les approches étudiées figure l'imprégnation, au sein de l'anode, de métaux de transition tels que le cuivre, l'étain ou le fer. Leur activité catalytique vis-à-vis du biogaz ainsi que leur réactivité dans les conditions de fonctionnement de la pile, permettent de les envisager comme potentiels catalyseurs pour le reformage interne du biogaz avec limitation du dépôt de carbone.

Les SOFC étudiées ont été mises en forme par des méthodes combinant le Tape-casting, la PVD et le spray coating. Les matériaux utilisés quant à eux comprennent la zircone stabilisée à l'yttrium et au scandium (YSZ et ScSZ) comme électrolytes, les cermets Ni-YSZ et Ni-ScSZ pour l'anode ainsi que des oxydes conducteurs mixtes ioniques et électroniques (MIEC), tel que le LSCF (Lanthane Strontium dopé au Cobalt et au Fer) comme matériaux de cathode.

Au cours de cette présentation, les matériaux constitutifs des différentes parties de la cellule, leurs intérêts ainsi que les techniques mises en œuvre pour leur élaboration seront tout d'abord abordés. Dans un second temps, l'infiltration (ou imprégnation) de catalyseurs métalliques au sein de l'anode sera présentée, avant d'analyser leur impact sur la microstructure et, par conséquent, sur les performances électrochimiques de la cellule.

### Références

[1] S. Lee, K. Lee, Y. Jang, et J. Bae, « Fabrication of solid oxide fuel cells (SOFCs) by solvent-controlled co-tape casting technique », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no 3, p. 1648-1660, janv. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.066.

[2] « Electrivot | Interreg France-Suisse ». Consulté le: 5 février 2026. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.interreg-francesuisse.eu/les-projets-aides/electrivot>

[3] M. S. Khan, S.-B. Lee, R.-H. Song, J.-W. Lee, T.-H. Lim, et S.-J. Park, « Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel-yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review », *Ceram. Int.*, vol. 42, no 1, Part A, p. 35-48, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.006.

## Ferrites grenats à haute permittivité pour circulateur LTCC

Mathis LEGAY <sup>1</sup>

<sup>1</sup> THALES DMS, 2 Avenue Jean d'Alembert, 78190 Elancourt, France

Le domaine des télécommunications et des systèmes RADAR est en constante évolution. Les enjeux actuels sont généralement liés à la miniaturisation de composants fonctionnant en hautes fréquences, ainsi qu'à l'amélioration de leurs performances.

Un des éléments d'une chaîne d'émission/transmission le plus difficile à intégrer en matière de coût et d'encombrement est le circulateur. Ce dispositif passif non réciproque est généralement constitué de trois ports orientés à 120° les uns des autres. L'aimantation du ferrite est obtenue par l'application d'un champ magnétique extérieur à l'aide d'un aimant permanent positionné au-dessus. Le phénomène de circulation du signal qui en découle permet ainsi d'aiguiller simultanément, et à la même fréquence, les signaux d'émission et de réception pour un même élément rayonnant. La fabrication de circulateurs est complexe car elle fait appel à plusieurs procédés (collage, usinage, etc). C'est pourquoi la possibilité de réaliser ces dispositifs par le procédé de Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) est étudiée. Elle permet de fritter une partie des constituants en une seule étape, à basse température et sans usinage complémentaire ; ce qui devrait entraîner un gain de coût et de temps. [1]-[2]

La taille du résonateur à ferrite dans un circulateur à jonction Y est régie par l'équation suivante :  $\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r \times \mu_{eff}} \times R = 1,84$  [3] avec  $\omega$  la pulsation,  $c$  la célérité de la lumière,  $\epsilon_r$  la permittivité du ferrite,  $\mu_{eff}$  la perméabilité effective du ferrite et  $R$  le rayon du résonateur. Pour réduire la taille du composant, une possibilité consiste à augmenter la permittivité du ferrite. Cette stratégie permet d'obtenir une diminution du rayon quelles que soient les conditions de fonctionnement du circulateur. Les travaux présentés ici ont suivi cette voie.

Cette étude vise une application en bande X (8-12GHz). Du fait de leur aimantation faible et de leur permittivité élevée, les ferrites de type grenat sont les matériaux étudiés, et plus particulièrement le grenat d'yttrium fer (YIG) de formule chimique  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Il est de structure cubique faces centrées avec trois sites cristallographiques particuliers : les sites dodécaédriques occupés par les ions  $Y^{3+}$  ainsi que les sites tétraédriques et octaédriques accueillant les ions  $Fe^{3+}$ . Pour modifier les propriétés physico-chimiques du YIG tout en conservant de bonnes performances magnétiques et diélectriques, il est possible de réaliser des substitutions d'ions.

La constante diélectrique du YIG pur est de 15. Afin d'augmenter sa valeur, nous avons choisi de substituer l'yttrium par le bismuth, sachant que ce dernier possède une polarisabilité supérieure à celle de l'yttrium. Cependant, son rayon ionique est supérieur à celui de l'yttrium. Son introduction engendre une augmentation du paramètre de maille, ce qui entraîne un affaiblissement des interactions magnétiques et une diminution de l'aimantation. Afin de compenser cette perte, l'insertion d'un ion non magnétique comme l'étain à la place du fer permet d'obtenir une aimantation à saturation d'environ 1900G. L'ajout du calcium permet également de stabiliser la maille. De plus, la température de frittage du YIG proche de 1500°C est bien plus élevée que celle du diélectrique (930°C) et des lignes conductrices en argent (960°C), rendant sa mise en forme impossible par le procédé LTCC. L'insertion combinée de bismuth et de cuivre permet ainsi de corriger ce problème, entraînant une diminution notable de la température de frittage, passant de 1500°C à 950°C pour le ferrite.

Les travaux présentés portent sur des grenats d'yttrium fer substitués par les couples bismuth-cuivre et calcium-zirconium ayant pour formulation initiale :  $Y_{3-x-y}Cu_{0,05}Bi_yCa_xFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ . Ces substitutions permettent de faire varier l'aimantation à saturation et la permittivité du ferrite.

### Références

- [1] T. Jensen, V. Krozer, and C. Kjærgaard, "Realisation of microstrip junction circulator using LTCC technology," *Electron. Lett.*, 2011
- [2] L. Qassym, V. Laur, R. Lebourgeois, and P. Queffelec, "Ferrimagnetic garnets for Low Temperature Co-fired Ceramics microwave circulators," in *2018 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium*, Jun. 2018
- [3] H. Bosma, "On Stripline Y-Circulation at UHF," *IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES*, p. 12.

## Elaboration et texturation de céramiques KNN-Ta piézoélectriques pour des applications ultra-sonores sous-marines

Marco BENCINI <sup>1,3</sup>, Ana BORTA-BOYON <sup>2</sup>, Isabelle MONOT-LAFFEZ <sup>3</sup>, Franck LEVASSORT <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Thales FRA-DMSUWS, PAA, Centre compétence Matériel, 06560, Sophia-Antipolis

<sup>2</sup> Thales Research and technology, ERM<sup>2</sup>ES, 91120, Palaiseau

<sup>3</sup>GREMAN UMR7347 - Tours Université, CNRS, INSA CVL, 4100, Blois

Le remplacement des céramiques piézoélectriques à base de plomb, tel que le PZT, demeure un défi majeur pour les applications ultrasonores de forte puissance, en particulier pour les systèmes de sonar actif nécessitant de forts coefficients de couplage électromécanique, de faibles pertes et une bonne stabilité thermique. Parmi les alternatives sans plomb, les céramiques à base de niobate de potassium et de sodium (KNN) présentent des températures de Curie élevées (>450 °C) ainsi que de bonnes propriétés électromécaniques. Toutefois, leur forte sensibilité aux paramètres d'élaboration limite encore la reproductibilité et les performances obtenues. L'objectif de ce travail est d'améliorer et de maîtriser les propriétés électromécaniques de céramiques KNN dopées au tantale par l'optimisation des procédés de mise en forme et par la texturation. La substitution du tantale dans le KNN induit une coexistence de structures orthorhombique et quadratique qui favorise le contrôle de la taille des grains et améliore la permittivité diélectrique ainsi que les coefficients de couplage planaire piézoélectrique  $k_p$  et  $d_{33}$ [1].

Dans un premier temps, des céramiques polycristallines  $K0.5Na0.5Nb0.8Ta0.2O3$  ont été élaborées par frittage conventionnel, en étudiant l'influence de la granulométrie des poudres, de la volatilisation des alcalins, de la température et du temps de pallier du frittage, ainsi que les conditions de confinement pendant le traitement thermique sur la densification et les performances piézoélectriques. Une attention particulière a été portée aux pertes diélectriques et au coefficient ( $k_p$ ), paramètres clés pour les applications de puissance.

L'optimisation de la préparation des poudres et le contrôle des étapes de séchage se sont révélés essentiels pour limiter les défauts liés à l'hydratation et les courants de fuite avant la polarisation. Alors que le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  reste reproductible ( $-170 \pm 5$  pC/N) quelles que soient les conditions d'élaboration, le coefficient  $k_p$  et les pertes apparaissent très sensibles à l'évolution microstructurale. Une température de frittage optimale de 1150 °C a été identifiée, correspondant à l'apparition d'une phase liquide. En dessous de cette température, la densification et le  $k_p$  demeurent limités, tandis qu'au-dessus, une dé-densification partielle entraîne une dégradation des propriétés électromécaniques.

En optimisant la distribution granulométrique ( $D_{50} = 0,6 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 1,7 \mu\text{m}$ ), en limitant la volatilisation des alcalins par un confinement adapté des creusets, et en maîtrisant précisément les cycles thermiques, des céramiques denses (>95 %) présentant des valeurs de  $k_p$  comprises entre 0,41 et 0,45, un  $d_{33}$  de 173 pC/N, un facteur de qualité mécanique  $Q_m$  atteignant 110, une température de Curie de 250 °C et des pertes électriques inférieures à 2 % à 1 kHz ont été obtenues de manière reproductible. Ces résultats montrent que, malgré la forte sensibilité du système KNN-Ta aux conditions de mise en œuvre, le frittage conventionnel permet d'atteindre des performances électromécaniques fiables et comparables à l'état de l'art des céramiques sans plomb pour les applications ultrasonores de puissance[2].

Sur la base de ces conditions d'élaboration optimisées, des premiers essais de texturation ont été réalisés par l'introduction de 5 % massique de germes de niobate de sodium. Ces céramiques texturées préliminaires présentent déjà une amélioration significative des propriétés fonctionnelles, avec des coefficients  $k_p$  compris entre 0,50 et 0,56 et un  $d_{33}$  atteignant 215 pC/N. Ces résultats mettent en évidence le fort potentiel de la texturation pour dépasser les limitations des céramiques polycristallines KNN traditionnelles, et ouvrent des perspectives claires pour le développement de matériaux texturés et à faibles pertes, adaptés aux applications ultrasonores de forte puissance en particulier pour les sonars.

### Références

[1] F. Jean et *al.*, *Ceramics International*, Vol. 44(8), pp. 9463-9471, 2018;

[2] Y.G. Lv et *al.*, *Materials Research Bulletin*, Vol. 44(2), pp. 284-287, 2009.

## Effet du contrôle granulométrique des poudres KNN sur la microstructure et les propriétés fonctionnelles après frittage SPS

**Bouabid MISSKI**<sup>1</sup>, **Mohamed MOUYANE**<sup>1</sup>, Jacques NOUDEM<sup>2</sup>, Sylvain MARINEL<sup>2</sup>, Amine ALOUI-BELGHITI<sup>3</sup>, Mohamed RGUITI<sup>4</sup>, Fouad BLEHORA<sup>3</sup>, Jérôme BERNARD<sup>1</sup>, **David HOUIVET**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Caen Normandie, LUSAC EA 4253, F-50130 Cherbourg-en-Cotentin, France

<sup>2</sup> Université de Caen Normandie, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT UMR 6508, F-14050 Caen, France<sup>3</sup>  
Université de Chouaib Doukkali, ENSAJ, LabSIPE, - El Jadida - Maroc.

<sup>4</sup> Univ. Polytechnique Hauts-de-France. INSA Hauts-de-France, CERAMATHS, F-59313, Valenciennes, France

Les céramiques ferroélectriques sans plomb à base de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN) suscitent un intérêt croissant comme alternatives écologiques aux matériaux piézoélectriques à base de plomb, notamment le PZT, en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques [1-3]. Cependant, leur densification reste difficile à cause de la volatilité des alcalins et de la croissance granulaire rapide, ce qui limite leurs performances fonctionnelles. La maîtrise de la taille des particules initiales apparaît comme une stratégie prometteuse pour améliorer la frittabilité et les propriétés finales.

Dans ce travail, des poudres de KNN ont été synthétisées par voie solide puis broyées par un broyeur humide de type Dyno-Mill afin de contrôler la granulométrie. Après calcination à 850 °C, les poudres ont été rebroyées pendant différents temps : KNN0 (sans rebroyage), KNN30 et KNN60 correspondant respectivement à 30 et 60 min de rebroyage. Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) confirment la formation d'une phase orthorhombique monophasique. L'observation par MEB montre une réduction significative de la taille des particules, passant d'environ 300 nm (KNN0) à moins de 100 nm (KNN60), accompagnée d'une augmentation notable de la surface spécifique ( $S_{BET} < 1$  à  $\sim 12$  m<sup>2</sup>/g).

Les poudres ont ensuite été densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS) à 950 °C (30 min, 100 MPa), 1000 °C (30 min, 100 MPa) et 1050 °C (15 min, 100 MPa), suivies d'un recuit à 900 °C pendant 2 h afin d'éliminer le carbone résiduel. La DRX confirme la conservation de la phase orthorhombique sans formation de phase secondaire. Les observations microstructurales révèlent une taille de grains d'environ 1,24 µm pour KNN0 fritté à 950 °C, alors que les compositions rebroyées (KNN30 et KNN60) présentent des grains proches de 1 µm avec une croissance granulaire limitée. Les densités mesurées par la méthode d'Archimède atteignent 96-98 % pour les poudres rebroyées.

Les caractérisations diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques indiquent que la réduction de taille des poudres par rebroyage améliore significativement les propriétés fonctionnelles, conduisant notamment à de bonnes performances piézoélectriques. Ces résultats démontrent l'intérêt du contrôle granulométrique combiné au frittage SPS pour optimiser la densification et les propriétés des céramiques KNN sans plomb.

### Références

[1] Saito et al., Nature, 2004.

[2] ShROUT & Zhang, J. Electroceramics, 2007.

[3] Rödel et al., JACS, 2009.

## Leviers SPS pour l'optimisation de la microstructure et des propriétés piézoélectriques de céramiques KNN et MEMS destinés à la récupération d'énergie

Nadia BENCHAREF<sup>1,2</sup>, U-Chan CHUNG<sup>1</sup>, Sonia BUFFIERE<sup>1</sup>, Philippe LEGROS<sup>3</sup>, Dominique BERNARD<sup>1</sup>, Bernard PLANO<sup>2</sup>, Mario MAGLIONE<sup>1</sup>, Hélène DEBEDA<sup>2</sup>, Catherine ELISSALDE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, UMR 5026, 33600 Pessac, France.

<sup>2</sup> Université de Bordeaux, Laboratoire IMS, UMR 5218, 33405 Talence, France.

<sup>3</sup> CNRS, Université de Bordeaux, PLACAMAT, UAR 3626, 33600 Pessac, France.

Face aux défis liés à l'évolution technologique, à la nécessité de réduire la consommation énergétique et à la limitation des impacts environnementaux, assurer une autonomie énergétique pour un monde connecté devient essentiel. Dans ce contexte, les céramiques piézoélectriques suscitent un intérêt croissant pour leur potentiel de récupération d'énergie vibratoire (VEH), notamment pour les dispositifs et systèmes sans fil auto-alimentés (« place and forget »). Les dispositifs de récupération d'énergie MEMS (MicroElectroMechanical Systems) sont particulièrement prometteurs. Nous nous intéressons ici à des microsystèmes simples composés d'une micro-poutre constituée d'une couche piézoélectrique active entre deux électrodes déposées sur un substrat flexible. Néanmoins, concevoir et fabriquer de tels dispositifs tout en réduisant les coûts énergétiques et environnementaux restent un challenge. Différentes approches visant à réduire l'empreinte écologique de ces dispositifs ont été envisagées, tout en préservant leurs propriétés fonctionnelles. Ainsi, les matériaux piézoélectriques actifs, les procédés de mise en forme et de co-frittage, le choix des électrodes et la qualité des interfaces ont été étudiés.

Pour remplacer les céramiques piézoélectriques à base du plomb, notamment le  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT), le niobate de potassium et de sodium  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$  (KNN) est considéré comme un candidat prometteur. Cependant, la volatilité des éléments alcalins à haute température, ainsi que les enjeux liés au développement durable et à la consommation énergétique, ont récemment orienté la recherche vers des procédés de frittage non conventionnels (Flash, Cold Sintering Process (CSP), Spark Plasma Sintering (SPS), Spark Plasma Texturing (SPT), Ultra-fast High-temperature Sintering (UHS)...[1], [2], [3], [4]). Malgré des progrès significatifs, l'optimisation du frittage du KNN demeure un axe de recherche actif, visant à optimiser simultanément la densité, la microstructure et les propriétés piézoélectriques de ce matériau sans plomb.

Parmi ces procédés, le frittage par Spark Plasma Sintering s'est révélé particulièrement efficace pour la densification à basse température. Cependant, un recuit est nécessaire pour éliminer les lacunes d'oxygène susceptibles de se former dans l'environnement réducteur et à faible pression partielle d'oxygène (moule en graphite et vide dynamique). L'influence de la température de frittage SPS sur la densification, la microstructure et les propriétés électriques des céramiques KNN a été évaluée dans une plage de températures ciblée de 600 °C à 800 °C. Cette plage de températures permet la fabrication des dispositifs piézoélectriques MEMS sur les substrats flexibles, tels que l'acier inoxydable (StSt/électrode/KNN/électrode) pour la récupération de l'énergie vibratoire. Qu'il s'agisse des céramiques ou des MEMS, l'objectif est de simplifier la fabrication et de réduire l'impact environnemental, contribuant ainsi à un protocole d'élaboration plus durable. Dans ce contexte, l'étude a été développée pour des céramiques massives, puis les conditions ont été adaptées aux structures multicouches.

Une nanopoudre de KNN non dopée a été utilisée pour meilleur réactivité de frittage. À partir d'une étude systématique des conditions de frittage SPS sur la plage de températures ciblée, une densification élevée de  $\geq 96\%$  est obtenue à une température de frittage de 700 °C sans ajout d'additif ni traitement thermique post-SPS. Cependant, à cette température, le contrôle de la taille de grains ainsi que sa distribution s'avère complexe.

Deux nouveaux leviers spécifiques au SPS ont été explorés tout en maintenant la température de frittage cible : i) les rampes de frittage rapides pour activer la croissance des grains et ii) la séquence de pulses pour l'homogénéisation de la microstructure. Le frittage avec une rampe rapide de 400 °C/min montre un grossissement des grains plus important, une large distribution en taille des grains mais aussi de meilleures propriétés piézoélectriques (coefficient piézoélectrique  $d_{33} = 55$  pC/N). Par ailleurs, pour optimiser

davantage les propriétés piézoélectriques, la séquence de pulses a été optimisée et a conduit à une microstructure plus homogène, ce qui permet d'améliorer le coefficient piézoélectrique de plus de 20% ( $d_{33} = 70 \text{ pC/N}$ ).

Ces résultats prometteurs nous ont permis de passer à l'étape suivante et de développer les dispositifs MEMS dédiés à la récupération d'énergie. Les MEMS ont été fabriqués par sérigraphie, un procédé basse température, puis un co-frittage du multicouche (StSt/électrode/KNN/électrode) en une étape a été réalisé par SPS. Une encre de sérigraphie à base de KNN et d'eau a été développée, et les paramètres de sérigraphie ont été optimisés afin d'imprimer une couche homogène en sandwich entre deux électrodes d'or. L'électrode d'or imprimée (encre commerciale) présentant une contribution significative dans l'analyse du cycle de vie [5], différentes stratégies ont été mises en place pour en réduire l'impact, notamment par l'utilisation d'encres plus écologiques et par la diminution du nombre de couches, le substrat étant utilisé comme électrode inférieure (figure 1). Par ailleurs, le co-frittage SPS de ces dispositifs a été réalisé à l'aide d'un moule spécifiquement conçu pour protéger l'empilement des couches tout en modérant et en homogénéisant la pression appliquée. La température de frittage a ensuite été ajustée et réduite de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . La qualité des interfaces entre les différentes couches (KNN/électrode et KNN/substrat) a été vérifiée. Les premières mesures diélectriques réalisées sur ce dispositif ouvrent des perspectives pour la poursuite des travaux, notamment l'étude des propriétés piézoélectriques et, à terme, la récupération d'énergie, avec une puissance attendue de quelques  $\mu\text{W}$ .

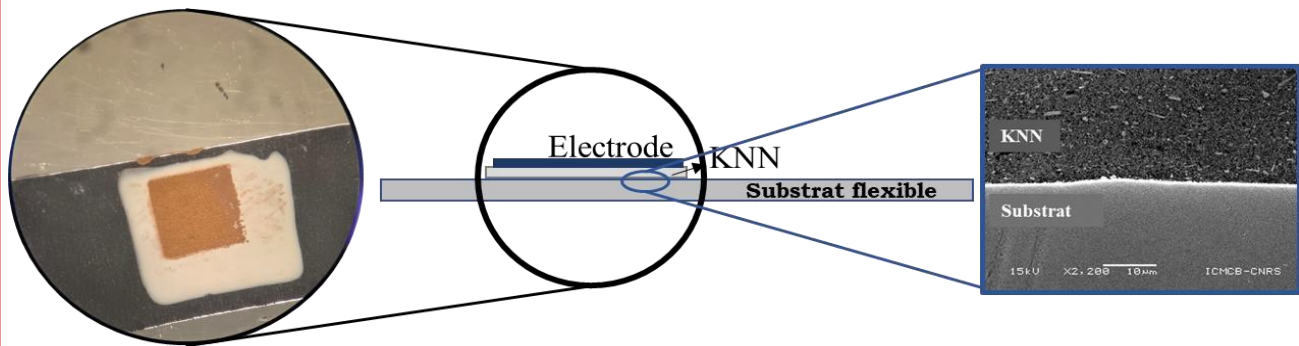


Figure 1 : Schéma du dispositif MEMS illustrant la structure Substrat/KNN/Électrode et l'interface KNN/Substrat après frittage par SPS à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (à droite).

### Références

- [1] R. Serrazina, A. Tkach, L. Pereira, A. M. O. R. Senos, et P. M. Vilarinho, « Flash Sintered Potassium Sodium Niobate: High-Performance Piezoelectric Ceramics at Low Thermal Budget Processing », *Materials*, vol. 15, no 19, Art. no 19, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15196603.
- [2] J. Lan, X. Chen, M. Liu, L. Liu, et H. Lian, «  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  ceramics fabricated by combining cold sintering with annealing in air atmosphere or low  $\text{pO}_2$  atmosphere. », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 106, no 11, p. 6826-6836, nov. 2023, doi: 10.1111/jace.19316.
- [3] B. Dargatz, J. Gonzalez-Julian, M. Bram, Y. Shinoda, F. Wakai, et O. Guillon, « FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part II: Abnormal grain growth, texture and grain anisotropy », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no 5, p. 1221-1232, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.008.
- [4] A. Kabir et al., « Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of cerium oxide-based compound », *Open Ceram.*, vol. 17, p. 100551, mars 2024, doi: 10.1016/j.oceram.2024.100551.
- [5] R. Aloui et al., « Life Cycle Assessment of Piezoelectric Materials Used for Energy Harvesting Systems: PZT Versus KNN », 31 janvier 2025, Zenodo. doi: 10.5281/ZENODO.14725810.

## Optimisation de cellules céramiques à conduction protonique pour l'électrolyse de la vapeur d'eau à température intermédiaire

Maëlys CHARLEUX

Université Bourgogne Europe, ICB UMR CNRS 6303 Dijon

L'Etat français a lancé en 2021 le programme de recherche PEPR-H2 (Programme et Equipement Prioritaire de Recherche « Hydrogène Décarboné »), axé sur la filière hydrogène. Dans ce programme, trois enjeux sont mis en avant : la production d'hydrogène bas carbone par l'électrolyse, son stockage par voie solide ou gazeuse hyperbare et sa conversion pour les applications stationnaires ou mobiles. Pour atteindre ces objectifs, différentes démarches sont proposées : des projets ciblés, des appels à projets ou encore un appel à manifestation d'intérêt. Ma thèse s'inscrit dans le cadre de l'un des sept projets ciblés retenus, le projet PROTEC [1], qui rassemble plusieurs laboratoires : ICGM (Montpellier), ICB (Dijon), FEMTO-ST (Belfort-Montbéliard), ICMCB (Bordeaux), SMPS (Paris), UCCS (Lille) et IMN (Nantes). Celui-ci a pour objectif de contribuer à la création d'une filière nationale hydrogène dédiées aux cellules électrochimiques céramiques à conduction protonique (PCEC: Protonic Ceramic Electrochemical Cell). Les PCEC présentent, en effet, de nombreux avantages : une grande robustesse, une bonne durabilité, une possible réversibilité (fonctionnement en mode pile ou en mode électrolyseur) et une flexibilité dans les gaz employés. Les cellules céramiques à conduction protonique sont constituées de trois éléments : une électrode à H<sub>2</sub> (Fuel Electrode), un électrolyte et une électrode à air (Figure 1).

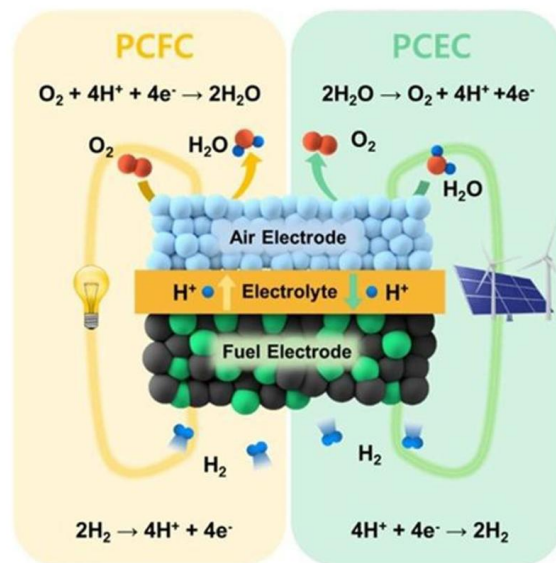


Figure 1 : Schéma de principe de fonctionnement de cellule céramique à conduction protonique à gauche en mode pile (Proton Ceramic Fuel Cell) et à droite en mode électrolyse (Proton Ceramic Electrolysis Cell) [2]

Afin d'obtenir de bonnes performances électrochimique, l'électrode à H<sub>2</sub> et l'électrode à air doivent présenter une activité catalytique importante afin que les réactions d'oxydo-réductions puissent se faire correctement. Elles doivent également être stables sous différentes atmosphères (air, H<sub>2</sub>, et vapeur d'eau) afin de pouvoir résister aux deux modes de fonctionnement des cellules. Enfin, leur microstructure doit aussi être poreuse pour faciliter la diffusion des gaz. L'électrolyte quant à lui doit présenter une bonne conductivité protonique, être un bon isolant électrique, être stable sous les différentes atmosphères, et être dense pour éviter le contact direct entre le combustible et le comburant. Tous ces critères nécessitent de choisir des matériaux conducteurs protoniques, chimiquement compatible (pour éviter la formation des phases secondaires) et qui ont des coefficients d'expansion thermique proches pour limiter les contraintes entre les différents composés. Les matériaux céramiques qui présentent ces caractéristiques sont des oxydes pérovskites à base de Cérium et de Zirconium : l'oxyde BaCe<sub>1-x</sub>YxO<sub>3-δ</sub> (BCY) excellent conducteur protonique mais moyennement stable sous les différentes atmosphères et l'oxyde BaZrxY<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY) très stable sous les différentes atmosphères mais un peu moins bon conducteur protonique. La combinaison des deux, l'oxyde céramique BaZr<sub>1-x</sub>YxO<sub>3-δ</sub> (BZCY), permet d'obtenir un matériau plus stable présentant une très bonne conductivité protonique. La composition de l'électrode à H<sub>2</sub> est élaborée à partir d'un mélange poudre de BZCY et d'oxyde de nickel Cela

permet d'obtenir un cermet Ni-BZCY, conducteur mixte électronique et protonique avec une microstructure poreuse afin de faciliter la diffusion de l'hydrogène gazeux. L'électrolyte, lui, est constitué uniquement de BZCY. Pour atteindre une densité optimale, un additif de frittage (NiO ou ZnO) est ajouté en très faible quantité (1 à 2% massique). L'électrode à air, poreuse elle aussi, est fabriquée à partir de  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), un matériau à conduction mixte ionique et électronique, Deux autres matériaux exempts de Co sont aussi étudiés, le  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO), conducteur mixte ionique et électronique et le  $\text{La}(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$  (LNF), qui lui est un conducteur électronique pur. Ces matériaux sont toujours associés au composé d'électrolyte afin d'assurer la compatibilité entre les différents éléments de cellule. Les performances électrochimiques des cellules réalisées sont ensuite analysées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La première partie de mes travaux de thèse porte sur l'étude de l'homogénéité microstructurale de l'électrode à hydrogène, paramètre déterminant pour les performances électrochimiques des cellules. Cette électrode, constituée d'un cermet NiO /  $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCY271), doit présenter une répartition homogène du NiO et du BZCY sur l'ensemble de l'électrode. En effet, après réduction du NiO en Ni sous hydrogène, cette microstructure conditionne la percolation électronique assurée par les grains de Ni, la porosité et l'extension des zones réactionnelles. Lors de l'élaboration des barbotines destinées au coulage en bande, les deux poudres ont tendance à s'agglomérer, entraînant une distribution hétérogène des particules et une microstructure défavorable aux performances électrochimiques. Une optimisation approfondie de la formulation des barbotines et des paramètres de mise en forme a donc été menée afin de limiter la formation de ces agglomérats et d'obtenir une microstructure homogène, contrôlée et reproductible.

Dans un second temps, mes travaux se sont concentrés sur l'optimisation de l'électrolyte, élaboré lui aussi par coulage en bande. L'étude a d'abord porté sur l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte, qui impacte la résistance ohmique de la cellule. Les différents tests ont permis de déterminer l'épaisseur optimale, conciliant diminution de la résistance, bonne densification et stabilité mécanique. Le choix de la composition chimique de l'électrolyte a ensuite été optimisée : l'électrolyte composé de  $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (noté BZCY271) présente des petits grains (Figure 2), comparé à l'électrolyte  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  (noté BZCYYb1711) qui lui présente une croissance granulaire bien plus prononcée (Figure 3). Le dopage à l'ytterbium favorise donc la croissance des grains, ce qui permet de réduire la résistance aux joints de grains (paramètre limitant à la diffusion des protons). De plus, le double dopage (Y / Yb) permet la création de lacunes protoniques supplémentaires dans la structure cristalline, qui servent de sites de diffusion, améliorant ainsi la conductivité protonique [3, 4]. Les cellules testées avec un électrolyte à base de BZCYYb1711 montrent des performances électrochimiques bien supérieures aux performances obtenues avec un électrolyte non dopé avec l'Ytterbium (Figure 4).

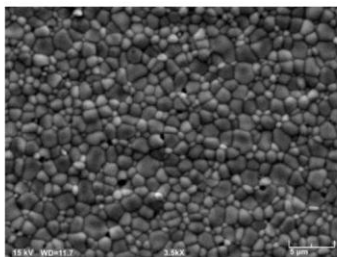


Figure 2 : Surface de l'électrolyte  $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

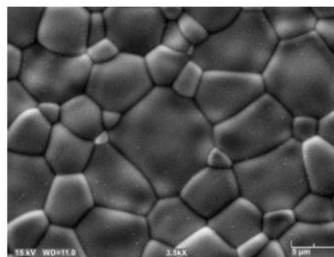


Figure 3 : Surface de l'électrolyte  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$

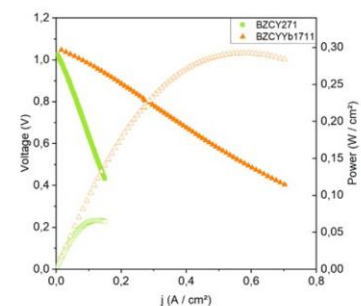


Figure 4 : Courbes I/V en fonction de l'électrolyte utilisé – en vert BZCY271, en orange BZCYYb1711

L'influence de la température de frittage et l'effet d'ajout d'additif de frittage (ZnO ou NiO) dans l'électrolyte ont aussi été étudiés. L'ajout de ZnO a permis d'améliorer considérablement la densification de l'électrolyte, sans pour autant former des phases secondaires. Enfin, en parallèle de la mise en forme par coulage en bande, le dépôt physique en phase vapeur (PVD) a été envisagée pour l'élaboration de l'électrolyte. Le but étant d'obtenir des couches minces présentant une microstructure dense et colonnaire [5], afin de réduire la résistance ohmique et de favoriser le transport protonique. Toutefois, en raison de la complexité de l'étude et du nombre important de paramètres à maîtriser, l'optimisation approfondie des dépôts n'a pas pu être poursuivie dans le cadre de ces travaux.

Dans un troisième temps, l'étude des matériaux d'électrode à air est menée. Aujourd'hui, la plupart des matériaux sont à base de cobalt (matériau cher et classé parmi les éléments stratégiques). L'objectif est donc de trouver une alternative à ces matériaux, tout en conservant des performances électrochimiques élevées.

Pour cela, deux matériaux sans cobalt ont été synthétisés et étudiés : le LNF ( $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ ) et le LNO ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ). Ces matériaux sont ensuite mélangés au matériau d'électrolyte pour assurer une bonne compatibilité chimique et thermique et sont déposés par spray sur des demi-cellules. Le spray permet d'obtenir une couche fine, uniforme et bien adhérente, avec une morphologie contrôlée. L'étude porte sur l'optimisation de la composition et de la microstructure de l'électrode afin d'améliorer les performances électrochimiques. Cette approche permet de comparer directement les performances des électrodes à air avec et sans cobalt pour des applications dans les cellules à conduction protonique réversible.

Les cellules céramiques à conduction protonique sont donc réalisées selon une séquence de procédés comprenant le co-coulage par coulage en bande de l'électrode à hydrogène et de l'électrolyte, suivi d'un co-frittage à haute température. Le dépôt du matériau d'électrode à air est ensuite réalisé par spray, puis un traitement thermique à température intermédiaire est appliqué afin d'assurer la bonne intégration des différents éléments de la cellule (Figure 5). Ainsi, l'obtention de performances électrochimiques élevées repose sur l'optimisation globale de l'ensemble des couches de la cellule, incluant le choix des matériaux, le contrôle de la microstructure et la qualité des interfaces entre les différents éléments.

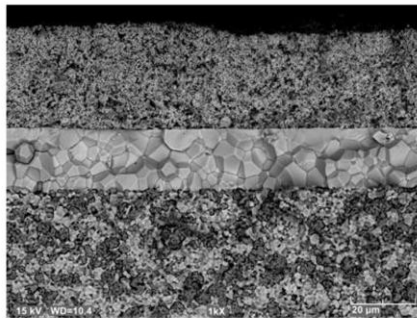


Figure 5 : Microstructure d'une cellule complète, en bas l'électrode à hydrogène, au milieu l'électrolyte et en haut l'électrode à air

## Références

1. <https://www.pepr-hydrogene.fr/projets/protec/>
2. Kim D, Lee TK, Han S, et al (2023) Advances and challenges in developing protonic ceramic cells. Mater Today Energy 36:101365. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101365>
3. Zhong Z, Song T, Zhao S, et al (2024) High-performance  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BZCYYb) protonic ceramic fuel cell electrolytes by the Ba evaporation inhibition strategy. Ceram Int 50:3633-3640. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.113>
4. Yang L, Wang S, Blinn K, et al (2009) Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs:  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Science 326:126-129. <https://doi.org/10.1126/science.1174811>
5. Lescure V, François M, Charleux M, et al (2024) Reactive Magnetron Sputtering for Y-Doped Barium Zirconate Electrolyte Deposition in a Complete Protonic Ceramic Fuel Cell. Crystals 14:475. <https://doi.org/10.3390/cryst14050475>

## Transformation-induced plasticity in ceria-doped zirconia ceramics at small scales

**Marcelo DEMETRIO DE MAGALHÃES**

*MatéIS - INSA Lyon, Groupe Céramiques Villeurbanne*

Les céramiques de zircone dopées au cérium (Ce-TZP) présentent des propriétés mécaniques singulières parmi les céramiques techniques. Elles peuvent en effet subir une transformation de phase martensitique induite par la contrainte, de la phase quadratique (tétraogonale) vers la phase monoclinique (t-m), conférant une plasticité induite par transformation (Transformation-Induced Plasticity, TRIP). Ce mécanisme a pour conséquence d'augmenter la résistance à la rupture, et, pour certaines compositions peut provoquer une certaine ductilité transformation de phase avant même l'éventuelle manifestation de fissures.

Au-delà de cet effet TRIP, plusieurs études ont mis en évidence la possibilité d'une réversibilité de la transformation t-m, ouvrant la voie au développement de céramiques à mémoire de forme (Shape-Memory Ceramics, SMC), analogues aux alliages métalliques à mémoire de forme. Toutefois, pour que cette fonctionnalité soit exploitable, la transformation doit se produire sans endommagement microstructural irréversible, en particulier sans fissuration ni accumulation excessive de déformation plastique.

Bien que le comportement de transformation du Ce-TZP soit relativement bien étudié à l'échelle macroscopique, les mécanismes micromécaniques gouvernant l'initiation, la propagation et la réversibilité de la transformation restent encore peu décrits. Un certain nombre de questions scientifiques essentielles ont donc été adressées pendant ce travail :

- Comment l'orientation cristallographique influence-t-elle la contrainte critique de transformation t-m ?
- Quel est le rôle des joints de grains et des hétérogénéités microstructurales dans la nucléation et la propagation de la transformation ?
- Dans quelle mesure la transformation est-elle réversible à l'échelle microscopique, et quels mécanismes limitent la récupération complète de la forme ?
- Quel est le rôle des dislocations et de la plasticité cristalline dans les cycles de transformation et de chauffage successifs ?

Pour investiguer les mécanismes microscopiques de la transformation de phase, des micropiliers monocristallins et oligocristallins ont été usinés dans une zircone dopée à 12 mol% de cérium (12Ce-TZP) par faisceau d'ions focalisé (FIB). L'orientation cristallographique initiale de chaque micropilier a été déterminée par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), permettant une sélection précise des orientations étudiées. Trois stratégies expérimentales complémentaires ont été mises en œuvre :

- Compression in-situ couplée à la microdiffraction de Laue en environnement Synchrotron : Des essais de compression ont été réalisés sur la ligne BM32 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), avec acquisition de diagrammes de microdiffraction de Laue en temps réel. Cette approche a permis de suivre directement l'évolution cristallographique associée à la transformation t-m sous chargement mécanique. Pour certains micropiliers, des cycles de chauffage ex-situ ont ensuite été appliqués afin d'induire la transformation inverse monoclinique-tétraogonale (m-t) et de vérifier la réversibilité structurale par de nouvelles cartographies Laue.
- Compression in-situ dans un SEM couplée à l'EBSD : Des essais de compression ont également été réalisés à l'échelle du laboratoire, en combinant microcompression et cartographie EBSD. Cette configuration a permis d'étudier des micropiliers oligocristallins (piliers comprenant quelques grains) et d'analyser l'influence des joints de grains et des défauts microstructuraux sur la distribution des contraintes et les sites de nucléation de la transformation.
- Compression et chauffage in-situ en environnement MEB/EMEB : Enfin, des micropiliers distincts ont été comprimés dans un MEB puis chauffés in-situ dans un microscope électronique environnemental (EMEB). Cette approche a permis d'observer directement les changements de forme associés à la transformation inverse m-t et d'évaluer qualitativement l'effet mémoire de forme à l'échelle microscopique.

L'ensemble des essais de compression a été réalisé à l'aide d'un nano-indenteur équipé d'un poinçon plat, contrôlé en déplacement, permettant d'identifier la transformation de phase par des chutes de charge

caractéristiques dans les courbes contrainte-déformation. Des simulations par éléments finis, en régime purement élastique, ont également été menées afin de comparer les zones de concentration de contraintes prédites numériquement aux observations expérimentales.

Les essais de compression ont montré que la transformation t-m est fortement dépendante de l'orientation cristallographique (Fig. 1a). L'orientation favorise l'activation de la transformation à des contraintes critiques plus ou faibles, ou à une fracture prématurée avant tout signe de transformation. Cette anisotropie a été attribuée aux différences de contraintes de cisaillement résolues (qui pilote la transformation) selon l'orientation des grains.

La microdiffraction Laue a permis d'identifier directement les correspondances de réseau associées à la transformation martensitique. Les correspondances expérimentales obtenues sont globalement en bon accord avec les prédictions de la théorie cristallographique de la martensite, bien que certaines correspondances s'étendent sur des domaines d'orientation plus larges que ceux prédits théoriquement.

Dans les micropiliers oligocristallins, les joints de grains jouent un rôle déterminant dans la distribution locale des contraintes. La transformation est préférentiellement initiée à proximité des interfaces, où les concentrations de contraintes sont les plus élevées. Le rôle de porosités résiduelles, même de petite dimension, sur le démarrage de la transformation, est aussi illustré. Les résultats expérimentaux montrent une bonne concordance avec les simulations par éléments finis, qui prédisent ces zones de forte contrainte.

Les expériences combinant compression et chauffage ont mis en évidence une réversibilité claire de la transformation t-m-t (Fig. 1b). Les diagrammes de diffraction de Laue montrent une récupération quasi complète de la structure cristalline initiale après chauffage, confirmant l'existence d'un effet mémoire de forme à l'échelle du micropilier. Toutefois, l'observation in-situ en EMEB révèle que la récupération complète de la forme n'est pas toujours atteinte. La transformation inverse se produit dans un intervalle de température compris entre 220 et 300 °C, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Enfin, l'analyse post-mortem par microscopie électronique à balayage a révélé une activité significative de dislocations, même dans des micropiliers ne présentant pas de déformation plastique évidente dans les courbes mécaniques. Les traces de glissement observées sont associées à des plans cristallographiques {100}, {110} et {111}. La présence de ces dislocations explique la récupération de la forme avec une déformation résiduelle limitée, ainsi que la réduction de la contrainte critique observée lors des cycles mécaniques successifs, traduisant un comportement analogue à un effet d'entraînement connu dans les alliages à mémoire de forme.

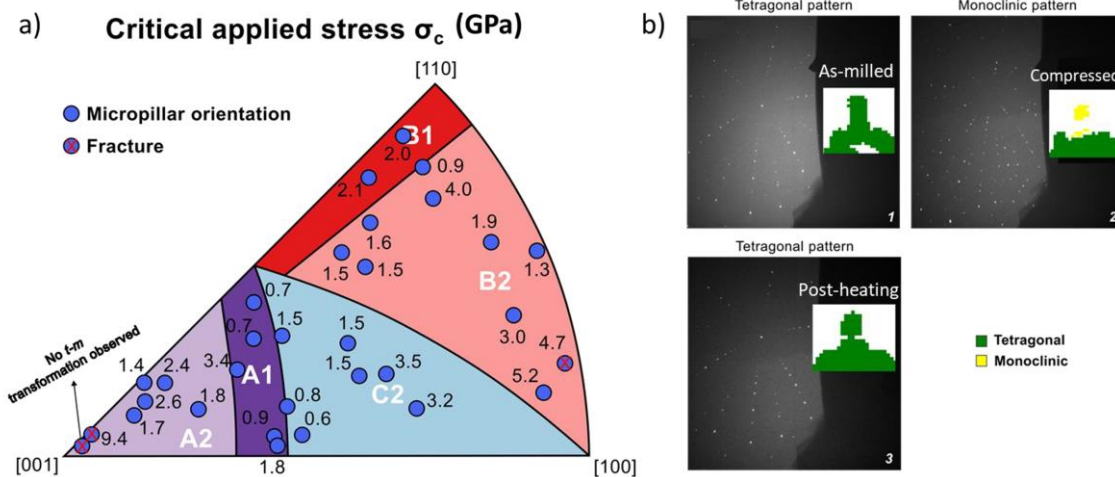


Fig. 1 - (a) Dépendance de la contrainte de déformation plastique associée à la transformation avec l'orientation cristallographique des micropiliers monocristallins de 12Ce-TZP. (b) Comparaison des diagrammes de Laue des états as-milled, comprimé et post-chauffage, avec les cartes de phase 2-D respectives.

Cette thèse met en évidence le rôle central de l'orientation cristallographique, des joints de grains et de l'activité dislocationnelle dans la plasticité de transformation d'une zircone Ce-TZP à l'échelle microscopique. Les résultats démontrent que le Ce-TZP présente un effet mémoire de forme reproductible à l'échelle du micropilier, tout en soulignant les mécanismes qui limitent la récupération complète de la forme, en particulier la plasticité induite par les dislocations.

Ces travaux apportent une compréhension micromécanique approfondie des céramiques à transformation de phase et fournissent des éléments clés pour le développement futur de céramiques à mémoire de forme. Ils ouvrent également des perspectives pour l'optimisation microstructurale du Ce-TZP, en vue de maximiser la réversibilité de la transformation tout en limitant l'endommagement associé aux cycles thermomécaniques.

## Comportement biologique et frittage réactif micro-ondes d'hydroxyapatites carbonatées

Romain JOURNIAC  
Mines de Saint-Etienne

Les défauts osseux de taille moyenne (inférieure à 3 cm) sont traditionnellement traités par autogreffes et allogreffes, malgré un risque important de rejet pour le patient. Depuis les années 2000, les biocéramiques à base de phosphates de calcium (CaP) sont de plus en plus employées comme substituts osseux [1] grâce à leur composition chimique proche de celle de la phase minérale de l'os. Leur comportement biologique est contrôlable à travers leur microstructure et leur composition (en phases et chimique) [2]. Après implantation, un substitut osseux à base de CaP interagit avec son environnement biologique et est soumis au remodelage osseux [3]. Ce mécanisme, résultant d'un équilibre entre biodégradation et synthèse osseux, est orchestré par l'activité des cellules osseuses. Parmi ces dernières, les ostéoclastes sont les cellules chargées de résorber le tissu osseux par acidification locale (pH 3 - 4) [4]. La cinétique de biorésorption du substitut osseux par les ostéoclastes doit être contrôlée afin de permettre son remplacement à long terme par de l'os naturel.

L'hydroxyapatite (HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est un des CaP les plus employés en tant que substituts osseux. Ce composé est bioactif, ostéoconductif et ostéoinductif, mais considéré comme non-biodégradable en condition physiologique (pH 7,4) et demeure plusieurs années au site d'implantation. La solubilité de HA peut être augmentée en substituant une partie de ses groupements anioniques ( $\text{PO}_4^{3-}$  et/ou  $\text{OH}^-$ ) par des groupements carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Dans le cas d'une substitution de  $\text{PO}_4^{3-}$  par  $\text{CO}_3^{2-}$  durant la synthèse, une hydroxyapatite de type B (CBHA) est obtenue. La substitution de  $\text{OH}^-$  par  $\text{CO}_3^{2-}$  par frittage réactif de HA sous  $\text{CO}_2$  permet d'obtenir une hydroxyapatite carbonatée de type A (CAHA) [5]. La température et la durée de frittage ainsi que la composition de l'atmosphère de frittage (rapport entre les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont les principaux leviers permettant de contrôler la carbonatation de type A [5]. Pour conserver la carbonatation d'une CBHA après frittage, ce dernier doit impérativement s'opérer sous atmosphère riche en  $\text{CO}_2$ , ce qui produit une CABHA.

Le comportement des ostéoclastes cultivés sur des CABHA a été l'objet de nombreuses études in-vitro confirmant que l'augmentation du taux de carbonatation de type B favorise leur différenciation [6] et leur activité de résorption [7, 8]. Cependant, la caractérisation et la quantification de la carbonatation de type A résultant du frittage sont souvent ignorées ou négligées, ainsi que leur influence sur le comportement des cellules. Le rôle de carbonatation de type A sur la biorésorbabilité des CAHA et CABHA reste à établir.

Le premier volet de cette thèse vise à caractériser l'effet du taux de carbonatation de type A sur le comportement des ostéoclastes. Pour cela, une étude in-vitro a été conçue visant à cultiver des ostéoclastes humains sur des échantillons de CAHA et HA frittés par chauffage conventionnel (CV) afin d'en quantifier l'activité de résorption. Deux CAHA ont été frittées 3 heures à  $1150^\circ\text{C}$  sous  $\text{CO}_2$  sec et  $\text{CO}_2$  humide tandis que HA a été traitée sous Ar sec durant 2 heures à  $1150^\circ\text{C}$ . Les teneurs massiques en carbonates des deux CAHA obtenues sont égales à 2,90 % et 0,65 %. Les caractérisations physico-chimiques après frittage ont confirmé la substitution partielle des groupements  $\text{OH}^-$  par  $\text{CO}_3^{2-}$  et l'absence de carbonatation de type B. Aucune phase secondaire synonyme de décomposition n'a été détectée. Les microstructures observées au MEB témoignent de grains et de pores dont les tailles sont similaires entre les CAHA et HA. Les taux de densification moyens après frittage de 2,90%CAHA, 0,65%CAHA et HA sont respectivement égaux à  $76,9 \pm 2,0$  %,  $68,9 \pm 3,4$  % et  $74,9 \pm 1,7$  %. En parallèle, des ostéoclastes ont été différenciés en puits de culture à partir de monocytes issus de 3 différents donneurs. Les échantillons de CAHA et HA ont été polis puis pré-incubés dans du milieu de culture cellulaire. Les ostéoclastes matures ont été détachés du support de culture puisensemencés sur les échantillons de CAHA, HA et des lamelles d'os bovin (contrôle). Après 7 jours de culture, les cellules sur la surface des matériaux ont été fixées et marquées afin de les observer au MEB et par immunofluorescence. Les ostéoclastes ont ensuite été détachés afin de quantifier l'activité de résorption par microscopie laser confocale.

Des zones résorbées par les ostéoclastes ont été détectées pour les CAHA, HA et l'os pour les 3 donneurs. La proportion d'aire résorbée croît suivant l'ordre :  $\text{HA} < 0,65\% \text{CAHA} < 2,90\% \text{CAHA} < \text{Os}$  pour tous les donneurs. Les analyses statistiques ont montré que la résorbabilité des CAHA augmente de manière significative en fonction de la teneur en carbonates de type A pour 2 donneurs sur 3. La teneur en carbonates de type A a peu d'influence sur la profondeur et le volume des zones résorbées. La densité de cellules après culture est

inversement proportionnelle à la proportion de surface résorbée, indiquant que la mortalité cellulaire est favorisée par l'activité de résorption. Une surconcentration d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  au sein du milieu de culture issue de la résorption peut expliquer ce phénomène. Ces résultats soulignent que la carbonatation de type A a un effet considérable sur le comportement biologique des CHA. Il s'agit d'un outil supplémentaire pour mieux contrôler la biodégradation des substituts osseux. L'importance des échanges chimiques s'opérant durant le frittage réactif des CAHA et des CABHA sur leur comportement biologique ouvre la porte à l'emploi des techniques de frittage non-conventionnelles.

L'importante inertie thermique des fours conventionnels impose une durée de frittage réactif importante afin de densifier CAHA et CABHA [9]. Ces conditions favorisent le grossissement granulaire et l'obtention de taux de carbonatation importants. Le frittage micro-ondes (MO) appliqué aux CHA, a le potentiel d'élargir l'éventail de microstructures et teneurs en carbonates obtenables jusqu'alors par frittage CV. La littérature montre que les vitesses de chauffe importantes ( $\sim 100 - 150^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et la faible durée de palier (entre 5 et 30 min) caractéristiques de cette technique de chauffe permet d'obtenir des HA denses et des microstructures plus fines par rapport au chauffage CV [10, 11]. Le peu d'études focalisées sur le frittage MO de CAHA ne maîtrisent pas la composition de l'atmosphère de frittage [12, 13].

L'enjeu du second volet de la thèse consiste à explorer la faisabilité et la pertinence du frittage réactif MO pour produire des CAHA dont la microstructure et la teneur en carbonates de type A diffère de celles obtenables par méthode conventionnelle. Pour cela, un dispositif instrumenté centré autour d'une cavité MO monomode a été développé. Les MO, générées par un générateur état solide (2,45GHz, 2 kW), sont acheminées à travers un guide d'onde et un iris jusqu'à la cavité contenant l'échantillon à chauffer. Un piston court-circuit et une série de 3 stubs ont permis de satisfaire la condition de résonance nécessaire à la chauffe. Un mélangeur de gaz a assuré le contrôle des pressions partielles de  $\text{CO}_2$ , Ar et  $\text{H}_2\text{O}$  des gaz injectés dans la cavité. La température a été mesurée par un pyromètre calibré visant la face supérieure des échantillons. Des pastilles de HA de diamètre 6 mm ont été mises en forme par pressage uniaxial (150 MPa). Dans la cavité, les échantillons ont été disposés au sein d'une enceinte isolante transparente aux MO contenant un suscepteur en SiC afin de diminuer les gradients thermiques. Les pastilles ont été frittées à  $1180^\circ\text{C}$  durant 2 minutes avec des vitesses de chauffe et de refroidissement égales à  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . Quatre atmosphères de frittage différentes ont été utilisées pour influencer la composition des sites A. Les atmosphères  $\text{CO}_2$  sec et  $\text{CO}_2$  humide ont été choisies pour faire varier la teneur en carbonates des CAHA tandis que Ar humide et Ar sec ont été respectivement utilisées pour obtenir une HA proche de la stœchiométrique et une HA déficiente en groupements OH-.

Après frittage, les échantillons frittés sous  $\text{CO}_2$  sec et  $\text{CO}_2$  humide possèdent des teneurs massiques en carbonates respectivement égales à  $0,91 \pm 0,29 \%$  et  $0,48 \pm 0,05 \%$ . L'ordre de grandeur de ces teneurs en carbonates sont inférieures aux valeurs obtenues dans la littérature en frittage CV, notamment sous  $\text{CO}_2$  sec. Les analyses en spectroscopie infrarouge ont confirmé que les groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  sont uniquement localisés en sites A. L'intensité intégrée des bandes associées aux groupements OH- est plus élevée sous Ar humide que sous Ar sec, ce qui confirme que le frittage de HA sous Ar sec conduit à une HA déficiente en groupements OH-. Les taux de densification moyens après frittage sont de  $85,4 \pm 3,3 \%$  sous  $\text{CO}_2$  sec,  $87,7 \pm 1,1 \%$  sous  $\text{CO}_2$  humide,  $87,7 \pm 0,6 \%$  sous Ar sec et  $86,7 \pm 1 \%$  sous Ar humide. Ces résultats montrent que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de frittage et la carbonatation des sites A n'influent pas de manière significative sur la densité après frittage, contrairement à ce qui est observé en frittage CV [14, 15]. Ce phénomène est attribué à la faible durée du traitement thermique appliqué en chauffage MO. Il s'agit d'un premier élément différenciant les deux techniques de chauffe. Les observations MEB effectuées au centre des échantillons ont révélé des tailles de grains hétérogènes dont l'ordre de grandeur varie de 100 nm à plus d'1  $\mu\text{m}$  pour les 4 atmosphères. Les tailles de grains moyennes sont de  $0,92 \pm 0,58 \mu\text{m}$  pour  $\text{CO}_2$  sec,  $0,55 \pm 0,22$  pour  $\text{CO}_2$  humide,  $0,69 \pm 0,47 \mu\text{m}$  pour Ar sec et  $0,64 \pm 0,3 \mu\text{m}$  pour Ar humide. Les échantillons frittés sous  $\text{CO}_2$  sec se démarquent par une distribution de tailles de grains plus large et une taille de grains moyenne plus élevée que pour les échantillons frittés sous les 3 autres atmosphères. Ces observations sont en contradiction avec le fait que les groupements carbonates de type A sont défavorables aux mécanismes de diffusion ayant lieu durant le frittage [5, 15]. Des régions constituées de grains de faible taille ( $\sim 120$  nm) sont observées pour les échantillons frittés sous les 4 atmosphères. Ces observations suggèrent que le grossissement granulaire s'opère par coalescence et qu'une diminution de la température de frittage pourrait possiblement réduire la taille moyenne des grains et rendre cette dernière davantage homogène. Les résultats ont confirmé que la carbonatation des CHA par frittage réactif micro-ondes est possible et répétable. Le taux de carbonatation de type A peut être contrôlé par la gestion des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le frittage MO appliqué aux CAHA se démarque du frittage CV par le peu d'influence de l'atmosphère de frittage sur leur densification ainsi que par la possibilité de fritter des CAHA possédant de faibles tailles de grains et taux de carbonatation. A termes, le frittage MO pourrait

apporter sa contribution à un meilleur contrôle des propriétés biologiques des substituts osseux à base d'hydroxyapatites carbonatées.

Cette thèse a contribué à une meilleure compréhension sur le rôle du type de carbonatation sur la biorésorbabilité des hydroxyapatites carbonatées. La biorésorbabilité des CAHA augmente en fonction de la teneur en carbonates. Une fois le potentiel biologique des hydroxyapatites carbonatées de type A établi, la seconde partie de la thèse s'est focalisée sur les spécificités du frittage MO afin de statuer sur sa faisabilité, sa répétabilité et sa pertinence au regard du frittage CV. La comparaison des résultats obtenus avec ceux cités dans la littérature illustre le potentiel du frittage MO pour la production de substituts osseux à base de CHA possédant des propriétés physico-chimiques et biologiques nouvelles.

### **Références**

- [1] - M. Rupp et al., Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, vol. 110, pp. 350-357, 2022.
- [2] - C. R. C. Combes "Biomatériaux à base de phosphates de calcium", Techniques de l'ingénieur, 2013.
- [3] - J. Sela and I. Bab, Principles of Bone Regeneration, 2012.
- [4] - R. Detsch et al., Journal of tissue engineering and regenerative medicine, vol. 9, 2014
- [5] - S. Guillou, Étude de la réactivité et de la stabilité thermique des apatites phosphocalciques carbonatées pour un frittage contrôlé d'implants personnalisés, Ecole des Mines de St-Etienne, 2020.
- [6] - G. Spence et al., Journal of biomedical materials research. Part A, vol. 92, pp. 1292-300, 2009.
- [7] - H. Copete et al., Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, vol. 63, pp. 255-267, 2024
- [8] - M.-M. Germaini et al., Biomedical materials (Bristol, England), vol. 12, 2017
- [9] - J. C. Elliott, "The Crystallographic Structure of Dental Enamel and Related Apatites," London University, 1964.
- [10] - A. Leriche et al., Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials, vol. 35, 2014
- [11] - D. Seo et al., Journal of nanoscience and nanotechnology, vol. 8, pp. 944-8, 2008.
- [12] - C. Petit et al., Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena, vol. 340, pp. 119-130, 2022.
- [13] - B. Li et al., Materials Science and Engineering: C, vol. 32, pp. 929-936, 2012
- [14] - J. P. Lafon et al., Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, pp. 139-147, 2008.
- [15] - S. Guillou et al., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 147, pp. 13135-13150, 2022.

## Obturbateur électromagnétique élaboré par dépôt par pulvérisation d'encre de BST

Hugo LABARRERE<sup>1</sup>, Jean-Marc HEINTZ<sup>1</sup>, Nicolas PENIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ICMCB, France

La notion d'obturbateur électromagnétique correspond à un revêtement capable de protéger une antenne d'aéronef ou de navire militaire des agressions électromagnétiques extérieures, tout en lui permettant d'émettre et recevoir un signal. Les caractéristiques de cet obturbateur sont donc une transparence électromagnétique la plus élevée possible quand le capteur doit émettre ou recevoir un signal, et une absorption la plus importante possible quand le capteur est inactif et doit être rendu furtif<sup>1</sup>. Ces deux comportements sont obtenus puisqu'il s'agit d'un système commandable, dit actif. Pour élaborer ce type de composant, les matériaux céramiques de type  $BaxSr_{1-x}TiO_3$  (BST), respectueux de l'environnement car ne contenant pas de plomb, apparaissent tout à fait intéressants<sup>2</sup>. Ils possèdent de très bonnes propriétés diélectriques dans leur phase para-électrique<sup>3</sup>. En effet, ils présentent des pertes diélectriques  $\tan(\delta)$  faibles, y compris dans le domaine micro-onde, ainsi que des variations significatives de la permittivité relative  $\epsilon_r$  lorsqu'un champ électrique leur est appliqué<sup>4</sup>. Cette propriété est appelée l'accordabilité, et peut être obtenue par l'application d'une faible tension ( $< 2$  V) sur des couches céramiques denses, de faible épaisseur et de faible rugosité de surface, disposées entre des électrodes<sup>5</sup>. Le tout forme un condensateur représenté sur la Figure 1 de dimensions visibles sur la Figure 2. La composition choisie dans le cadre de cette thèse pour un BST dans l'état para-électrique à température ambiante est  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ .

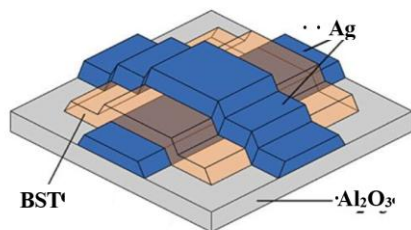


Figure 1. Schéma d'un condensateur<sup>6</sup>

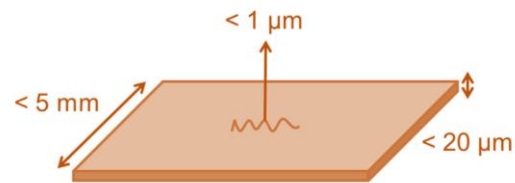


Figure 2. Géométrie visée de la couche de BST déposée

Afin de fabriquer ce type d'obturbateur, une technique largement documentée pour le dépôt de BST est le jet d'encre<sup>6-10</sup>. Dans le cadre de cette thèse, une technique de dépôt innovante, à faible coût, adaptable et facile d'utilisation est choisie : la pulvérisation d'encre. Pour formuler l'encre, la composition est inspirée de celle utilisée pour le jet d'encre. L'encre est constituée de poudre de BST dispersée à l'aide d'un dispersant dans un solvant (le butyldiglycol)<sup>7, 8</sup>. Un objectif innovant de la thèse est d'utiliser une encre aqueuse, en remplaçant le butyldiglycol par de l'eau tout en adaptant le dispersant. Afin d'obtenir les dimensions voulues pour le dépôt, il est nécessaire de contrôler les paramètres de dépôt : vitesse, débit, hauteur, viscosité, utilisation d'un masque, ou encore pressage. Une optimisation de tous ces paramètres est donc réalisée dans la thèse.

Enfin, le dépôt réalisé à partir de l'encre doit subir une étape de densification par frittage. Or, cette étape doit se faire à une température inférieure à la température de fusion du métal utilisé pour la fabrication des électrodes du condensateur (Figure 1) : ici de l'argent (Ag), dont la température de fusion est de  $962\text{ }^\circ\text{C}$ . Pour cela, des additifs de cofrittage sont ajoutés, permettant de fritter le BST vers  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , tels que ZnO-B2O3 (ZB)<sup>11, 12</sup>, Li2O-B2O3 (LB)<sup>13-15</sup>, Li2O (L)<sup>16-20</sup>, et CuO-B2O3 (CB)<sup>21</sup>. Ils forment une phase liquide à basse température et permettent donc un frittage en phase liquide<sup>18</sup>. La principale problématique réside dans le fait qu'il est complexe de déterminer grâce à la littérature lequel de ces additifs est optimal. De fait, ils ne sont jamais comparés entre eux et les données peuvent difficilement être mises en parallèle. Les concentrations d'additifs, formes des échantillons, méthodes de mesure de densité ou encore les fréquences de mesure des propriétés diélectriques sont presque à chaque fois différentes. Un autre objectif de la thèse est donc de réaliser une étude comparative de l'effet de ces additifs à la fois sur la densification du BST, et sur ses propriétés diélectriques à partir des mêmes paramètres d'élaboration et de caractérisation.

La première étape est une étude du comportement au frittage avec les différents additifs de cofrittage. Pour cela, des mesures de densité des pastilles après frittage d'1 h à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  sont effectuées. Les études ont montré que les meilleures densités sont obtenues pour les additifs L et LB de 90 % et 88 % respectivement, proches de celle du BST fritté 1 h à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (94 %). Ensuite, des mesures diélectriques sont réalisées à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et pour une

fréquence de 1 MHz, visibles sur la Figure 3. La meilleure permittivité (1380) est obtenue pour l'additif LB. Cependant cette forte permittivité existe au détriment des pertes, alors très élevées : 7,1 %. Les 3 autres additifs (CB, ZB et L) apportent des permittivités plus faibles (< 600) mais avec de bien meilleures pertes, autour de 2 %, les plus faibles étant obtenues pour l'additif CB. Ainsi, pour notre application, il sera préférable de choisir un des 3 additifs avec de plus faibles pertes, sans se soucier de la valeur de la permittivité. En effet, même si celle-ci est faible, elle n'empêche pas d'obtenir une commandabilité élevée. A travers les résultats présentés ici, il est difficile d'expliquer les propriétés diélectriques obtenues avec la densité finale. En effet, il est possible d'appliquer un modèle théorique d'un composite de BST avec inclusion sphérique d'air<sub>22</sub> où  $\epsilon_r' = \epsilon_r' \text{ bulk} (1 - 3/2 q)$ . L'évolution de la permittivité avec la densité ne suit pas le modèle, comme visible sur la Figure 4. Il est donc important de prendre en compte l'ensemble des paramètres qui ont une influence sur les propriétés diélectriques d'un matériau, c'est-à-dire également la taille des grains et la chimie (phase secondaire, stœchiométrie, défauts ponctuels). Il est fait le choix de ne pas présenter la suite des interprétations dans ce résumé, mais elles ont bien été effectuées pendant la thèse et seront présentées à l'oral.

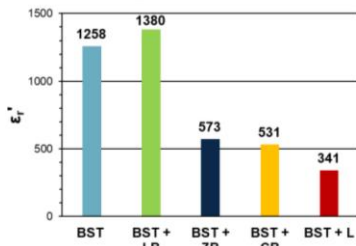


Figure 3. Permittivité et pertes en fonction de l'additif

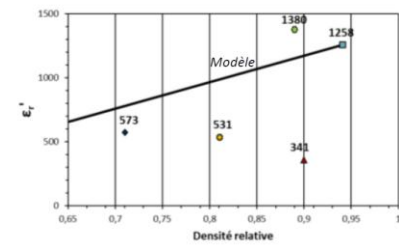
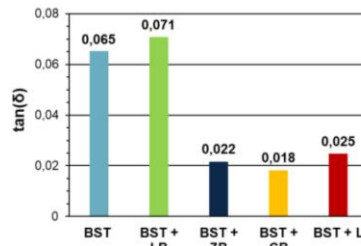


Figure 4. Permittivité en fonction de la densité

Pour la suite, une encre aqueuse ayant un comportement adapté à la pulvérisation a été formulée. Le dispositif de pulvérisation consiste en un aérographe fixé sur un mécanisme de déplacement en x et y, dans lequel l'encre (disposée dans une seringue) est acheminée grâce à un pousse-seringue puis pulvérisée par un flux de diazote sur un substrat d'alumine. Un masque fait de ruban adhésif dans lequel est percé un trou de 5 mm de diamètre est utilisé pour limiter les dimensions du dépôt. Il a été déterminé une concentration optimale de poudre dans l'encre à 25 %vol. L'objectif est d'obtenir un taux de charge le plus élevé possible afin de faciliter la densification du dépôt, tout garantissant sa pulvérisation. Puis une étude rhéologique a été réalisée afin d'obtenir le taux optimal de dispersant. Un taux trop faible en dispersant ne permet pas une bonne dispersion, tandis qu'un taux trop élevé forme des micelles, ajoutant des contraintes de cisaillement et augmentant la viscosité. Une étude de la viscosité de l'encre en fonction du taux de dispersant permet alors d'obtenir le taux optimal, situé au minimum de viscosité. Dans l'encre aqueuse le taux optimal a été déterminé à 1 %m, tout en ajustant le pH de la solution à 10 pour faciliter la mise en suspension du BST. L'encre maintenant optimisée, un plan d'expérience factoriel complet a été réalisé afin d'optimiser les paramètres de pulvérisation, par rapport à l'épaisseur de dépôt. Au final, les paramètres de pulvérisation optimaux obtenus sont les suivants : une distance aérographe-substrat de 7 mm, un débit d'encre de 0,5 mL/min, une pression de sortie de gaz de 1,6 bar et une vitesse de déplacement de l'aérographe de 1000 mm/min. À partir de ces paramètres, une encre de BST a été pulvérisée puis frittée 15 h à 950 °C. Un dépôt de 20 μm d'épaisseur a alors été obtenu, comme visible sur la Figure 5. L'objectif d'épaisseur est donc atteint.

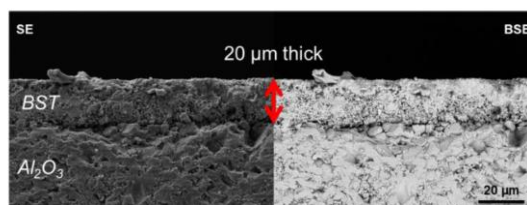


Figure 5. Micrographie MEB d'un dépôt fritté à 950 °C, 15 h (vue en coupe)

Une dernière étape de pressage uniaxial à l'aide de plaques de métal polies permet finalement de contrôler la rugosité de surface. L'efficacité de cette étape a été prouvée avec des analyses par profilométrie mécanique. Finalement des mesures d'accordabilité ont été réalisées sur un dépôt de BST réalisé par pulvérisation d'encre et contenant un additif de cofrittage, avec des résultats prometteurs.

Cette thèse a permis de prouver la possibilité de l'utilisation de la technique de pulvérisation d'encre pour la fabrication de couches épaisses de BST. Une encre aqueuse a pu être formulée ouvrant la voie à son utilisation pour d'autres céramiques. Une étude comparative de l'effet de différents additifs de cofrittage sur les propriétés diélectriques du BST qui n'avait jamais été réalisée auparavant a aussi été entreprise. Finalement un dépôt fritté à basse température a bien été obtenu et son accordabilité mesurée. Des mesures à des fréquences micro-ondes devront ensuite être réalisées.

## Références

1. Perlman B, Laskar J, Lim K. Fine-tuning commercial and military radio design. IEEE Microw Mag. 2008;9(4):95-106. <https://doi.org/10.1109/MMM.2008.924969>
2. Nayak R, Miglani Y, Bhardwaj S. Synthesis and characterization of ferroelectric Barium strontium titanate Ceramics. Mater Today Proc. 2023;78:839-841. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.415>
3. Subramanyam G, Cole MW, Sun NX, 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. <https://doi.org/10.1063/1.4827019>
4. Nenez S. Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique. Université de Bourgogne; 2001
5. Kaydanova T, Miedaner A, Curtis C, et al. Direct inkjet printing of composite thin barium strontium titanate films. J Mater Res. 2003;18(12):2820-2825. <https://doi.org/10.1557/jmr.2003.0393>
6. Mikolajek M, Friederich A, Kohler C, et al. Direct Inkjet Printing of Dielectric Ceramic/Polymer Composite Thick Films. Adv Eng Mater. 2015;17(9):1294-1301. <https://doi.org/10.1002/adem.201400451>
7. Friederich A, Kohler C, Nikfalazar M, 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.007>
8. Friederich A, Kohler C, Nikfalazar M, et al. Inkjet-Printed Metal-Insulator-Metal Capacitors for Tunable Microwave Applications. Int J Appl Ceram Technol. 2015;12(S1):E164-E173. <https://doi.org/10.1111/ijac.12362>
9. Mikolajek M, Reinheimer T, Bohn N, Kohler C, Hoffmann MJ, Binder JR. Fabrication and Characterization of Fully Inkjet Printed Capacitors Based on Ceramic/Polymer Composite Dielectrics on Flexible Substrates. Sci Rep. 2019;9(1):13324. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49639-3>
10. Mikolajek M, Reinheimer T, Muth M, Hohwieler P, Hoffmann MJ, Binder JR. Control of the Surface Morphology of Ceramic/Polymer Composite Inks for Inkjet Printing. Adv Eng Mater. 2018;20(9):1800318. <https://doi.org/10.1002/adem.201800318>
11. Kohler C, Friederich A, Sazegar M, 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. <https://doi.org/10.1111/ijac.12116>
12. Kohler C, Nikfalazar M, Friederich A, et al. Fully Screen-Printed Tunable Microwave Components Based on Optimized Barium Strontium Titanate Thick Films. Int J Appl Ceram Technol. 2015;12(S1):E96-E105. <https://doi.org/10.1111/ijac.12276>
13. Lee W-H, Im M, Choi B-H, et al. Structural and dielectric properties of B2O3/Li2O-added Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> multilayer ceramics for tunable devices. Ceram Int. 2020;46(3):2640-2647. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.248>
14. Hu T, Price TJ, Iddles DM, Uusimäki A, Jantunen H. The effect of Mn on the microstructure and properties of BaSrTiO<sub>3</sub> with B2O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. J Eur Ceram Soc. 2005;25(12):2531-2535. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.095>
15. Jantunen H, Hu T, Uusimäki A, Leppävuori S. Ferroelectric LTCC for multilayer devices. J Ceram Soc Jpn. 2004;112:1552-1556.
16. You H-W, Koo S-M, Ha J-G, Koh J-H, Park J-Y. Microstructure and dielectric properties of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doped 0.7(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-0.3MgO ceramics. Curr Appl Phys. 2009;9(4):875-879. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.08.008>
17. Zhang M, Wang H, Yang H, Liu W, Zhou H, Yao X. Enhanced dielectric properties of low-temperature-sintered Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thick films. J Electroceramics. 2011;26(1):99-104. <https://doi.org/10.1007/s10832-011-9634-y>
18. Valant M, Suvorov D. Low-Temperature Sintering of (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub>. J Am Ceram Soc. 2004;87(7):1222-1226. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07716.x>
19. Tick T, Peräntie J, Jantunen H, Uusimäki A. Screen printed low-sintering-temperature barium strontium titanate (BST) thick films. J Eur Ceram Soc. 2008;28(4):837-842. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.008>
20. Zhang X-F, Xie X-B, Xu Q, et al. Enhanced sintering and nonlinear dielectric properties of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics with a small amount of lithium additive. Sci Sinter. 2019;51(3):295-307. <https://doi.org/10.2298/sos1903295z>
21. Jiang HT, Zhai JW, Zhang JJ, Yao X. Dielectric Properties and Low-Temperature Sintering of the Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics with B2O<sub>3</sub>/CuO Additions. Int J Appl Ceram Technol. 2013;10(5):873-878. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02796.x>
22. Tagantsev AK, Sherman VO, Astafiev KF, Venkatesh J, Setter N. Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. J Electroceramics. 2003;11(1):5-66. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000015661.81386.e6>

## Élaboration de suspensions céramiques réfractaires aqueuses stables pour l'impression 3D par la technique de robocasting

Flavie LEBAS<sup>1</sup>, Sylvain MARINEL<sup>1</sup>, Charles MANIÈRE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université Caen Normandie, ENSICAEN, CNRS, Normandie Univ, CRISMAT UMR6508, F-14000 CAEN, France

La fabrication additive, ou impression 3D, est une méthode de production couche par couche permettant de réaliser des pièces complexes directement à partir d'un modèle CAO. Si elle a d'abord été développée pour les matériaux polymères et métalliques, son extension aux céramiques techniques a suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques remarquables. Des défis particuliers sont néanmoins associés aux céramiques, en lien avec leur point de fusion élevé et aux traitements thermiques nécessaires, tels que le déliantage et le frittage. Parmi les différentes technologies de FA de céramiques, le robocasting se distingue par sa simplicité, son faible coût et sa capacité à fabriquer des structures complexes, tout en permettant l'utilisation de suspensions aqueuses stables et des encres aux propriétés rhéologiques adaptées à l'extrusion et à la stabilité des dépôts. La réussite du robocasting dépend de suspensions homogènes et bien dispersées, où le contrôle des interactions entre particules et la gestion du liant sont essentiels pour obtenir des encres fluides sous cisaillement, mais capables de maintenir leur forme après dépôt. Une suspension instable ou mal dispersée peut entraîner des agrégats, des défauts d'impression ou une sédimentation prématurée, compromettant la qualité dimensionnelle et mécanique des pièces. Les étapes thermiques suivantes telles que le séchage, le déliantage et le frittage sont tout aussi critiques : un séchage trop rapide peut provoquer fissures et déformations, un déliantage mal contrôlé peut générer des défauts internes, et le frittage doit assurer une densification optimale, que ce soit par des procédés conventionnels par SPS ou par frittage ultra-rapide UHS, tout en tenant compte des contraintes liées à la taille et à la complexité géométrique des pièces.

Cette thèse explore ainsi le développement de céramiques techniques par fabrication additive, en se concentrant sur la formulation de suspensions aqueuses, l'impression par robocasting et le frittage de pièces complexes. Les travaux réalisés couvrent à la fois les matériaux oxydes, comme l'alumine, et des céramiques non-oxydes, telles que le nitrure de silicium, le carbure de bore et le diborure de zirconium, céramiques choisies pour leurs propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles.

La première partie de la thèse explore la formulation et le comportement d'une suspension aqueuse d'alumine destinée à l'extrusion pneumatique en fabrication additive. L'objectif principal de cette étude préliminaire est d'identifier les paramètres clés permettant d'obtenir une suspension imprimable, assurant une extrusion stable et continue. Cette démarche expérimentale vise à explorer à la fois les conditions de formulation (teneur en solide, nature et quantité des additifs, comportement rhéologique, etc.) et les paramètres d'impression (pression d'extrusion, hauteur de couche, etc.) afin de mieux comprendre les interactions complexes entre l'encre, le procédé et la qualité finale du dépôt. Les résultats de cette première partie constituent une base de travail essentielle pour le développement de formulations plus avancées, qu'il s'agisse de suspensions d'alumine optimisées ou de systèmes à base de céramiques non oxydes. (Publication dans *Next Materials*, 2025 [1]).

En parallèle une méthode simple et efficace de formulation de suspensions aqueuses, qui s'appuie sur une étape unique de broyage mécanique a été développée. Cette approche permet d'obtenir des suspensions à la fois stables et imprimables, à partir d'un large éventail de distributions granulométriques. Elle est illustrée à travers le cas de l'alumine, mais ce nouveau procédé sera également appliqué pour le développement de formulations de céramique réfractaires destinées à des pièces aux géométries complexes (Publication dans *Materials Today Chemistry*, 2025 [2]).

La deuxième partie de la thèse explore le frittage ultra-rapide (Ultrafast High-Temperature Sintering, UHS) et sa mise en œuvre via le Spark Plasma Sintering (SPS) et ses variantes, dans une perspective de montée en échelle et d'intégration à la fabrication additive. Cette étude se déploie sur deux volets complémentaires. Le premier volet concerne l'analyse des mécanismes fondamentaux et des limites dimensionnelles d'un nouveau procédé UHS-SPS, tandis que le second étend son application en le combinant à une approche de "flash printing" par Direct Ink Writing (DIW), autorisant la production de pièces complexes en quelques minutes. Dans le premier volet, l'étude a mis en évidence des dimensions critiques au-delà desquelles le chauffage et la densification homogènes ne peuvent être maintenus. Ces résultats soulignent l'importance des effets

d'échelle, des gradients thermiques, ainsi que des mécanismes de transfert d'énergie dans le matériau. L'approche expérimentale, enrichie par des simulations, a permis de définir un cadre pour comprendre les contraintes physiques liées au changement d'échelle du procédé et d'identifier des stratégies d'adaptation des cycles et des configurations d'électrodes (Publication dans *Journal of the European Ceramic Society*, 2025 [3]). Le second volet vise à surmonter les limitations temporelles du frittage rapide en intégrant l'UHS-SPS dans une chaîne de production ultrarapide combinant impression directe, séchage, déliantage et frittage en moins d'une heure. L'utilisation de suspensions aqueuses faiblement organiques, stables et adaptées à des vitesses d'extrusion élevées (jusqu'à 100 mm/s) a permis la fabrication de structures autoportantes complexes avec un séchage en 20 minutes et un déliantage en 30 minutes. L'adaptation du Pressureless Spark Plasma Sintering (P-SPS) a conduit à des densifications quasi complètes en quelques minutes tout en préservant la microstructure des pièces (Publication dans *Advanced Materials Technologies*, 2025).

Ces travaux démontrent l'articulation réussie entre compréhension fondamentale et application pratique, ouvrant la voie à la production rapide de pièces céramiques complexes à haute valeur ajoutée. La conception du montage UHS-SPS développé constitue également un socle essentiel pour la suite de la thèse : sa modularité permet de l'adapter à d'autres configurations SPS et de l'utiliser pour le frittage de céramiques non-oxydes à très haute température, telles que le carbure de bore ( $B_4C$ ) et le diborure de zirconium ( $ZrB_2$ ). Cette partie établit ainsi les bases expérimentales et méthodologiques nécessaires pour étendre le frittage ultra-rapide aux systèmes céramiques les plus réfractaires, marquant une étape majeure dans le développement de procédés de production avancés.

La troisième partie de la thèse présente l'exploration de suspensions céramiques non-oxydes destinées à la mise en forme par robocasting. Deux systèmes ont été étudiés : le nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) et le carbure de bore ( $B_4C$ ), tous les deux choisis pour leurs propriétés mécaniques et thermiques remarquables ainsi que pour leur potentiel dans des applications de pointe. Dans le cas du  $Si_3N_4$ , l'objectif principal a été de développer une suspension aqueuse stable, adaptée à l'impression de structures autoportantes telles que des radômes. Les résultats de cette étude démontrent la faisabilité d'encres à base de  $Si_3N_4$  répondant aux exigences de stabilité colloïdale et de rhéologie nécessaires à l'impression de grandes pièces autoportantes. (Publication dans *Progress in Additive Manufacturing*, 2025 [4]).

En parallèle, une seconde étude a porté sur le développement et le recyclage de suspensions grossières de  $B_4C$ , avec pour objectif l'impression de pièces complexes consolidées par P-SPS à des températures proches de la fusion du  $B_4C$ . Les résultats de ce travail ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation de poudres grossières dans des procédés hybrides associant impression et frittage rapide, ainsi que pour la valorisation des rebuts dans la préparation de nouvelles suspensions. (Publication dans *Additive Manufacturing*, 2026 [5]).

### **Références**

- [1] F. Lebas, S. Marinel, C. Bilot, R. Herbinet, L. Le Pluart, C. Manière, Pneumatic dispensing of aqueous  $Al_2O_3$  suspensions via material extrusion additive manufacturing, *Mater.* 8 (2025) 100750. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.102647>.
- [2] F. Lebas, S. Marinel, C. Bilot, R. Herbinet, L. Le Pluart, C. Manière, Versatile aqueous alumina suspensions formulations by one step ball milling for robocasting from fine to coarse powders, *Mater. Today Chem.* 45 (2025) 102647. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.102647>.
- [3] F. Lebas, L. Karacasulu, M. Biesuz, J. Lecourt, C. Bilot, S. Marinel, C. Manière, Exploration of UHS scalability by SPS approach: Multiphysics simulation, critical dimensions, mechanisms and properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 46 (2026) 117865. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117865>.
- [4] F. Lebas, S. Marinel, E. Jaumouillé, C. Bilot, C. Estournès, R. Laloo, R. Herbinet, L. Le Pluart, C. Manière, Optimization of direct ink writing of  $Si_3N_4$  suspensions for the fabrication of self-supported structure, *Prog. Addit. Manuf.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s40964-025-01212-3>.
- [5] F. Lebas, A. Barrioulet, G. Josse, S. Marinel, C. Manière, Formulation of direct ink writing suspensions from coarse and reused  $B_4C$  powders with ultra-high-temperature pressureless SPS, *Addit. Manuf.* 115 (2026) 105071. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2025.105071>.

## Mise en forme par micro extrusion de formulations mixtes suspensions-émulsions d'halloysite : application à l'élaboration de matériaux céramiques à porosité architecturée

Loïc MATHIEU

IRCER IMOGES

Les céramiques poreuses constituent une classe de matériaux d'intérêt majeur pour de nombreuses applications fonctionnelles, notamment dans les domaines de la filtration, de l'isolation thermique, de la catalyse ou encore du refroidissement. La présence de porosité confère à ces matériaux des propriétés spécifiques, telles qu'une perméabilité élevée, une faible conductivité thermique ou une grande surface spécifique, mais s'accompagne généralement d'une diminution des propriétés mécaniques. Le développement de procédés permettant de maîtriser finement la porosité, sa connectivité et son organisation à différentes échelles représente ainsi un enjeu scientifique et technologique important pour la communauté de la céramique.

Dans ce contexte, cette thèse explore une voie originale d'élaboration de céramiques poreuses architecturées fondée sur la combinaison d'émulsions sacrificielles et de la fabrication additive par micro-extrusion (robocasting). L'approche développée vise à tirer parti des émulsions pour générer une porosité contrôlée à l'échelle micrométrique, tout en exploitant le robocasting pour imposer une architecture tridimensionnelle à l'échelle macroscopique. L'objectif est de développer des systèmes mixtes suspension-émulsion compatibles avec ce procédé, conduisant après élimination de la phase sacrificielle et traitement thermique à des céramiques poreuses à microstructure maîtrisée, en privilégiant une démarche reposant sur des matières premières naturelles telles que l'halloysite ou l'huile de soja.

Le premier temps de l'étude est consacré à l'établissement du cadre scientifique et méthodologique. Les principaux procédés classiques d'élaboration de céramiques poreuses sont analysés, incluant le frittage partiel, les méthodes sacrificielles, le moussage, la réplique et la fabrication additive. Cette analyse met en évidence que chaque méthode permet d'accéder à des gammes spécifiques de porosité et de tailles de pores, et souligne l'intérêt de combiner fabrication additive et méthodes sacrificielles afin d'accéder à des architectures poreuses hiérarchisées. Les principes fondamentaux des émulsions sont ensuite considérés, en particulier leur caractère thermodynamiquement instable, les mécanismes de stabilisation cinétique et le rôle des agents stabilisants polymériques ou particuliers. L'halloysite, phyllosilicate naturel à morphologie nanotubulaire, est retenue comme matériau modèle en raison de ses propriétés colloïdales, de son facteur de forme élevé et de son comportement thermique, conduisant notamment à la formation de mullite à haute température.

Dans un second temps, le travail porte sur la formulation d'émulsions huile-dans-eau, puis de systèmes mixtes suspension-émulsion. Les émulsions sont élaborées à partir d'une phase aqueuse contenant de l'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé (PVA), jouant à la fois le rôle d'agent stabilisant et de liant céramique, et d'une phase huileuse végétale utilisée comme phase sacrificielle. L'influence des paramètres de formulation sur la stabilité cinétique, la taille des gouttelettes et le comportement rhéologique est étudiée à l'aide de mesures de turbidité, de microscopie optique et de granulométrie laser. Les résultats montrent que la stabilité dépend fortement de la formulation, tandis que la taille des gouttelettes est principalement gouvernée par la méthode d'émulsification, le batteur électrique étant retenu pour sa simplicité, sa reproductibilité et sa compatibilité avec des émulsions concentrées.

L'introduction de la phase solide conduit à la formation de systèmes mixtes suspension-émulsion, caractérisés par une augmentation de la viscosité, un comportement rhéofluidifiant marqué et une diminution significative de la taille moyenne des gouttelettes. La création de gouttelettes plus petites s'accompagne de la stabilisation des nouvelles interfaces liquide-liquide par l'halloysite, selon un mécanisme de type Pickering. L'analyse des propriétés rhéologiques permet d'identifier des formulations compatibles avec la mise en forme par robocasting, et de définir une formulation de référence contenant environ 20 % en volume de solide et 50 % en volume de phase huileuse.

Le troisième volet de la thèse est consacré à la mise en forme par robocasting, ainsi qu'aux étapes de déliantage et de frittage. La mise en forme est réalisée à l'aide d'une imprimante à piston capable d'exercer des pressions élevées (400 bars), permettant l'extrusion de pâtes concentrées et la réalisation d'architectures tridimensionnelles contrôlées. L'imprimabilité des formulations est analysée à partir de critères rhéologiques clés, tels que le module élastique initial et la contrainte de destruction, permettant de définir un domaine d'imprimabilité cohérent avec les modèles de la littérature.

Une attention particulière est portée aux étapes de déliantage, identifiées comme critiques pour la préservation de la microstructure poreuse. Les déliantages thermiques classiques peuvent entraîner des défauts de surface ou des déformations. Une stratégie alternative reposant sur un déliantage chimique dans un bain d'acétone, suivie d'un déliantage thermique sous air, est développée. Cette approche permet d'éliminer la phase huileuse par solubilisation et diffusion tout en maintenant la cohésion du squelette solide grâce au PVA, non soluble dans l'acétone, conduisant à une meilleure conservation de la microstructure alvéolaire après frittage.

Le dernier axe de l'étude porte sur la caractérisation des propriétés microstructurales, thermiques et mécaniques des matériaux obtenus, ainsi que sur l'élargissement des formulations par substitution partielle ou totale de l'halloysite par l'alumine. Les matériaux élaborés présentent des porosités ouvertes comprises entre 40 et 70 %, constituées de pores sphériques de quelques micromètres connectés par des ouvertures plus étroites. Les propriétés thermiques montrent une évolution marquée en fonction de la formulation et de la température de frittage. Les conductivités thermiques mesurées sont comprises entre 0,15 et 1,05 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, traduisant une transition entre des microstructures faiblement densifiées à basse température et des structures plus ouvertes ou partiellement densifiées à plus haute température. Ces valeurs sont compatibles avec des applications d'isolation thermique.

Les propriétés mécaniques, évaluées par des essais de compression, montrent des résistances comprises entre 1 et 4 MPa selon la porosité, la composition minérale et la température de frittage. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour des céramiques poreuses utilisées en filtration ou en supports fonctionnels.

La substitution partielle ou totale de l'halloysite par l'alumine permet d'élargir la gamme de compositions tout en restant compatible avec la mise en forme par robocasting, moyennant un ajustement des paramètres rhéologiques et des stratégies de déliantage, et conduit à une modulation des propriétés thermiques et mécaniques finales.

En conclusion, cette thèse démontre que l'association d'émulsions sacrificielles et de la fabrication additive par robocasting constitue une approche robuste, reproductible et versatile pour l'élaboration de céramiques poreuses architecturées à porosité contrôlée. Les résultats obtenus contribuent au développement de nouvelles stratégies de mise en forme de céramiques poreuses et ouvrent des perspectives pour des applications fonctionnelles dans les domaines de la filtration, de l'isolation thermique, de la catalyse, des échangeurs thermiques et du refroidissement.

## Éco-matériaux céramiques : innovations pour un avenir durable

Younes ABOULIATIM <sup>1</sup> et Youssef El HAFIANE <sup>2</sup>

<sup>1</sup>École Supérieure de Technologie, Université Hassan 2 de Casablanca, Route d'El Jadida, KM 7, 20202, Casablanca, Maroc

<sup>2</sup>Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER, UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 12 rue Atlantis, Limoges, France

Le Maroc dispose d'un patrimoine particulièrement riche en ressources naturelles, parmi lesquelles figurent les argiles, les feldspaths, les schistes bitumineux, les phosphates ainsi qu'une diversité d'autres matériaux locaux. Une fois transformées, ces matières premières constituent un potentiel considérable pour le développement de céramiques innovantes, performantes et durables.

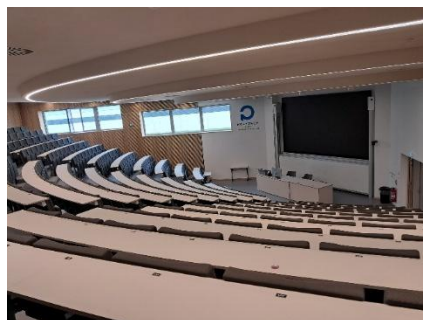
La présente contribution s'inscrit dans une démarche de valorisation de ces ressources naturelles à travers la conception de matériaux céramiques à forte valeur ajoutée, spécifiquement élaborés pour répondre aux enjeux environnementaux actuels. Les perspectives d'application sont multiples et concernent plusieurs secteurs stratégiques, notamment la construction, l'environnement et l'agriculture. L'ambition majeure de ces travaux est de concilier performance technologique et réduction de l'empreinte écologique, en promouvant des solutions respectueuses de l'environnement.

Dans le domaine agricole, par exemple, le développement d'engrais vitrifiés à libération contrôlée ouvre la voie à une fertilisation plus maîtrisée, contribuant à la fois à la préservation de la qualité des sols et à la protection des ressources en eaux souterraines. Par ailleurs, dans le secteur du bâtiment, les ciments à faible teneur en carbone issus de ces recherches constituent une alternative crédible et plus durable au ciment Portland conventionnel.

Cette contribution met en avant plusieurs projets concrets de recherche et d'innovation, illustrant la complémentarité entre les ressources naturelles locales et les technologies céramiques avancées. Elle démontre ainsi comment cette synergie peut jouer un rôle déterminant dans la construction d'un avenir durable, tant pour l'industrie locale que pour la sauvegarde de l'environnement.

# 19.03.2026

08h30 – 10h00	Session Caractérisation	11h30 – 12h15	Session Séparation/Décontamination
<b>8h30</b> Georges CHOLLON, LCTS <i>Rôle du bore dans les composites SiC/SiC</i>		<b>11h30</b> Oumaima ZRIOUIL, ICSM <i>Élaboration de monolithe poreux de sitinakite pour l'adsorption de Sr en colonne pour le traitement d'effluents</i>	
<b>8h45</b> Tanguy DUPUIS, IRCER <i>Design microstructural et mécanismes de microfissuration dans les matériaux réfractaires MgO–spinelles et MgO–hercynite pour la tenue aux chocs thermiques</i>		<b>11h45</b> Sanaa KOUZBOUR, LP2MGI <i>Valorization of Moroccan Red Clay and Tea Waste for the Fabrication of Alumina-Coated Ceramic Membranes for Industrial Dye Remediation</i>	
<b>9h00</b> Apolline BOIN, IRCER <i>Caractérisation in situ du comportement aux chocs thermiques de matériaux réfractaires MgO–spinelles et MgO–hercynite par le dispositif ATHORNA</i>		<b>12h00</b> Hicham AIT ALI OUYDIR, LP2MGI <i>Adsorptive Removal of Cadmium from Acidic effluent Using Hydroxyapatite Synthesized from Low-Cost Precursors</i>	
<b>9h15</b> Julie CHALONY, INSA Lyon <i>Caractérisation in-situ de champs locaux dans l'alumine par spectroscopie Raman</i>		<b>12h15 – 13h45</b> Déjeuner	
<b>9h30</b> Lisa AUDOUARD, LSI <i>Stabilité thermique de poudres d'hydroxyapatites substituées aux ions iodate et/ou carbonate</i>		<b>13h45 – 15h15</b> Session Frittage	
<b>9h45</b> Rémi HEBRARD, CEMHTI <i>Étude des mécanismes de solidification hors-équilibre du système binaire alumine-zircone</i>		<b>13h45</b> Charles MANIERE, CRISMAT <i>Prédiction des déformations de frittage par couplage : expérience-apprentissage inverse, simulation MEF et apprentissage machine</i>	
<b>10h00 – 10h30</b> Pause-café		<b>14h00</b> Alexis ONFROY, CRISMAT <i>Synthèse, frittage micro-ondes sous charge et caractérisations de composés piézoélectriques de Niobate de Potassium et de Sodium (KNN)</i>	
<b>10h30 – 11h30</b> Conférence invitée		<b>14h15</b> Sophie LEFEBVRE, CEMHTI <i>Évolution des propriétés des carapaces en céramique utilisé dans le procédé de fonderie à cire perdue en fonction de la température</i>	
Xavier DESCHANELS, ICSM <i>Matériaux pour la décontamination des effluents radioactifs–L'approche séparation/conditionnement</i>		<b>14h30</b> Arnaud LECLEF, Université de Mons <i>Étude de liants base fer-manganèse comme alternative au cobalt pour le carbure de tungstène</i>	
		<b>14h45</b> Sébastien LEMONNIER, ISL <i>Frittage SPS de carbures de bore riches en bore pour application protection balistique</i>	
		<b>15h00</b> Nathan KERKAD, IRCER <i>Élaboration de céramiques AION transparentes : rôle de l'atmosphère et du dopage sur le mécanisme de frittage réactionnel</i>	
		<b>15h15</b> Clôture des journées	



# RESUMES COMMUNICATIONS ORALES

**19.03.2026**

---

## Rôle du bore dans les composites SiC/SiC

Georges CHOLLON <sup>1</sup>, Hervé PLAISANTIN <sup>2</sup>, Jérôme ROGER <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS), CNRS, Univ. Bordeaux, Safran Ceramics, CEA, UMR 5801, 3, allée de La Boétie, 33600, PESSAC

<sup>2</sup>Safran Ceramics, 105 avenue Marcel Dassault, 33700, Merignac

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'infiltration de silicium liquide (LSI) sont actuellement combinées pour produire la matrice des composites SiC/SiC destinés à la propulsion aérospatiale. Malgré la présence de revêtements protecteurs de SiC CVD, du bore est volontairement introduit lors de l'infiltration de silicium liquide (LSI) afin d'atténuer la corrosion des renforts fibreux en SiC et de préserver les propriétés mécaniques des composites. Cet effet est bien connu, mais, de manière surprenante, il n'a pas encore été expliqué de manière convaincante.

Cette étude examine d'abord le rôle protecteur du bore vis-à-vis du SiC CVD via la synthèse et l'analyse multi-échelle de composites modèles élaborés par LSI (Figure 1a). La comparaison entre les composites SiC+alliage Si,B et SiC + Si pur met clairement en évidence l'effet protecteur du bore.

Des techniques avancées telles que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et la tomographie par sonde atomique (APT) ont été utilisées pour évaluer la composition élémentaire à l'échelle quasi-atomique et jusqu'à l'état de traces, au sein des différentes phases et aux interfaces SiC/Si,B. Le bore diffuse dans SiC massif, conformément aux prédictions thermodynamiques, et se concentre au niveau des défauts structuraux dans le SiC CVD polycristallin (Figure 1b). L'EELS et l'APT ont toutes deux révélé une forte concentration en bore sur quelques nanomètres aux interfaces SiC/Si,B (Figure 1c,d), sans couche intermédiaire visible par microscopie électronique en transmission. Par ailleurs, la spectroscopie Raman a permis d'identifier un gradient de bore substitué dans l'alliage Si,B, à l'échelle micrométrique, à proximité des interfaces SiC/Si,B. L'appauvrissement local en bore est associé à une concentration élevée en carbone, ce dernier étant dans un environnement chimique inattendu.

Ces résultats suggèrent que le bore exerce trois effets bénéfiques limitant la réactivité de SiC :

1. Un effet en volume dans SiC : le bore stabilise et accomode les défauts structuraux
2. Un effet interfacial : le bore se concentre et stabilise les interfaces SiC/Si,B
3. Un effet en volume dans l'alliage Si,B : des co-clusters B-C  $sp^2$  inhibent la diffusion du carbone

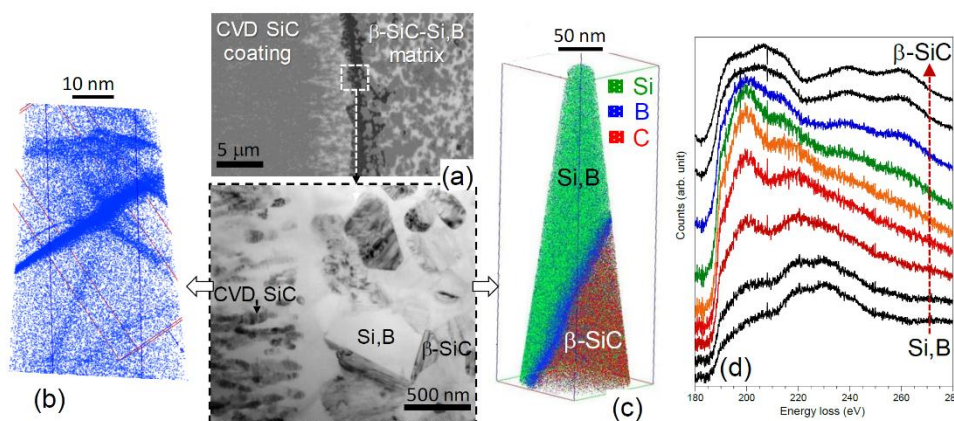


Figure 1: (a) Interface entre SiC CVD et matrice B-SiC-Si,B, (b) cartographie 3D du B par APT, montrant la ségrégation du B au niveau de défauts structuraux dans SiC CVD polycristallin, (c) cartographie atomique 3D par APT et (d) profils EELS du seuil B-K (un spectre tous les 0.5 nm), montrant la ségrégation du B à l'interface B-SiC/Si,B

## Design microstructural et mécanismes de microfissuration dans les matériaux réfractaires MgO-spinelle et MgO-hercynite pour la tenue aux chocs thermiques

DUPUIS Tanguy<sup>1</sup>, TIBERIO Martin<sup>1,3</sup>, THUNE Elsa<sup>1</sup>, DOUMALIN Pascal<sup>2</sup>, DUPRE Jean-Christophe<sup>2</sup>, HUGER Marc<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS IRCER UMR 7315, 12 rue Atlantis, 87000 Limoges

<sup>2</sup> CNRS UPR 3346, 2 Bd des Frères Lumière, 86360 Chasseneuil-du-Poitou

<sup>3</sup> Chair of Ceramics, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Straße 5, 8700, Leoben, Austria

Dans l'industrie cimentière, les revêtements réfractaires des fours rotatifs sont soumis à des sollicitations thermomécaniques sévères, principalement liées à des alternances thermiques répétées au cours du fonctionnement. La durabilité de ces matériaux réfractaires repose sur leur capacité à tolérer ces cycles sans endommagement critique. Une stratégie clé consiste alors à favoriser, dès l'élaboration de ces matériaux, l'installation d'un réseau de microfissures parfaitement contrôlées, généré lors du refroidissement post-frittage par le différentiel de dilatation thermique entre les phases. Cette microfissuration préexistante permet ensuite de promouvoir une microfissuration diffuse activant de nombreux mécanismes dissipatifs au sein de la « Fracture Process Zone (FPZ) » lors de sollicitations thermomécaniques. Cette « FPZ », alors très étendue, permet ainsi de freiner la propagation des macrofissures, améliorant ainsi la résistance aux chocs thermiques des matériaux.

Ce travail de thèse (commencé en octobre 2025) s'intéresse aux matériaux magnésie-spinelle et plus spécifiquement magnésie-hercynite. Des observations antérieures ont mis en évidence l'existence, autour des agrégats d'hercynite, d'une zone d'interdiffusion marquée entre les agrégats et la matrice magnésienne. A partir de la littérature, il existe de solides raisons de penser que cette zone interfaciale joue un rôle déterminant dans la formation d'une microfissuration très fine et diffuse, contribuant à une augmentation significative de l'énergie de rupture par rapport aux systèmes magnésie-spinelle plus conventionnels. Un objectif scientifique central du travail de thèse est donc de comprendre comment cette zone d'interdiffusion (issue d'un effet Kirkendall) se met en place lors du frittage, et en quoi son organisation microstructurale favorise les mécanismes de dissipation d'énergie.

La démarche repose ici sur une caractérisation microstructurale avancée (MEB, EDS, EBSD) afin de documenter finement l'organisation de l'interface hercynite/magnésie et sa relation avec la microfissuration. Ces analyses seront complétées par une caractérisation thermomécanique incluant le suivi du module d'Young à haute température par résonance (RFDA), ainsi que le suivi de l'endommagement à haute température par émission acoustique. L'énergie de rupture sera évaluée à l'aide d'essais de Wedge Splitting classiques, complétés par des essais de mini-Wedge Splitting sous microscope (optique et électronique) afin d'analyser précisément les mécanismes actifs au sein de la FPZ. Enfin, la performance globale sous sollicitations thermomécaniques sera appréciée par des essais de chocs thermiques instrumentés, réalisés à l'aide du dispositif ATHORNA, permettant de relier microstructure, mécanismes dissipatifs et tenue aux chocs thermiques à l'échelle macroscopique.

## Caractérisation in situ du comportement aux chocs thermiques de matériaux réfractaires MgO-spinelle et MgO-hercynite par le

Apolline BOIN<sup>1</sup>, Martin TIBERIO<sup>1,2</sup>, Jean-Christophe DUPRE<sup>3</sup>, Pascal DOUMALIN<sup>3</sup>,  
Nicolas TESSIER-DOYEN<sup>1</sup>, Marc HUGER<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Limoges, IRCER UMR CNRS 7315, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES, France

<sup>2</sup> Chair of Ceramics, Montanuniversität Leoben, Peter-Tunner-Straße 5, 8700, Leoben, Austria

<sup>3</sup> University of Poitiers, PPRIME UPR CNRS 3346, 11 Boulevard Marie et Pierre Curie,  
86962 Futuroscope Chasseneuil, France

L'amélioration de la tenue aux chocs thermiques des matériaux réfractaires demeure un enjeu industriel majeur : l'endommagement thermomécanique impose en effet des remplacements fréquents, avec un impact direct sur la disponibilité des installations et sur l'empreinte carbone associée à la refabrication des matériaux. Dans ces systèmes hétérogènes, une stratégie éprouvée consiste à piloter une microfissuration "contrôlée" issue des différentiels de dilatation thermique entre phases, de façon à activer des mécanismes dissipatifs et à accroître la tolérance aux gradients thermiques. Ce travail de thèse, démarré à l'automne 2025, vise donc à proposer une caractérisation quantitative très fine du comportement aux chocs thermiques, grâce à une instrumentation in situ des échantillons testés. L'objectif est de relier, à l'échelle macroscopique, ici dans le cas des matériaux réfractaires MgO-spinelle et MgO-hercynite, le chargement thermomécanique imposé avec les cinétiques d'endommagement conduisant à l'initiation et à la propagation de macrofissures. Ces essais de chocs thermiques sont réalisés à l'aide du dispositif ATHORNA (Advanced measurements for in situ THERmo-mechanical mONtoRing of large samples uNder thermal grAdient), conçu pour appliquer à un échantillon réfractaire (disque de diamètre 100 mm et épaisseur 10 mm) une séquence cyclique de flux thermique via un chauffage laser localisé au centre, tout en mesurant simultanément les champs thermiques et mécaniques sur la face opposée. Les champs de température sont acquis par caméra infrarouge complétés par 4 pyromètres, tandis que les champs de déplacement et de déformation sont obtenus par corrélation d'images numériques (stéréo-DIC). La détection et le suivi de l'endommagement sont assurés par émission acoustique et par des traitements dédiés de 2P-DIC permettant de quantifier l'apparition et l'évolution des discontinuités (macrofissures) au cours des cycles thermiques. Ces investigations visent à obtenir (1) une base expérimentale de référence en conditions proches des applications industrielles pour comparer le comportement des matériaux MgO-spinelle et MgO-hercynite, (2) des indicateurs robustes de sensibilité à l'endommagement par chocs thermiques, et (3) un jeu de données pertinent pour discuter, en regard des approches de conception microstructurale et de modélisation du comportement thermomécanique, la manière dont le design de microstructure de ces matériaux gouverne leur résistance effective aux chocs thermiques.

## Caractérisation in-situ de champs locaux dans l'alumine par spectroscopie Raman

Julie CHALONY<sup>1</sup>, Aurélien DOITRAND<sup>1</sup>, Sylvain MEILLE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, Ampère, UMR5005, 69621 Villeurbanne, France

L'alumine- $\alpha$  est une céramique technique à large application industrielle, prisée pour ses excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Toutefois, malgré son utilisation répandue, il est très difficile de réaliser des mesures de champs locaux sur ce matériau avec des techniques conventionnelles telles que la corrélation d'images, en raison de sa fragilité et de sa rigidité. La spectroscopie par effet Raman est une alternative qui permet une mesure indirecte des champs locaux de déformations dans cette céramique anisotrope. De plus, cette mesure est absolue et permet donc de remonter à la mesure de contraintes résiduelles.

La spectroscopie Raman consiste à mesurer le niveau d'énergie de phonons après illumination laser, via une interaction photons - phonons. Lorsqu'une maille cristalline est soumise à une déformation, certains modes de vibrations sont altérés par le changement de dimension, ce qui modifie la fréquence ou l'énergie du phonon considéré. Le décalage fréquentiel de la position des pics mesurés sur les spectrogrammes permet ainsi d'obtenir des informations sur le niveau de déformation à l'échelle de la maille cristalline. Cette méthode permet de descendre à une résolution spatiale de l'ordre de la longueur d'onde utilisée (jusqu'à 500 nm) lorsqu'elle est réalisée dans un microscope confocal. Elle est par ailleurs applicable in-situ lors d'essais de caractérisation en mécanique de la rupture.

Depuis les années 1960, le lien entre décalage de pics et déformation a été étudié pour la structure corindon de l'alumine- $\alpha$ . Le lien entre décalage de pics Raman et déformation a été formalisé par la théorie « Phonon Deformation Potential » (PDP) [1]. Une autre approche phénoménologique a également été proposée [2] en s'inspirant des travaux basés sur la luminescence de l'ion chrome dans l'alumine [3]. Des calibrations suivant ces deux formalismes ont été proposées en 1976 [4], 2011 [2] et 2015 [5].

L'objectif de ce travail est de comparer ces deux formalismes et d'enrichir les modèles de décalage de pics en fonction des différentes composantes du tenseur de déformation. Pour ce faire, nous proposons un nouvel essai de calibration maximisant la sensibilité aux coefficients de calibration les plus incertains. Nous nous proposons ensuite d'appliquer cette méthode de caractérisation dans le cadre d'essais in-situ d'amorçage de fissures afin d'obtenir des champs locaux dans les zones de forte sollicitation sur des monocristaux de saphir dans différentes orientations puis à terme sur de l'alumine  $\square$  polycristalline.

### Références

- [1] V.J. Tekippe, A.K. Ramdas et S. Rodriguez. Piezospectroscopic Study of the Raman Spectrum of alpha-Quartz, *Physical Review B*, 8(2) (1973) 706-717
- [2] W. Zhu et G. Pezzotti. Raman analysis of three-dimensionally graded stress tensor components in sapphire, *Journal of Applied Physics*, 109(7) (2011) 073502
- [3] L. Grabner. Spectroscopic technique for the measurement of residual stress in sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics*, 49(2) (1978) 580-583.
- [4] S.H. Shin, F.H. Pollak, P.M. Raccah. Effects of uniaxial stress on the Raman frequencies of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids*, Wiley, New-York, USA, 1976, pp. 401-405.
- [5] G. Pezzotti and W. Zhu. Resolving stress tensor components in space from polarized Raman spectra: Polycrystalline alumina, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(4) (2015) 2608-2627.

## Stabilité thermique de poudres d'hydroxyapatites substituées aux ions iodate et/ou carbonate

Lisa AUDOUARD<sup>1</sup>, Marie-Noëlle DE NOIRFONTAINE<sup>1</sup>, Mireille COURTIAL<sup>1</sup>, Sandrine TUSSEAU-NENEZ<sup>2</sup>, Olivier DAUTAIN<sup>3,5</sup>, Christèle COMBES<sup>3</sup>, Sophie LE GALLET<sup>4</sup>, Céline CAU DIT COUMES<sup>5</sup>, Lionel CAMPAYO<sup>5</sup>

<sup>1</sup> LSI, CEA, CNRS, École polytechnique, Institut Polytechnique de Paris, Route de Saclay, 91120 Palaiseau

<sup>2</sup> PMC, CNRS, Ecole polytechnique, Institut Polytechnique de Paris 91120 Palaiseau

<sup>3</sup> CIRIMAT, Toulouse INP, Univ. Toulouse, CNRS, ENSIACET, 31030 Toulouse

<sup>4</sup> ICB, UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Europe, 9 Av. Alain Savary, 21078 Dijon

<sup>5</sup> CEA, ISEC DPME, SEME, Marcoule, Univ. Montpellier, 30207 Bagnols sur Cèze

Dans la famille des apatites  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , l'hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  occupe une place particulière en raison de son importante flexibilité structurale, sa stabilité chimique, thermique, et sa non toxicité. Elle présente un intérêt dans les domaines du biomédical, de l'optique, de la géologie, mais également du nucléaire en raison de sa grande résistance à l'irradiation.

Cette étude, qui fait partie du projet D-CLIC (France 2030), s'intéresse à l'utilisation de l'hydroxyapatite pour la gestion de radionucléides à vie longue ( $^{129}I$  et  $^{14}C$ ) en substitution dans sa structure cristalline. Dans ce projet, l'objectif est de piéger de forts taux de ces éléments d'intérêt sous forme respectivement d'anions iodate et carbonate, spéciation facilitant l'insertion de  $^{129}I$  et  $^{14}C$ . L'originalité de l'étude est portée sur la co-substitution de ces anions au cours de la synthèse de l'hydroxyapatite par précipitation aqueuse.

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons mono et co-substitués ont permis d'identifier les sites probables de substitution dans la structure cristalline pour les ions iodate et carbonate. Nous avons montré que la co-substitution altère le mode d'incorporation, sans toutefois affecter la structure cristalline. L'absence de formation d'une phase secondaire et la bonne stabilité structurale ont permis de valider le protocole de synthèse. Suite à la synthèse, les poudres obtenues seront mises en forme par frittage SPS (Spark Plasma Sintering). Pour cela, il est nécessaire de s'assurer en amont que les conditions de frittage ne modifient pas la structure cristalline du matériau et ne génèrent pas de volatilisation des anions carbonate et iodate. Des analyses par DRX *in situ* en température associées à de la microscopie électronique à balayage ont été menées sur les poudres d'hydroxyapatite substituées afin d'étudier les évolutions structurales et microstructurales au cours du chauffage. Nous avons montré que dans les conditions de frittage visées (200 °C, 30 °C/min), aucune modification structurale ou microstructurale n'est observée. Pour les échantillons substitués aux ions carbonate, l'étude en température a été poussée jusqu'à 1350 °C avec différents taux de substitution afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur la stabilité structurale. L'augmentation du taux d'ions carbonate diminue la stabilité de la phase, ce qui est observable de deux manières : la formation de CaO par décarbonatation au cours du chauffage apparaît à plus basse température lorsque le taux de carbonate augmente (750 °C pour 11,9 % massique et 1000 °C pour 3,4 % massique) (Fig.1); la température de décomposition de l'hydroxyapatite est également abaissée. L'ensemble de ces données sont en cours d'intégration pour optimiser les conditions de frittage SPS pour les différentes compositions.

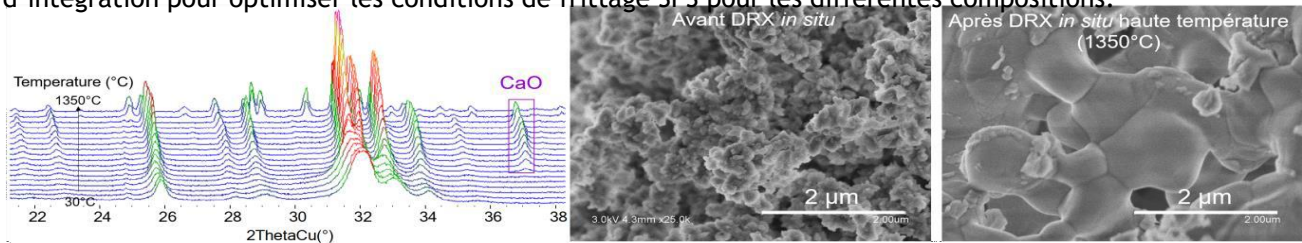


Fig. 1 : Diagrammes DRX *in situ* en température et images MEB (SE) d'une poudre d'hydroxyapatite

## Etude des mécanismes de solidification hors-équilibre du système binaire alumine-zircone

Rémi HEBRARD<sup>1</sup>, Vincent SAROU-KANIAN<sup>1</sup>, Emmanuel VERON<sup>1</sup>, Emmanuel DE BILBAO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, CNRS, CEMHTI UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45000, Orléans  
Laboratoire commun Canopée, CNRS, Université de Lorraine, Saint-Gobain, France

Les céramiques alumine-zircone-silice élaborées par procédé d'électro-fusion suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés thermiques et de résistance à la corrosion remarquables. Cependant, ce procédé de fonderie induit lors de la coulée de fort gradient thermique et chimique, induisant une évolution de la microstructure selon la profondeur des blocs fabriquées et complexifie leurs compréhensions. Afin de reproduire la synthèse industrielle, la lévitation aérodynamique (ADL) couplée à un chauffage laser CO<sub>2</sub> est utilisée permettant d'atteindre des vitesses de refroidissement élevées. Cette étude propose une première approche simplifiée, centrée sur la compréhension des mécanismes de solidification hors-équilibre du système binaire alumine-zircone, en mettant l'accent sur les microstructures et les environnements atomiques corrélés aux conditions de synthèse.

Des expériences de refroidissement rapide ont été réalisées à l'aide de la synthèse par lévitation aérodynamique afin de révéler le caractère hors-équilibre des différentes compositions du système binaire. La caractérisation des échantillons a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), résonance magnétique nucléaire (RMN) et diffraction des rayons X (DRX). Ces méthodes sont corrélées avec une analyse thermique par pyrométrie et une analyse de l'évolution du front de solidification à l'aide d'une caméra rapide au cours des synthèses

En raison des conditions extrêmes de synthèse, des phénomènes hors-équilibre apparaissent, induisant la stabilisation de phases cristallines métastables telles que des aluminés de transitions et la phase tétragonale de la zircone ainsi que la présence de différentes microstructures eutectiques. Ces phénomènes sont étroitement liés à la transition liquide-solide. Les caractérisations *in-situ* révèlent nettement que la progression de la phase solide, ainsi que les événements thermiques associés au changement d'état, influencent l'émergence de ces phénomènes.

## Matériaux pour la décontamination des effluents radioactifs - L'approche séparation/conditionnement

Xavier DESCHANELS

*Institut de Chimie Séparative de Marcoule (UMR5257,CEA, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier)*

Le traitement de décontamination des effluents radioactifs aqueux est généralement constitué de deux étapes principales. Dans un premier temps, le radionucléide cible (RN=Cs, Sr, actinide...) est transféré vers une phase solide. Différents procédés physiques ou chimiques : filtration, sorption, précipitation, ainsi que leur combinaison, sont utilisés à cette fin. Dans une seconde étape, cette phase solide est incorporée dans un matériau de conditionnement : béton, bitume, verre. Historiquement, les procédés de précipitation ont été largement utilisés dans les Stations de Traitement des Effluents Liquides (STEL). Cependant ces procédés produisent des quantités importantes de boues, c'est pourquoi les procédés basés sur la mise en œuvre de supports solides poreux<sup>1-4</sup> sont développés, en outre ils permettent un traitement continu.

Depuis quelques années une approche nouvelle dite de séparation/conditionnement est étudiée dans différents laboratoires. Cette approche consiste à réaliser les deux étapes du traitement par le même matériau poreux, sélectif d'un RN, qui évolue vers une matrice de confinement par application d'une contrainte thermique, mécanique, chimique ou radiative.

L'exposé présentera les différents aspects de la décontamination des effluents décrits ci-dessus.

### Références

- [1] «Matériau solide nanocomposite à base d'hexa- et octacyanometallates, son procédé de préparation et procédé de fixation de polluants minéraux le mettant en œuvre », brevet WO2010133689. A. Grandjean, J. Larionova, Y. Guari, Y. Barré, C. Guérin (2010)
- [2] "Ti/Si ratio as a tool to tailor the microstructure of titanate-based crystalline phases able to selectively trap strontium over calcium", T. Tratnjek, X. Deschanel, A. Hertz, C. Rey, J. Causse, Journal of Hazardous Materials, 440, 129755, (2022)
- [3] "Tailoring aluminosilicates for optimized cesium removal through curing control strategy", V. Proust, A. Gossard, S. Sharma, S. T. Misture, H. C. Zur Loye, A. Grandjean, Journal of Nuclear Materials, 620, 156337, (2026)
- [4] "Prussian blue functionalized MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H for Cs<sup>+</sup> ion capture for the management of contaminated water", K.J.B. Alloko, L. Cantrel, J. Denis, T. Loiseau, X. Deschanel, J. Causse, A. Moisset

## Élaboration de monolithe poreux de sitinakite pour l'adsorption de Sr en colonne pour le traitement d'effluents

Oumaima ZRIOUIL<sup>1</sup>, Vanessa PROUST<sup>1</sup>, Xavier DESCHANELS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie Séparative de Marcoule, BP17171, 30207, BAGNOLS SUR CEZE

La production croissante de déchets nucléaires et l'émergence de nouveaux enjeux de sûreté imposent des défis majeurs aux technologies de conditionnement. Au cours des dernières décennies, des efforts considérables ont été consacrés au développement de sorbants hautement sélectifs pour le piégeage des radionucléides en effluents liquides garantissant une stabilisation chimique et une performance de rétention robuste. Parmi les différents produits de fission, le césium (Cs) et le strontium (Sr) présentent un danger majeur en raison de leur radiotoxicité et de leur longue demi-vie. Il est essentiel de mettre au point des matériaux permettant de capturer et d'immobiliser sélectivement ces radionucléides sur le long terme [1]. Pour combler l'écart entre la sélectivité des poudres et leur application industrielle, la décontamination par adsorption en colonne à lit fixe est un procédé de choix [2]. Il permet le traitement continu de grands volumes d'effluents. Cependant, ce mode de fonctionnement exige des matériaux présentant une excellente stabilité mécanique et un comportement hydrodynamique optimal. La sitinakite ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), un silicotitanate cristallin, présente une forte sélectivité vis-à-vis du Cs et du Sr, démontrée lors d'essais en mode statique (batch) [3]. Néanmoins, son utilisation sous forme de poudre en milieu radioactif accroît les risques de dispersion et génère des pertes de charge importantes en colonne, limitant son exploitation industrielle directe. L'objectif de ce travail est de mettre en forme la sitinakite sous forme de structures monolithiques poreuses adaptées à un flux continu pour l'adsorption du Sr. Cette mise en forme vise à garantir : une stabilité mécanique suffisante, une porosité interconnectée favorisant le transfert de matière et un comportement hydrodynamique compatible avec une utilisation en colonne. Plusieurs stratégies de mise en forme sont envisagées, notamment le pressage uniaxial, le frittage hydrothermal à basse température [4] et le procédé de *freeze isostatic pressure* (FIP).

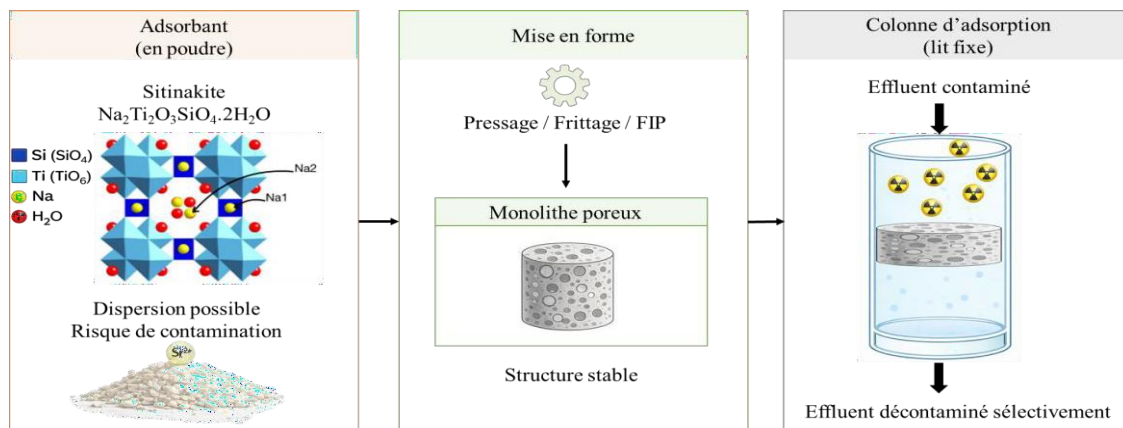


Figure 1. Mise en forme d'un adsorbant poudreux en monolithe poreux pour une application en colonne

### Références

- [1] R. O, A. R., H. A, I. & Yung-Tse, H. Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review. ResearchGate 3, {551-565} (2011).
- [2] Patel, H. *Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review*. Applied Water Science (2019).
- [3] Tratnjek T. Développement de silicotitanates à porosité hiérarchisée pour la capture du strontium [thèse de doctorat]. Montpellier: Université de Montpellier; 2022.
- [4] Prakasam, M. et al. Fabrication and Multiscale Structural Properties of Interconnected Porous Biomaterial for Tissue Engineering by Freeze Isostatic Pressure (FIP). J. Funct. Biomater. 9, 51 (2018).

## Valorization of Moroccan Red Clay and Tea Waste for the Fabrication of Alumina-Coated Ceramic Membranes for Industrial Dye Remediation

Sanaa KOUZBOUR<sup>1</sup>, Yassine RAKCHO<sup>2</sup>, Younes ABOULIATIM<sup>1</sup>, Youssef EL HAFIANE<sup>3</sup>,  
Mehdi EL BOUCHTI<sup>4</sup>, Abdelkrim ABOURRICHE<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Processes, Mechanics, Materials and Industrial Engineering (LP2MGI), Higher School of Technology, Hassan II University of Casablanca, Route d'El Jadida, km 7, BP 8012 Oasis Casablanca, Morocco.*

<sup>2</sup> *Laboratory Materials, Processes, Environment and Quality, National School of Applied Sciences, Cadi Ayyad University (UCA), Route Sidi Bouzid BP 63, Safi 46000, Morocco.*

<sup>3</sup> *REMTEX Laboratory, Higher School of Textile and Clothing Industries (ESITH), Casablanca 20200, Morocco.*

<sup>4</sup> *Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 12, rue Atlantis, 87068 Limoges, France.*

Ceramic membrane technology has attracted increasing attention in wastewater treatment due to its excellent chemical, thermal, and mechanical stability. However, widespread application is often hindered by high manufacturing costs [1]. This study proposes a sustainable alternative by developing low-cost ceramic membranes using Moroccan red clay and green tea waste as a bio-based pore-forming agent.

The experimental process was conducted in two stages. First, porous ceramic supports were fabricated with varying weight percentages of tea waste to valorize organic residues and control porosity. Second, a thin functional layer ; composed of alumina mixed with a sodium silicate solution acting as a fluxing agent ; was deposited onto the supports to enhance separation performance. A comprehensive characterization was performed for both the supports and the composite membranes to evaluate the impact of the active layer. Structural, thermal, and morphological properties were analyzed using X-ray diffraction, DTA-TGA, and scanning electron microscopy. Physical and mechanical properties were assessed via the Archimedes principle and indirect tensile strength measurements.

Thus, the results showed that the tea waste content significantly influences the structural and mechanical properties of the ceramic supports. An optimal tea waste loading of 20 wt% provided a suitable compromise between open porosity and mechanical strength, leading to a regular pore distribution and good chemical stability. Filtration tests conducted on dye-containing wastewater demonstrated high rejection performance. The observed rejection efficiency could not be attributed solely to size exclusion but was also associated with electrostatic interactions between the membrane surface and the effluent molecules. Eventually, the findings demonstrate the potential of clay/tea-waste-derived membranes as a sustainable, cost-effective solution for wastewater treatment, while highlighting the effectiveness of the alumina-silicate coating in tailoring pore structure and improving rejection efficiency.

**Keywords:** Moroccan Red Clay, Porous Ceramic membrane, Alumina, Filtration, Wastewater treatment

### References:

[1] Y. Wang, B. Ma, M. Ulbricht, Y. Dong, X. Zhao, Progress in alumina ceramic membranes for water purification: Status and prospects, Water Research 226 (2022) 119173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119173>.

## Adsorptive Removal of Cadmium from Acidic effluent Using Hydroxyapatite Synthesized from Low-Cost Precursors

Hicham AIT ALI OUYDIR<sup>1</sup>, Anas HATIM<sup>1</sup>, Sanaa KOUZBOUR<sup>1</sup>, Geneviève FEUILLADE-CATALIFAUD<sup>2</sup>,  
Virginie PALLIER<sup>2</sup>, Mehdi EL BOUCHTI<sup>3</sup>, Abdelkrim ABOURRICHE<sup>4</sup>, Youssef TAMRAOUI<sup>5</sup>,  
Said MANSOURI<sup>5</sup>, Youssef EL HAFIANE<sup>6</sup>, Younes ABOULIATIM<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Processes, Mechanics, Materials and Industrial Engineering (LP2MGI), Higher School of Technology, Hassan II University of Casablanca, Route del Jadida, km 7, BP 8012 Oasis Casablanca, Morocco*

<sup>2</sup> *Laboratoire (E2Lim), ENSIL-ENSCI, Université de Limoges, 16 rue Atlantis, Limoges, 87068, France.*

<sup>3</sup> *REMTEX Laboratory, Higher School of Textile and Clothing Industries (ESITH), Casablanca 20200, Morocco.*

<sup>4</sup> *Laboratory Materials, Processes, Environment and Quality, National School of Applied Sciences, Cadi Ayyad University (UCA), Route Sidi Bouzid BP 63, Safi 46000, Morocco.*

<sup>5</sup> *College of Chemical Sciences and Engineering (CCSE), Materials Science, Energy and Nano-engineering Department (MSN), Mohammed VI Polytechnic University (UM6P), Benguerir 43150, Morocco*

<sup>6</sup> *Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), UMR CNRS 7315, Université de Limoges, 12, rue Atlantis, 87068 Limoges, France*

The remediation of cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ )-contaminated acid mine drainage (AMD) remains a critical environmental challenge due to the high toxicity of  $\text{Cd}^{2+}$  ions and the extreme acidity of these effluents [1]. In this study, hydroxyapatite (HAp) synthesized from low-cost materials was evaluated as an efficient adsorbent for  $\text{Cd}^{2+}$  removal under highly acidic conditions. The material was thoroughly characterized by XRD, FTIR, SEM-EDX, and BET surface area analysis. Residual  $\text{Cd}^{2+}$  concentrations were quantified using ICP and AAS. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the effects of pH (1-5), initial  $\text{Cd}^{2+}$  concentration ( $1\text{-}90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), contact time (0-180 min), temperature ( $25\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ ), and adsorbent dosage ( $0.1\text{-}3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). XRD confirmed the formation of pure HAp, BET analysis revealed a high specific surface area of  $154.23 \pm 0.58\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , and SEM images showed elongated crystal morphologies. Thus, the obtained findings indicated that equilibrium was reached within 100 min, achieving up to 92 %  $\text{Cd}^{2+}$  removal at pH 3. At low initial concentrations ( $1\text{-}20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), removal efficiency approached 95-100 %, while higher concentrations ( $>50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) led to a gradual decrease. Increasing HAp dosage significantly enhanced  $\text{Cd}^{2+}$  removal, highlighting the key role of active site availability. Kinetic analysis indicated that the adsorption process follows a pseudo-second order model, suggesting chemisorption as the dominant mechanism. Ultimately, these results demonstrate that HAp is a highly effective adsorbent for cadmium remediation in acidic environments, offering strong potential for practical wastewater treatment applications.

**Keywords:** hydroxyapatite, Cadmium removal, Acidic effluent, Adsorption, , Water treatment.

### Reference

[1] R. Hakkou, M. Benzaazoua, and B. Bussière, "Acid Mine Drainage at the Abandoned Kettara Mine (Morocco): 1. Environmental Characterization," *Mine Water Environ*, vol. 27, no. 3, pp. 145-159, Sep. 2008, doi: 10.1007/s10230-008-0036-6.

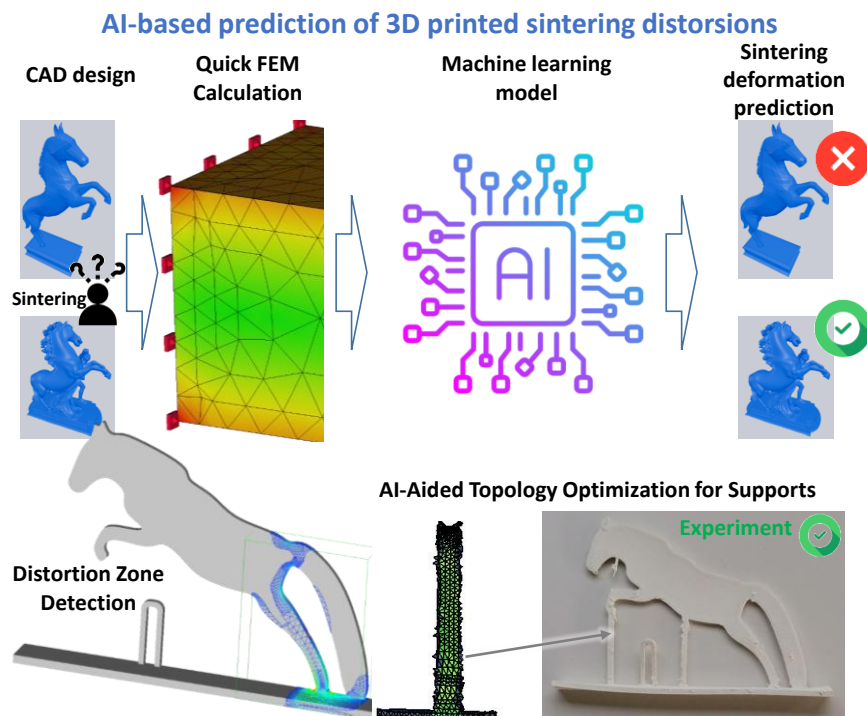
## Prédiction des déformations de frittage par couplage : expérience-apprentissage inverse, simulation MEF et apprentissage machine

Charles MANIERE <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire CRISMAT, 6 bld du mrl Juin, 14050, CAEN

Cette étude présente une approche robuste combinant l'apprentissage machine et la simulation par la méthode des éléments finis (MEF) pour optimiser la prédiction des déformations de frittage dans les pièces imprimées en 3D. La première méthode (apprentissage inverse [1]) permet d'identifier les paramètres physiques du frittage à partir de courbes dilatométriques (comme les courbes maîtresses de frittage). En couplant une optimisation par descente de gradient et des techniques de machine learning, cette approche automatise l'extraction des paramètres tout en garantissant l'unicité des paramètres identifiés. Cette approche peut être employée séquentiellement pour identifier les paramètres de densification et de croissance de grain à partir des données de fin de frittage.

Ces paramètres alimentent ensuite des simulations MEF du frittage, permettant de générer un jeu de données synthétiques de  $10^5$  points à partir d'une étude paramétrique sur des géométries types. Ce jeu de données est utilisé pour entraîner un modèle d'apprentissage profond capable de prédire les risques de déformation des pièces lors du frittage. L'originalité réside dans l'utilisation de simulations FEM élastiques comme descripteurs mécaniques, combinées à l'énergie d'activation du frittage comme descripteur du travail de frittage. Cette méthodologie hybride permet, en quelques secondes, de déterminer si une pièce résistera au frittage ou nécessitera des supports supplémentaires, évitant ainsi des calculs FEM coûteux et instables. En outre, cette approche est particulièrement compatible avec des approches d'optimisation topologique, ce qui permet notamment la détermination de supports adaptés résistant au frittage [2].



### Références

- [1] Charles Manière, A gradient descent method for inverse learning of a sintering model with specific physical parameter denormalization, JECerS, 46, (2026)
- [2] Charles Manière, Fatima Hammoud, Hybrid FEM-Deep Learning Framework for Robust Prediction of Sintering Distortions in 3D-Printed Parts, (In review)

## Synthèse, frittage micro-ondes sous charge et caractérisations de composés piézoélectriques de Niobate de Potassium et de Sodium (KNN)

Alexis ONFROY<sup>1</sup>, Christelle BILOT<sup>1</sup>, Charles MANIERES<sup>1</sup>, Sylvain MARINEL<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Caen Normandie, Ensicaen, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, UMR 6508, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14000, CAEN

Depuis la prise de conscience des risques liés à la toxicité du plomb dans les années 1990 [1] son utilisation dans les équipements électriques et électroniques est strictement encadrée depuis le 1er juillet 2006 par les directives européennes WEEE et RoHS. Cette évolution réglementaire a conduit la communauté scientifique à intensifier ses recherches sur des matériaux piézoélectriques alternatifs sans plomb, capables de remplacer les PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) tout en conservant des performances comparables. Parmi les matériaux prometteurs figurent les céramiques à base de niobate de potassium et de sodium (KNN). La composition la plus étudiée,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , se situe à proximité d'une frontière de phase morphotropique et présente certains des coefficients de couplage électromécanique les plus élevés parmi les compositions sans plomb [2]. La fabrication de céramiques KNN denses nécessite cependant des températures élevées et des durées de frittage prolongées, entraînant fréquemment l'évaporation des éléments alcalins et la formation de phases secondaires [3], ce qui dégrade les propriétés diélectriques du matériau. Le Spark Plasma Sintering (SPS) constitue une alternative au frittage conventionnel, car il permet de réduire les températures de frittage par l'application d'une charge. Néanmoins, l'atmosphère réductrice de ce procédé, combinée à l'utilisation de moules en graphite, peut conduire à une réduction partielle du  $\text{Nb}^{5+}$  en  $\text{Nb}^{4+}$ , à la création de lacunes anioniques et à une contamination carbonée. Ces effets entraînent une augmentation des pertes diélectriques des céramiques, rendant souvent nécessaire un recuit post-frittage pour restaurer les propriétés diélectriques du matériau. Dans ce travail, nous proposons un procédé de frittage de type hot pressing sous air, par chauffage micro-ondes, combinant un chauffage rapide et les avantages du pressage à chaud. L'objectif est de densifier le matériau KNN tout en préservant ses propriétés diélectriques, grâce à un frittage réalisé en atmosphère oxydante. La synthèse du KNN est réalisée par voie solide à partir de précurseurs oxydes et carbonates, selon un protocole d'attrition. Des analyses couplées de thermogravimétrie (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont permis de déterminer les températures de calcination optimales pour l'obtention d'un matériau monophasé. Un pré-frittage des pastilles est ensuite effectué afin d'assurer leur cohésion mécanique, avant un frittage final sous charge par chauffage micro-ondes. Dans ce procédé, les phénomènes d'adhésion constituent un enjeu majeur. Une étude a donc été menée afin d'identifier un matériau d'interface thermiquement stable, chimiquement inerte et présentant une température de frittage supérieure à celle du KNN. La poudre d'alumine s'est révélée adaptée, permettant à la fois de limiter l'adhésion et de corriger la planéité de l'assemblage, réduisant ainsi la casse des pastilles. Enfin, des mesures diélectriques ont été réalisées et discutées en lien avec la microstructure des céramiques frittées. Ces premiers essais ouvrent la voie à la fabrication de KNN dense et à faible perte diélectrique ( $\tan \delta < 0,05$ ) par presse micro-ondes. Cependant, il reste des défis à résoudre, notamment la présence d'une couronne poreuse liée à la configuration de forgeage et aux microfissurations.

### Références

- [1] J.G. Pounds, G.J. Long, J.F. Rosent, Cellular and molecular toxicity of lead in bone., (n.d.).
- [2] A. Safari, E.K. Akdoğan, eds., Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications, Springer US, Boston, MA, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2>.
- [3] R. Serrazina, A. Tkach, L. Pereira, A.M.O.R. Senos, P.M. Vilarinho, Flash Sintered Potassium Sodium Niobate: High-Performance Piezoelectric Ceramics at Low Thermal Budget Processing, Materials 15 (2022) 6603. <https://doi.org/10.3390/ma15196603>.

## Évolution des propriétés des carapaces en céramique utilisé dans le procédé de fonderie à cire perdue en fonction de la température

Sophie LEFEBVRE <sup>1</sup>, Sawsen YOUSSEF <sup>1</sup>, Emmanuel DE BILBAO <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, CNRS, CEMHTI UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, Orléans 45071, France

Le procédé de fonderie à cire perdue permet la production de pièces métalliques de haute précision et est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile ou le médical. Les pièces produites par ce procédé peuvent être des aubes de turbines, prothèses de hanches ou toute autre pièce de géométrie simple ou complexe. Après obtention du modèle en cire, une carapace en céramique est fabriquée par dépôt successif de couches céramiques aux compositions et propriétés variables en fonction de l'alliage coulé et de la pièce à fabriquer. La carapace en céramique résultante agit comme un moule dans lequel les pièces métalliques finales sont formées. La perméabilité de cette carapace joue un rôle crucial dans la qualité de la pièce fabriquée si la coulée est réalisée sous atmosphère. Mal contrôlée, elle peut induire des défauts tels que des soufflures ou des malvenues. Optimiser la carapace requière alors de comprendre et de quantifier la relation entre les paramètres d'élaboration de la carapace (composition et nombre de couches, granulométrie, conditions de frittage, etc.) et la perméabilité ainsi que les changements qui peuvent apparaître durant le préchauffage et la coulée.

Une étude a été réalisée sur une carapace en céramique à différentes températures allant de la température ambiante à 1600°C, montrant que la perméabilité est 1,8 fois plus grande dans la coque chauffée à 1050°C que celle maintenue à température ambiante. De plus, la perméabilité est 5,4 fois plus élevée dans la céramique ayant subi un traitement thermique à 1600°C, par rapport à celle chauffée à 1050°C. Cependant, la taille moyenne des pores, déterminée par la méthode de porométrie par intrusion de mercure, diminue avec l'augmentation de la température. Les analyses par diffractions des rayons X ont montré que les principales phases cristallines restent stables de la température ambiante jusqu'à 1600°C bien que le frittage ait été observé par micrographie optique. Ces phases sont le zircon, la mullite, le corindon et la silice. De plus, une étude, en cours contient plusieurs étapes de température entre la température ambiante et 1600°C pour mieux comprendre les liens entre les variations de perméabilité du matériau en fonction de la température et sa microstructure. Pour cela, les analyses de la carapace seront complétées par microscopie électronique à balayage et par dilatométrie.

## Étude de liants base fer-manganèse comme alternative au cobalt pour le carbure de tungstène

Arnaud LECLEF<sup>1</sup>, Laurent BOILET<sup>2</sup>, Alexandre MÉGRET<sup>1</sup>, Christelle NIVOT<sup>3</sup>,  
Arnaud TRICOTEAUX<sup>3</sup>, Véronique VITRY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Service de Métallurgie, Université de Mons, 20, Place du Parc, 7000, MONS, Belgique

<sup>2</sup>Belgian Ceramic Research Centre, Rue du Gouverneur-Cornez, 4, 7000, MONS, Belgique

<sup>3</sup>Université Polytechnique Hauts-de-France, CeraMaths, Bd Charles de Gaulle, 59600, MAUBEUGE, France

Connu pour offrir l'un des meilleurs rapports dureté/ténacité, le carbure de tungstène est un matériau largement utilisé dans l'industrie minière et pour la fabrication d'outillage de coupe. Sa mise-en-œuvre nécessite l'utilisation d'un liant métallique afin d'assurer la cohésion et la résistance des pièces [1]. Le liant le plus utilisé à l'heure actuelle demeure le cobalt, principalement en raison de son excellente compatibilité avec le WC.

Néanmoins, l'utilisation du cobalt comme liant pour le carbure de tungstène soulève de plus en plus de questions d'ordre économique, environnemental, sanitaire et éthique. En effet, le cobalt, listé comme matière première critique depuis 2011 par la Commission Européenne, est critique en termes de réserves et d'approvisionnement, est neurotoxique et génotoxique, et son extraction, principalement en République démocratique du Congo, est effectuée dans de mauvaises conditions humanitaires [2].

L'objectif de cette étude est de trouver des alternatives au cobalt comme liant pour le carbure de tungstène.

Les travaux présentés couvrent deux aspects :

- Le premier aspect vise à modéliser les phases métallurgiques générées par le remplacement du cobalt par une alternative constituée d'une ou plusieurs espèces métalliques. Dans cet objectif, des diagrammes de phases pseudo-binaires sont réalisés sur le logiciel de simulation CalPhaD « ThermoCalc ».

- Le second aspect consiste à mettre-en-œuvre et à caractériser les composites « WC - liant alternatif ». L'élaboration de ces cermets est réalisée par la métallurgie des poudres, impliquant notamment un frittage conventionnel sous atmosphère contrôlée (argon/hydrogène). Les échantillons frittés sont ensuite caractérisés mécaniquement et morphologiquement (dureté et ténacité à la rupture par indentation Vickers (fissurations Palmquist), microscopies optique et électronique à balayage), et leurs propriétés sont comparées à celles offertes par le composite WC-Co.

Les premiers résultats ont montré que les liants fer-manganèse sont prometteurs en termes de propriétés mécaniques, bien que leur microstructure contienne la fragile phase  $\eta$  ( $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ). Par conséquent, les liants testés sont des liants à base de FeMn, avec différents rapports Fe:Mn, ces derniers étant dopés au carbone afin d'empêcher la génération de la phase  $\eta$  ( $\text{M}_6\text{C}$ ). Les résultats attendus requièrent une dureté Vickers supérieure à 1600 HV<sub>30</sub> et une ténacité à la rupture supérieure à 9 MPa/m.

### Références

[1] P. Schwarzkopf, R. Kieffer, W. Leszynski, and F. Benesovsky, Cemented carbides. New York: The MacMillan Company, 1960.

[2] European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Grohol, M., Veeh, C. (2023). Study on the critical raw materials for the EU 2023 - Final report, Publications Office of the European Union

## Frittage SPS de carbures de bore riches en bore pour application protection balistique

Sébastien LEMONNIER, Florence MOITRIER, Laurine TERSIGNI, Thierry BOURRE, Theo MAERKY, Patrick SCHNIPPERING, Georg GUETTER, Nicolas MONTMASSON, Yann BALD, Paul BEILLARD, Gregory VINCENT, Fabian DELORME, Anthony BRACQ

Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 rue du Général Cassagnou, 68301, SAINT LOUIS

Du fait de leurs remarquables légèretés et performances, les blindages « céramique » ou « double dureté » sont utilisés comme systèmes de protection des combattants et véhicules contre les menaces de petit calibre. Ces systèmes sont constitués d'une couche céramique en face avant soutenue par une couche arrière (backing) généralement en matériau composite ou métallique. Le rôle de la couche céramique est d'éroder le projectile tout en répartissant la charge de l'impact sur la surface du backing qui lui, aura pour rôle d'absorber l'énergie cinétique résiduelle du projectile et de retenir les fragments formés lors de l'impact. Trois céramiques, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le carbure de silicium  $\text{SiC}$  et le carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  ont été identifiées, étudiées et utilisées en tant que céramique de blindage [1]. La céramique de carbure de bore, le plus souvent désignée sous le nom de  $\text{B}_4\text{C}$ , possède la plus grande efficacité tout en étant la plus légère ( $\rho = 2,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). En revanche, son coût de production est le plus élevé et contrairement aux deux autres céramiques, le carbure de bore souffre d'une perte significative de ses performances lorsque le niveau des contraintes devient trop élevé comme par exemple lors d'un impact de munition à cœur carbure de tungstène WC. Cette faiblesse, reliée dans la littérature à un phénomène d'amorphisation, restreint son utilisation à applications pour lesquelles le poids est le paramètre crucial. Néanmoins, sa très nette supériorité en comparaison des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiC}$  face à des menaces traditionnelles à cœur acier incite la communauté scientifique à chercher des solutions permettant d'améliorer son comportement.

Parmi les pistes envisagées, l'enrichissement en bore de la phase carbure de bore induirait une modification de la structure cristalline (occupation des sites par les atomes de B et C), ce qui aurait pour conséquence de réduire voire supprimer le phénomène d'amorphisation [2-5]. L'examen du diagramme de phase binaire B-C montre que le carbure de bore existe sous la forme d'une solution solide avec pour bornes 8,8 at % C d'un côté (phase riche en bore) et 18,8 at % C de l'autre (phase riche en C), correspondant respectivement aux compositions  $\text{B}_{10,4}\text{C}$  et  $\text{B}_{4,3}\text{C}$  [6].

Dans le cadre du projet EDA Ceramball II, le développement des carbures de bore  $\text{B}_{4,3}\text{C}$  et  $\text{B}_{10,4}\text{C}$  a été envisagé à partir de différents précurseurs de bore et de carbone élémentaires, l'objectif étant d'évaluer les propriétés de ces céramiques. Après caractérisation des précurseurs, de leur réactivité et optimisation des paramètres de mélangeage, broyage et frittage, des céramiques denses et homogènes de  $\text{B}_{4,3}\text{C}$  et  $\text{B}_{10,4}\text{C}$  ont pu être obtenues. Il est montré que les  $\text{B}_{10,4}\text{C}$  présentent des duretés comparables ( $\text{HK1}=24 \text{ GPa}$ ) à celles de  $\text{B}_{4,3}\text{C}$  tandis que leur module d'Young, bien que légèrement plus faible, reste à un niveau très élevé, autour de 420 GPa. Notons par ailleurs que la densité théorique de  $\text{B}_{10,4}\text{C}$  est de  $2,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , soit une valeur légèrement inférieure à celle de  $\text{B}_{4,3}\text{C}$  ( $2,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) [7]. Enfin, les premières analyses par spectroscopie Raman confirment que les  $\text{B}_{10,4}\text{C}$  sont moins sensibles aux phénomènes d'amorphisation que leurs homologues conventionnels. La combinaison de tous ces éléments tend à indiquer que les céramiques de carbure de bore riches en bore apparaissent comme une alternative sérieuse au traditionnel  $\text{B}_4\text{C}$ .

### Références

- [1] Dresch *et al.* 2021., *Ceramics International*, 47, 8743-8761
- [2] Shen *et al.* 2021., *J. Appl. Phys.* 129, 140902
- [3] Chauhan *et al.* 2019., *Acta Materialia*, 181: 207-15.
- [4] Schaefer *et al.* 2020., *Ceramics*, 297-305
- [5] An *et al.* 2017., *Appl. Phys. Lett.* 110, 111902
- [6] Schwetz *et al.* 1991., *Journal of the Less Common Metals*, 175: 1-11.
- [7] Bouchacourt *et al.* 1981., *Journal of the Less Common Metals*, 82: 227-35.

## Elaboration et caractérisation de céramiques oxynitrides transparentes dans le système TR-M-ALON

Nathan KERKAD

IRCER Limoges

La présente étude porte sur le développement de céramiques transparentes dopées aux terres rares à base de  $\gamma$ -ALON ( $Al_2O_3$  d'AlN), qui présentent des propriétés prometteuses dans de nombreux domaines d'application. Cependant, les propriétés optiques de l'ALON dopé sont encore peu étudiées. Il existe aujourd'hui plusieurs méthodes privilégiées de synthèse du  $\gamma$ -ALON : la synthèse à l'état solide entre l' $Al_2O_3$  et l'AlN [1] ou la réduction de l' $Al_2O_3$  en présence de carbone sous flux d'azote [2]. Historiquement, le  $\gamma$ -ALON a été développé sous forme de céramiques transparentes pour des applications de blindage transparent [3]. Plus récemment, ce composé a fait l'objet d'études visant à le doper avec des ions luminescents afin d'en étudier les propriétés optiques [4]. D'autres études ont également porté sur le rôle d'additifs tels que  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ , etc. sur son frittage [4-7]. Parmi les additifs les plus utilisés, la silice s'est avérée très efficace pour favoriser la densification du matériau. Toutefois, les mécanismes de formation et de densification de la phase  $\gamma$ -ALON restent peu décrits dans la littérature.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et a pour objectif principal d'étudier les mécanismes physico-chimiques et cinétiques conduisant à la formation de l'ALON à partir de mélanges d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et de nitrure d'aluminium (AlN), en conditions de traitement thermique contrôlées. Les objectifs de cette étude sont d'identifier les réactions mises en jeu et leur enchaînement au cours du temps, et d'établir des liens quantitatifs entre l'avancement réactionnel, l'évolution de la microstructure, la densification du matériau et les paramètres expérimentaux tels que la température, le temps de traitement et l'atmosphère.

Dans une première partie, un état de l'art approfondi a été consacré aux systèmes Al-O-N, aux différentes voies de synthèse de l'ALON rapportées dans la littérature, ainsi qu'aux modèles cinétiques classiquement utilisés pour décrire les réactions solide-solide ou solide-gaz dans les matériaux céramiques. Cette analyse a permis de mettre en évidence plusieurs verrous, notamment la difficulté à discriminer les contributions respectives des réactions à l'état solide et des réactions impliquant l'atmosphère gazeuse, ainsi que le manque de données expérimentales corrélant directement la cinétique de formation de l'ALON à l'évolution microstructurale du matériau.

La stratégie expérimentale développée dans cette thèse repose sur l'élaboration de mélanges pulvérulents d' $Al_2O_3$  et d'AlN, soumis à des traitements thermiques isothermes et anisothermes sous différentes atmosphères. L'évolution des phases présentes a été suivie principalement par diffraction des rayons X, permettant de quantifier les fractions de phases ( $Al_2O_3$ , AlN et ALON) en fonction du temps. Ces analyses ont été complétées par des mesures de dilatométrie, qui ont permis d'obtenir des informations sur la densification et les réactions se produisant au sein du matériau au cours de son traitement thermique.

Les résultats obtenus ont mis en évidence que la formation de l'ALON dans le système étudié est dominée, dans une atmosphère d'argon dépourvue d'azote, par une réaction solide-solide directe entre l'alumine et le nitrure d'aluminium. Cette réaction peut être décrite globalement par une transformation du type :



Les analyses isothermes réalisées sous atmosphère neutre (Ar) dans une gamme de températures comprises entre 1600°C et 1900°C ont révélé différentes cinétiques réactionnelles. La première étape de la réaction, très lente, semble limitée par la présence d'une couche d'oxydation de surface de la poudre d'AlN, mise en évidence par des analyses par MET. Cette couche d'oxydation native joue un rôle déterminant sur la cinétique globale, en limitant le flux des espèces impliquées et en ralentissant l'avancement de la réaction. Un changement de régime cinétique marqué est observé pour des temps de traitement plus longs. À partir d'un certain seuil temporel de l'ordre de 60 min à 1750°C, la cinétique de formation de l'ALON s'accélère brutalement, conduisant à une transformation rapide et quasi complète du matériau en quelques dizaines de minutes. Cette transition est interprétée comme la conséquence d'une rupture ou d'une déstabilisation de la couche d'oxydation à la surface de l'AlN. Ce deuxième régime réactionnel semble contrôlé par la diffusion des espèces à l'interface AlN/ $Al_2O_3$ , où apparaît la phase ALON. Ce modèle a été corroboré par l'étude de couples

de diffusion AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par MEB-EBSD qui met clairement en évidence la formation de la phase oxynitride  $\gamma$ -ALON à l'interface des couples à des températures de l'ordre de 1700 °C.

En complément, l'étude détaillée des courbes obtenues par dilatométrie a permis d'établir un lien direct entre l'avancement de la réaction de formation du  $\gamma$ -ALON et l'évolution dimensionnelle du matériau. En effet, la formation de cette phase s'accompagne d'une augmentation de volume mesurable de l'échantillon de l'ordre de 3% linéaire. En conséquence, une approche de Kissinger modifiée a été utilisée et a permis de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction de formation de la phase oxynitride  $\gamma$ -ALON, qui a été estimée à 600 kJ/mol.

En conclusion, ce travail a permis de préciser les mécanismes solide-solide impliqués dans la formation de la phase oxynitride  $\gamma$ -ALON à partir de mélanges pulvérulents Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN. Au final, les résultats obtenus contribuent à une meilleure compréhension des transformations dans les systèmes oxynitrurés et fournissent des éléments clés pour le contrôle des procédés d'élaboration de céramiques transparentes à base d'ALON.

### **Références**

- [1] S. Bandyopadhyay, G. Rixecker, F. Aldinger, S. Pal, K. Mukherjee, and H. S. Maiti, "Effect of reaction parameters on  $\gamma$ -ALON formation from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 4, pp. 1010-1012, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00212.x.
- [2] Q. Chen, Y. Wang, J. Qi, and H. Wang, "A contrast of carbothermal reduction synthesis of MgALON and ALON powders for transparent ceramics," *J Alloys Compd*, vol. 791, pp. 856-863, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.387
- [3] R. L. Gentilman, "Current and Emerging Materials for 3-5 Micron IR Transmission," 1986. [Online]. Available: <http://spiedl.org/terms>
- [4] Tsabit, Ayman Muhammad, Myung-Dong Kim, et Dang-Hyok Yoon. « Effects of various rare-earth additives on the sintering and transmittance of  $\gamma$ -ALON ». *Journal of the European Ceramic Society* 40, no 8 (2020): 8.
- [5] H. S. Choi, H. N. Im, Y. M. Kim, A. Chavan, and S. J. Song, "Structural, thermal and mechanical properties of aluminum nitride ceramics with CeO<sub>2</sub> as a sintering aid," Aug. 01, 2016, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.028.
- [6] K. H. Jack, "Sialons and related nitrogen ceramics," *J Mater Sci*, vol. 11, no. 6, pp. 1135-1158, Jun. 1976, doi: 10.1007/BF02396649.
- [7] E. K. Das and J. Mukerji, "Sintering and Properties of Silicon Nitride Densified with Liquids in the System MgO-AlN-SiO<sub>2</sub>," 1989.

# Posters

## Hors concours

**P1** Patrice BERTHOD, IJL

*Microstructures, dureté et oxydation HT de cermets MCrC (M=Fe, Ni, Co)*

**P2** Patrice BERTHOD, IJL

*TaC comme phase céramique dispersée dans des quasi-cermets base cobalt-chrome ou base cobalt-aluminium de fonderie*

**P3** Cédric BOURGÈS, IRCER

*Innovative synthesis approach combines with tape casting to produce oxyapatite electrolyte for solid oxide cells application*

**P4** David HOUIVET, Lusac

*Broyage par attrition de coquilles d'huitre en vue d'une impression 3D*

**P5** Romain LEPROVOST, Solcera

*Élaboration de nitrure de silicium poreux par différents moyens de mise en forme*

**P6** Éric LOURADOUR, SINTO 3D CERAM

*Utilisation des matériaux céramiques issus de procédés de fabrication additive dans des instruments d'observation de la terre : Bilan des essais de caractérisation et des développements*

**P7** Baptiste MATHEY, Sintermat

*Determination of Operating Conditions for the Fabrication of Novel Ceramic Assemblies by Spark Plasma Sintering*

**P8** Mohamed MOUAFON, LGF

*Impact de l'amidon et de l'hydroxyapatite sur les propriétés des céramiques à base de métakaolin*

**P9** Julien PARMENTIER, IS2M

*Caractérisation de poudres de couvertes colorées et étude d'un travail céramique à distance d'œuvres cosignées Théodore Deck et Sophie Schaeppi (XIX<sup>e</sup> siècle)*

**P10** Helen REVERON, MATEIS

*Composites à base de zircone cériée : influence de la microstructure, de la composition et du procédé de fabrication sur la plasticité induite par transformation de phase*

**P11** Erica ROITERO, MATEIS

*Un modèle cristallographique des distorsions de surface dans la zircone yttrée après traitements mécaniques de surface : interprétation de la distorsion en épaulement des pics de DRX de la phase quadratique*

**P12** Yannick TCHEDELE LANGOLLO, LUSAC

*Matériaux cimentaires poreux élaborés par moussage et renforcement par fibres végétales*

## Concours Affiche

**P13** Franklin CASARRUBIOS, Université de Mons

*Recyclage de cordiérite dans une matrice de géopolymère modifié par ajout de source de magnésium pour des applications à 1000 °C*

**P14** Lucas GRANGE, IRCER

*Synthèses basse température de tellurate et tellurite de bismuth*

**P15** Sophie LEFEBVRE, CEMHTI

*Évolution des propriétés des carapaces en céramique utilisé dans le procédé de fonderie à cire perdue en fonction de la température*

**P16** Bouabib MISSKI, Lusac

*Effet du contrôle granulométrique des poudres KNN sur la microstructure et les propriétés fonctionnelles après frittage SPS*

**P17** Chloé OLLIVIER, MATEIS

*Vers une meilleure compréhension des mécanismes de frittage à haute pression via une approche locale in situ*

**P18** Gabriel SALOMON, CEMHTI

*Mécanismes microscopiques de corrosion d'un réfractaire AZS en contact avec le verre sodocalcique*

**P19** Ahmed Amine ZAABI, CERAMATHS

*Techniques de fabrication innovantes pour les structures céramiques à gradient de porosité : conception, optimisation et applications*

**P20** Oumaima ZRIOUIL, ICSM

*Élaboration de monolithe poreux de sitinakite pour l'adsorption de Sr en colonne pour le traitement d'effluents*



**RESUMES**

**POSTERS**

**CONCOURS AFFICHE**

## Recyclage de cordiérite dans une matrice de géopolymère modifié par ajout de source de magnésium pour des applications à 1000 °C

Franklin CASARRUBIOS<sup>1</sup>, Imane ASFIRI<sup>1</sup>, Camille ZOUDE<sup>2</sup>,  
Alexandre MÉGRET<sup>1</sup>, Maurice GONON<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculté Polytechnique de Mons, UMONS, Rue de l'Épargne 56, Mons, Belgique

<sup>2</sup> Belgian Ceramic Research Centre (BCRC), Avenue Gouverneur Emile Cornez 4, 7000, Mons, Belgique

Dans la perspective d'atteindre la neutralité carbone dans le secteur de la céramique pour 2050 visé par la commission européenne, il est important d'identifier des alternatives à l'extraction de ressources naturelles. Cette problématique peut être solutionnée, en partie, par une meilleure gestion des déchets et d'adopter une économie circulaire en incorporant une plus grande importance au recyclage de ces déchets. Par ailleurs, la fabrication de matériaux céramiques demeure fortement énergivore, reposant majoritairement sur la combustion de gaz naturel, et représente 64% des émissions de gaz à effet de serre de l'industrie céramique [1].

Le projet ECOMAT - UMONS vise la valorisation de déchets industriels de cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) issus de la production de supports catalytiques (dépourvus de métaux précieux) pour l'industrie automobile. Cette cordiérite recyclée ne peut pas être réintroduite dans le procédé primaire de production dans lequel un frittage réactif est réalisé. D'autre part, la fabrication de pièces par frittage de cordiérite recyclée seule conduit à une consolidation insuffisante [2]. Le présent travail propose une alternative consistant en une consolidation sans frittage basée sur la production d'un composite cordiérite - géopolymère.

L'application ciblée concerne la fabrication de dispositifs poreux (30 - 40 vol.%) résistant à des températures allant jusqu'à 1000 °C pour le traitement d'effluents liquides et gazeux, où les propriétés finales du composite seront obtenues lors de la première utilisation en température. Actuellement, le composite est mis en forme par coulage dans un moule non poreux, permettant une intégration directe dans les industries céramiques. En parallèle, le projet explore la réalisation de pièce à géométrie complexe à porosité architecturée par fabrication additive, et plus spécifiquement par la technique de robocasting.

Une première étude a démontré des propriétés prometteuses du composite après durcissement, ainsi qu'une bonne tenue thermomécanique jusqu'à 1000 °C, traitement thermique simulant la première montée en température. Cependant, la matrice géopolymère cristallise en leucite (~ 900 °C lors de la chauffe) et subit une transformation allotropique d'un système cubique vers un système quadratique (~500 °C lors du refroidissement). Cette transformation amène à une dégradation des propriétés mécaniques, mis en évidence par IET - HT (Impulse Excitation technique à haute température). Ce phénomène peut conduire jusqu'à la rupture du matériau [3]. Par conséquent, il est important d'éviter la formation de leucite.

Dans cette étude, la composition du géopolymère est modifiée via l'introduction de deux sources de magnésium, sous forme de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou de  $\text{MgCO}_3$ , afin de former une cordiérite secondaire sur un liant géopolymère et sur un composite cordiérite - géopolymère. L'apparition et l'évolution quantitative de cordiérite sont suivies par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par diffraction de rayon X (DRX), couplée avec la méthode d'affinement de Rietveld permettant une information semi-quantitative. Finalement, des caractérisations en lien avec l'application visée sont réalisées, incluant des mesures de densité absolue, de porosité et de module de Young par IET.

### Références

- [1] M. Vidak Vasić *et al.*, « State and perspectives of sustainable production of traditional silicate ceramics », *Open Ceram.*, vol. 17, p. 100537, mars 2024
- [2] F. Casarrubios, M. F. Gonon, C. Lang, N. Preux, E. Juste, et S. Abdelouhab, « Manufacture of cordierite parts by robocasting from recycled powders », févr. 2024. Disponible sur: <https://ciec18.epfl.ch/>
- [3] F. Casarrubios *et al.*, « Characterization of the Evolution with Temperature of the Structure and Properties of Geopolymer-Cordierite Composites », *Ceramics*, vol. 7, n° 4, p. 1513-1532, 2024

## Synthèses basse température de tellurate et tellurite de bismuth

Lucas GRANGE<sup>1</sup>, Jean-René DUCLERE<sup>1</sup>, Jenny JOUIN<sup>1</sup>, Fabien REMONDIERE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Limoges, CNRS, IRCER, UMR 7315, F-87000 Limoges, France

Le laboratoire IRCER présente un savoir-faire dans la synthèse de matériaux céramiques, avec notamment un brevet déposé en 2023 sur une méthode de synthèse durable par coprécipitation inverse, permettant d'obtenir directement à température ambiante des poudres nanocristallines du grenat tellurate de formule  $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$  (yafsoanite) [1]. Cette méthode présente un avantage notable sur le plan écologique, notamment grâce à l'utilisation de solvants non toxiques comme milieu de synthèse (eau), ainsi que des temps de calcination considérablement réduits par rapport à une synthèse par voie solide : 725 °C pendant 15 min contre plus de 1000 °C durant plusieurs heures [2-3].

Ce procédé a donc été transféré pour d'autres matériaux, et notamment dans l'objectif de synthétiser la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_6$ , également sous une forme nanocristalline. Cette phase possède en effet des propriétés diélectriques intéressantes, caractérisées par de faibles pertes diélectriques dans le domaine des micro-ondes (GHz) et une permittivité diélectrique relative au-delà de de l'ordre de 50 [4]. Nous nous intéresserons également à la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  connue pour ses propriétés d'optique non linéaire, que se distingue en particulier par une forte réponse en génération de seconde harmonique (SHG) [5]. Ces synthèses seront réalisées à température ambiante, à partir de poudres de nitrate de bismuth et d'acide tellurique dissoutes dans une solution d'acide nitrique.

Dans cette affiche, la synthèse et les diverses caractéristiques physico-chimiques des poudres synthétisées par coprécipitation inverse seront abordées, ainsi que des aspects de réactivité en solution. Différents traitements thermiques appliqués à la poudre initiale permettront d'obtenir successivement la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_6$ , à température modérée, puis la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  à plus haute température. Enfin des mesures de propriétés physiques (gap optique et amplitude de la SHG) seront également effectuées sur les échantillons pulvérulents obtenus.

**Mots clés :** Synthèse basse température, mécanisme réactionnel,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ , décomposition thermique, diélectrique, SHG

### Références

- [1] G. Guy et al., Synthesis of garnet tellurate powders by coprecipitation: the case of yafsoanite  $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ , *Ceram. Int.* 51 (21) (2025) 33290-33300
- [2] V. L. Vilesh, K. Rukzana, G. Subodh, Vibrational studies and microwave dielectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$  ceramic with garnet structure, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 18936-18942
- [3] B. Deng et al., Photoluminescence properties of a  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ -activated yafsoanite  $\text{Ca}_3\text{Zn}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$  phosphor with excellent thermal stability, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 17003-17010
- [4] M. Udovic, M. Valant and D. Suvorov, Phase Formation and Dielectric Characterization of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$  System Prepared in an Oxygen Atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (4) (2004) 591-597
- [5] C.A. Lopez et al., Crystal structure and second harmonic generation in  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ : An X-N study from synchrotron and neutron diffraction data, *J. Solid State Chem.* 276 (2019) 122-127

## Évolution des propriétés des carapaces en céramique utilisé dans le procédé de fonderie à cire perdue en fonction de la température

Sophie LEFEBVRE<sup>1</sup>, Sawsen YOUSSEF<sup>1</sup>, Emmanuel DE BILBAO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université d'Orléans, CNRS, CEMHTI UPR 3079, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, Orléans 45071, France

Le procédé de fonderie à cire perdue permet la production de pièces métalliques de haute précision et est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile ou le médical. Les pièces produites par ce procédé peuvent être des aubes de turbines, prothèses de hanches ou toute autre pièce de géométrie simple ou complexe. Après obtention du modèle en cire, une carapace en céramique est fabriquée par dépôt successif de couches céramiques aux compositions et propriétés variables en fonction de l'alliage coulé et de la pièce à fabriquer. La carapace en céramique résultante agit comme un moule dans lequel les pièces métalliques finales sont formées. La perméabilité de cette carapace joue un rôle crucial dans la qualité de la pièce fabriquée si la coulée est réalisée sous atmosphère. Mal contrôlée, elle peut induire des défauts tels que des soufflures ou des malvenues. Optimiser la carapace requière alors de comprendre et de quantifier la relation entre les paramètres d'élaboration de la carapace (composition et nombre de couches, granulométrie, conditions de frittage, etc.) et la perméabilité ainsi que les changements qui peuvent apparaître durant le préchauffage et la coulée.

Une étude a été réalisée sur une carapace en céramique à différentes températures allant de la température ambiante à 1600°C, montrant que la perméabilité est 1,8 fois plus grande dans la coque chauffée à 1050°C que celle maintenue à température ambiante. De plus, la perméabilité est 5,4 fois plus élevée dans la céramique ayant subi un traitement thermique à 1600°C, par rapport à celle chauffée à 1050°C. Cependant, la taille moyenne des pores, déterminée par la méthode de porométrie par intrusion de mercure, diminue avec l'augmentation de la température. Les analyses par diffractions des rayons X ont montré que les principales phases cristallines restent stables de la température ambiante jusqu'à 1600°C bien que le frittage ait été observé par micrographie optique. Ces phases sont le zircon, la mullite, le corindon et la silice. De plus, une étude, en cours contient plusieurs étapes de température entre la température ambiante et 1600°C pour mieux comprendre les liens entre les variations de perméabilité du matériau en fonction de la température et sa microstructure. Pour cela, les analyses de la carapace seront complétées par microscopie électronique à balayage et par dilatométrie.

## Effet du contrôle granulométrique des poudres KNN sur la microstructure et les propriétés fonctionnelles après frittage SPS

Bouabid MISSKI<sup>1</sup>, Mohamed MOUYANE<sup>1</sup>, Jacques NOUDEM<sup>2</sup>, Sylvain MARINEL<sup>2</sup>, Amine ALOUI-BELGHITI<sup>3</sup>, Mohamed RGUITI<sup>4</sup>, Fouad BLEHORA<sup>3</sup>, Jérôme BERNARD<sup>1</sup>, David HOUIVET<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Caen Normandie, LUSAC EA 4253, F-50130 Cherbourg-en-Cotentin, France

<sup>2</sup> Université de Caen Normandie, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT UMR 6508, F-14050 Caen,

<sup>3</sup> Université de Chouaib Doukkali, ENSAJ, LabSIPE, - El Jadida - Maroc.

<sup>4</sup> Univ. Polytechnique Hauts-de-France. INSA Hauts-de-France, CERAMATHS, F-59313, Valenciennes,

Les céramiques ferroélectriques sans plomb à base de  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN) suscitent un intérêt croissant comme alternatives écologiques aux matériaux piézoélectriques à base de plomb, notamment le PZT, en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques [1-3]. Cependant, leur densification reste difficile à cause de la volatilité des alcalins et de la croissance granulaire rapide, ce qui limite leurs performances fonctionnelles. La maîtrise de la taille des particules initiales apparaît comme une stratégie prometteuse pour améliorer la frittabilité et les propriétés finales.

Dans ce travail, des poudres de KNN ont été synthétisées par voie solide puis broyées par un broyeur humide de type Dyno-Mill afin de contrôler la granulométrie. Après calcination à 850 °C, les poudres ont été rebroyées pendant différents temps : KNN0 (sans rebroyage), KNN30 et KNN60 correspondant respectivement à 30 et 60 min de rebroyage. Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) confirment la formation d'une phase orthorhombique monophasique. L'observation par MEB montre une réduction significative de la taille des particules, passant d'environ 300 nm (KNN0) à moins de 100 nm (KNN60), accompagnée d'une augmentation notable de la surface spécifique ( $S_{BET} < 1$  à  $\sim 12$  m<sup>2</sup>/g).

Les poudres ont ensuite été densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS) à 950 °C (30 min, 100 MPa), 1000 °C (30 min, 100 MPa) et 1050 °C (15 min, 100 MPa), suivies d'un recuit à 900 °C pendant 2 h afin d'éliminer le carbone résiduel. La DRX confirme la conservation de la phase orthorhombique sans formation de phase secondaire. Les observations microstructurales révèlent une taille de grains d'environ 1,24 µm pour KNN0 fritté à 950 °C, alors que les compositions rebroyées (KNN30 et KNN60) présentent des grains proches de 1 µm avec une croissance granulaire limitée. Les densités mesurées par la méthode d'Archimède atteignent 96-98 % pour les poudres rebroyées.

Les caractérisations diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques indiquent que la réduction de taille des poudres par rebroyage améliore significativement les propriétés fonctionnelles, conduisant notamment à de bonnes performances piézoélectriques. Ces résultats démontrent l'intérêt du contrôle granulométrique combiné au frittage SPS pour optimiser la densification et les propriétés des céramiques KNN sans plomb.

### Références

- [1] Saito et al., Nature, 2004.
- [2] Shrout & Zhang, J. Electroceramics, 2007.
- [3] Rödel et al., JACS, 2009.

## Vers une meilleure compréhension des mécanismes de frittage à haute pression via une approche locale *in situ*

Chloé OLLIVIER<sup>1</sup>, Victor TRILLAUD<sup>1</sup>, Philippe STEYER<sup>1</sup>, Sandrine COTTRINO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ Lyon, CNRS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, MATEIS, UMR5510, Villeurbanne 69621, France

Le frittage d'une poudre est un procédé thermique permettant la consolidation et la densification d'un massif. Ce procédé de mise en forme repose sur des mécanismes de transport de masse, densifiants ou non, activés par l'apport d'énergie [1] (chaleur, pression, courant, etc.). Dans une volonté d'améliorer l'efficacité énergétique du procédé, la réduction de la température de frittage constitue un enjeu majeur.

Plusieurs techniques de frittage avancées (pressage à chaud, haute pression, cold sintering process, spark plasma sintering, etc.) permettent d'atteindre des densités élevées tout en réduisant sensiblement les températures de traitement par rapport à ce qui est mis en œuvre dans des procédés plus conventionnels [2, 3]. La compréhension des mécanismes diffusionnels mis en jeu à l'échelle des cristallites, ainsi que l'influence du type de frittage (conventionnel, HP, CSP), des conditions opératoires (température, pression, atmosphère) et des caractéristiques des matériaux (nature, structure, granulométrie, etc.) permet d'envisager une optimisation de ces procédés. Ce sujet a déjà été largement étudié à l'aide d'approches *ex situ* ou *post mortem*, principalement à l'échelle macroscopique des matériaux. Or, le frittage est gouverné par des mécanismes transitoires, aux cinétiques parfois rapides, se produisant à l'échelle même des cristallites. Dans ce contexte, une approche *in situ* à l'échelle micro voir nanométrique est pertinente [4]. A l'aide d'une platine de déformation chauffante *in situ* en MEB (Microscope Electronique à Balayage en mode environnemental), il est possible de suivre à l'échelle des cristallites, la mise en place des premiers mécanismes du frittage, dans un premier temps à basse température et pression, puis à des températures et pressions plus élevées afin de se rapprocher des conditions réelles de frittage. Cette étude « en direct » permettra le suivi de la formation des ponts entre particules et la fermeture progressive des porosités. Basée sur des matériaux modèles tels que le ZnO ou le TiO<sub>2</sub>, la combinaison des approches *ex situ* et *in situ* permettra d'approfondir la compréhension des différents mécanismes du frittage dans une optique d'optimisation.

### Références

- [1] Jiang, Runjian, Elisa Torresani, et Eugene A. Olevsky. « A Review of Microstructure Evolution and Performance Improvements in Emerging Sintering Processes under Controlled Energy Input ». *Journal of Materials Research and Technology* 39 (novembre 2025): 368-91. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.09.129>
- [2] Le Godec, Yann, et Sylvie Le Floch. « Recent Developments of High-Pressure Spark Plasma Sintering: An Overview of Current Applications, Challenges and Future Directions ». *Materials* 16, n° 3 (2023): 997. <https://doi.org/10.3390/ma16030997>
- [3] Cottrino, Sandrine, Thomas Gaudisson, Thierry Douillard, et al. « Effect of High Pressure on Microstructure and Mechanical and Optical Properties of Nano-Structured MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Fabricated by High Pressure Spark Plasma Sintering ». *Journal of the European Ceramic Society* 45, n° 15 (2025): 117579. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117579>
- [4] Pontoreau, M., M. Coffigniez, V. Trillaud, et al. « In Situ Synchrotron Study of Sintering of Gas-Atomized Ti-6Al-4 V Powders Using Concomitant Micro-Tomography and X-Ray Diffraction: Effect of Particle Size and Interstitials on Densification and Phase Transformation Kinetics ». *Acta Materialia*, Volume 246, 1 March 2023, 118723

## Mécanismes microscopiques de corrosion d'un réfractaire AZS en contact avec le verre sodocalcique

Gabriel SALOMON<sup>1,2,3</sup>, Maureen YEMBELE<sup>1,2</sup>, Damien BOLORE<sup>1,2</sup>, Emmanuel DE BILBAO<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Saint-Gobain Research Provence, 550 Rue Alphonse Jauffret, 84300 Cavaillon, France

<sup>2</sup> Laboratoire commun CANOPEE, CNRS, Université de Lorraine, Saint-Gobain, France

<sup>3</sup> Université d'Orléans, CNRS, CEMHTI, UPR3079, 1D avenue de la recherche scientifique, 45071, ORLÉANS

Les matériaux électrofondus de type AZS ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ) développés par SEFPRO constituent la référence pour les zones en contact direct avec le verre fondu dans les fours verriers. Leur microstructure complexe, composée d'une matrice vitreuse et de phases cristallines de corindon et de zircone, garantit une résistance élevée aux environnements thermo-chimiques sévères. Cependant, la transition de l'industrie du verre vers des fours électriquement boostés ou entièrement électriques modifie profondément les conditions d'interaction à l'interface verre/réfractaire. L'augmentation des températures et les nouvelles conditions thermodynamiques influencent directement les mécanismes de corrosion, dont la compréhension demeure encore partielle. L'objectif de cette étude est d'identifier les mécanismes microscopiques gouvernant la corrosion d'un matériau AZS en contact avec un verre sodocalcique, dans un contexte représentatif des futurs fours électrifiés. En complément des essais dynamiques de type Merry-Go-Round (MGR), utilisés pour comparer la performance des réfractaires dans des conditions contrôlées, une analyse détaillée des couches d'interaction développées à l'interface verre/réfractaire est menée. L'approche repose sur des investigations post-mortem combinant microscopie électronique, cartographies chimiques à haute résolution, analyses de phases, ainsi que des analyses d'images assistées par Python pour la quantification automatisée des microstructures. Ces outils permettent d'étudier l'imprégnation réactive du verre dans la matrice, les phénomènes d'interdiffusion et la dissolution progressive des phases cristallines. Les résultats mettent en évidence (i) la formation de verres d'interface dont la composition varie en fonction de la microstructure locale du matériau, (ii) des gradients chimiques marqués induits par les flux d'alcalins issus du verre fondu, et (iii) des mécanismes couplés de corrosion-érosion, particulièrement sensibles aux environnements électrifiés de haute température. Ces observations constituent une base solide pour l'élaboration de lois de corrosion physiquement fondées et ouvrent des perspectives pour la conception de matériaux AZS plus durables, adaptés aux exigences des fours verriers de nouvelle génération.

## Techniques de fabrication innovantes pour les structures céramiques à gradient de porosité : conception, optimisation et applications

Ahmed Amine ZAABI <sup>1</sup>, Anne LERICHE <sup>1</sup>, Yannick Lorgouilloux <sup>1</sup>, Florian JEAN <sup>1</sup>, Enrique JUSTE <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Univ. Polytechnique Hauts-de-France, INSA Hauts-de-France, CERAMATHS - Laboratoire de Matériaux Céramiques et de Mathématiques, F-59313, Valenciennes, France

<sup>2</sup> Belgian Ceramic Research Centre (BCRC) Avenue gouverneur Emile Cornez 4, 7000, Mons, Belgique

Les structures céramiques architecturées à porosité contrôlée ont suscité un intérêt majeur dans divers secteurs d'application tels que les supports de catalyse, les implants biomédicaux, les brûleurs radiants et notamment les échangeurs thermiques évaporatifs qui ont besoin d'une maîtrise de la porosité. Ces géométries sont de plus en plus accessibles grâce aux avancées des technologies de fabrication additives qui permettent de cibler ces architectures inatteignables par les techniques conventionnelles de mise en forme des pièces céramiques [1].

Les propriétés thermomécaniques excellentes du Carbure de Silicium (SiC) telles que sa tenue à haute température (jusqu'à 1500°C), son faible coefficient de dilatation thermique, sa haute conductivité thermique (supérieure à 120 W/(m.K)), sa haute résistance mécanique et sa bonne ténacité en font un bon candidat pour ces applications en assurant l'intégrité structurale des pièces fines envisagées tout en maintenant une dispersion efficace de la chaleur [1][2][3].

Les Géométries adoptées sont du type « Triply Periodic Minimal Surfaces » (TPMS).

L'objectif de ces travaux est de produire des échangeurs évaporatifs en Carbure de Silicium (SiC) par le procédé de réplique. Des préformes polymériques en PA12 sont d'abord imprimées par frittage laser sélectif (SLS). Ces préformes subissent ensuite des cycles de « dipcoating » dans une suspension chargée en SiC développée et optimisée au laboratoire. Ensuite la préforme polymérique sera éliminée par un traitement thermique de déliantage et la réplique en céramique sera alors densifiée par un frittage.

Les formulations nécessitent une optimisation visant à maximiser le taux de charge en Carbure de Silicium dans les suspensions pour assurer la tenue des couches déposées lors de la suite des traitements thermiques tout en préservant un comportement rhéologique adaptée à l'étape de « dipcoating ». L'épaisseur et l'uniformité des couches déposées doit aussi être contrôlée

### Références

[1] Qu, P., Liang, G., Hamza, M., Mo, Y., Jiang, L., Luo, X., Liu, Z., Liu, C., Lou, Y., & Chen, Z. (2024). *3D printing of high-purity complex SiC structures based on stereolithography*. *Ceramics International*, **50**(13), 23763-23774. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.100>

[2] J. Thomas, M. Banda, W. Du, W. Yu, A. Chuang, D.M. France, D. Singh, Development of a silicon carbide ceramic based counter-flow heat exchanger by binder jetting and liquid silicon infiltration for concentrating solar power, *Ceram. Int.* **48** (16) (2022) 22975-2 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.269>

Pelanconi, M., Colombo, P., & Ortona, A. (2021). *Additive manufacturing of silicon carbide by selective laser sintering of PA12 powders and polymer infiltration and pyrolysis*. *Journal of the European Ceramic*, **41**(10), 5056-5065. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.014>

## Élaboration de monolithe poreux de sitinakite pour l'adsorption de Sr en colonne pour le traitement d'effluents

Oumaima ZRIOUIL<sup>1</sup>, Vanessa PROUST<sup>1</sup>, Xavier DESCHANELS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Chimie Séparative de Marcoule, BP17171, 30207, BAGNOLS SUR CEZE

La production croissante de déchets nucléaires et l'émergence de nouveaux enjeux de sûreté imposent des défis majeurs aux technologies de conditionnement. Au cours des dernières décennies, des efforts considérables ont été consacrés au développement de sorbants hautement sélectifs pour le piégeage des radionucléides en effluents liquides garantissant une stabilisation chimique et une performance de rétention robuste. Parmi les différents produits de fission, le césium (Cs) et le strontium (Sr) présentent un danger majeur en raison de leur radiotoxicité et de leur longue demi-vie. Il est essentiel de mettre au point des matériaux permettant de capturer et d'immobiliser sélectivement ces radionucléides sur le long terme [1]. Pour combler l'écart entre la sélectivité des poudres et leur application industrielle, la décontamination par adsorption en colonne à lit fixe est un procédé de choix [2]. Il permet le traitement continu de grands volumes d'effluents. Cependant, ce mode de fonctionnement exige des matériaux présentant une excellente stabilité mécanique et un comportement hydrodynamique optimal. La sitinakite ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), un silicotitanate cristallin, présente une forte sélectivité vis-à-vis du Cs et du Sr, démontrée lors d'essais en mode statique (batch) [3]. Néanmoins, son utilisation sous forme de poudre en milieu radioactif accroît les risques de dispersion et génère des pertes de charge importantes en colonne, limitant son exploitation industrielle directe. L'objectif de ce travail est de mettre en forme la sitinakite sous forme de structures monolithiques poreuses adaptées à un flux continu pour l'adsorption du Sr. Cette mise en forme vise à garantir : une stabilité mécanique suffisante, une porosité interconnectée favorisant le transfert de matière et un comportement hydrodynamique compatible avec une utilisation en colonne. Plusieurs stratégies de mise en forme sont envisagées, notamment le pressage uniaxial, le frittage hydrothermal à basse température [4] et le procédé de *freeze isostatic pressure* (FIP).

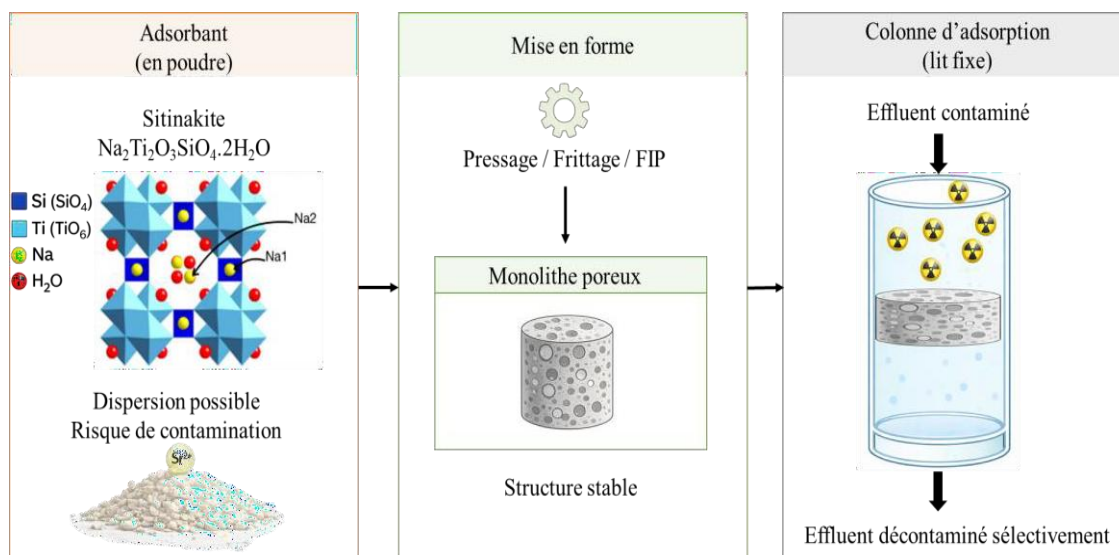


Figure 1. Mise en forme d'un adsorbant poudreux en monolithe poreux pour une application en colonne

### Références

- [1] R. O., A. R., H. A. I. & Yung-Tse, H. Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review. ResearchGate 3, {551-565} (2011).
- [2] Patel, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. Applied Water Science (2019).
- [3] Tratnjek T. Développement de silicotitanates à porosité hiérarchisée pour la capture du strontium [thèse de doctorat]. Montpellier: Université de Montpellier; 2022.
- [4] Prakasam, M. et al. Fabrication and Multiscale Structural Properties of Interconnected Porous Biomaterial for Tissue Engineering by Freeze Isostatic Pressure (FIP). J. Funct. Biomater. 9, 51 (2018).

**RESUMES**

**POSTERS**

**HORS CONCOURS**

## Microstructures, dureté et oxydation HT de cermets MCrC (M=Fe, Ni, Co)

Patrice BERTHOD<sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITE DE LORRAINE, Institut Jean Lamour, 2 allée André Guinier, 54000, NANCY

Par fonderie classique il est possible d'obtenir de façon simple des matériaux très durs mais présentant des propriétés de ductilité et de ténacité restant acceptables. Des compositions chimiques sélectionnées dans les systèmes ternaires Fe-Cr-C, Ni-Cr-C et Co-Cr-C permettent en effet l'obtention de microstructures biphasées (ou d'ordre supérieur) associant une forte fraction de carbures grâce à une teneur élevée en carbone et une fraction significative de phase métallique formant une sorte de liant. Les matériaux obtenus, pouvant être considérés comme étant à mi-chemin entre les superalliages renforcés par carbures (0,1 à 1 pds.%C) [1] et des céramiques base carbure, représentent un compromis entre résistance à l'usure par frottement et ductilité minimum non nulle. De plus, si l'élément associé au carbone dans la composition de la(les) phase(s) carbure est le chrome, s'ajoute à ces propriétés une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à chaud [2].

Dans ce travail, après une étape préliminaire de calculs d'équilibres thermodynamiques (ThermoCalc), trois séries de matériaux à teneur croissante en carbone (de 2,5 à 5 pds.%C) pour une base M=30pds.%Cr avec M étant soit Fe, soit Ni soit Co ont été élaborés à partir d'éléments purs par fusion inductive à haute fréquence sous atmosphère inerte. Après (laborieuse) découpe mécanique par micro-tronçonneuse, ils ont fait l'objet de caractérisation microstructurale et chimique (MEB, EDS) et d'essais d'exposition de 50 heures à 1000, 1100 et 1200 °C à l'air du laboratoire.

Les fractions maximales de carbure de chrome ( $Cr_7C_3$  et/ou  $Cr_3C_2$ ) qui ont pu être obtenues sont de 60 surf.% en base Fe (obtenue pour 5 pds.%C), 40 surf.% en base Ni (obtenue pour 3,5 pds.%C) et 50 surf.% en base Co (obtenue pour 4,5 pds.%C). Dans les cas base Ni et base Co, la précipitation de graphite au-delà de 3,5 et 4,5 pds.%C respectivement a stoppé l'augmentation de la fraction de carbure avec la teneur en carbone. 60 surf.% en base Fe (obtenue pour 5 pds.%C). Les duretés Vickers maximales mesurées sous 30kg sont de 350 en base Ni, 650 en base Co et 750 en base Fe. Côté comportement en oxydation à haute température, ces matériaux céramo-métalliques ont dans l'ensemble correctement résisté grâce à la formation externe d'une couche d'oxydes protectrice riche en chrome. Une exception cependant : les base cobalt les plus chargés en carbone (4 à 5 pds.%C) qui ont connu une oxydation catastrophique à 1200 °C (et même 1100 °C pour ceux à 4,5 et 5 pds.%C).

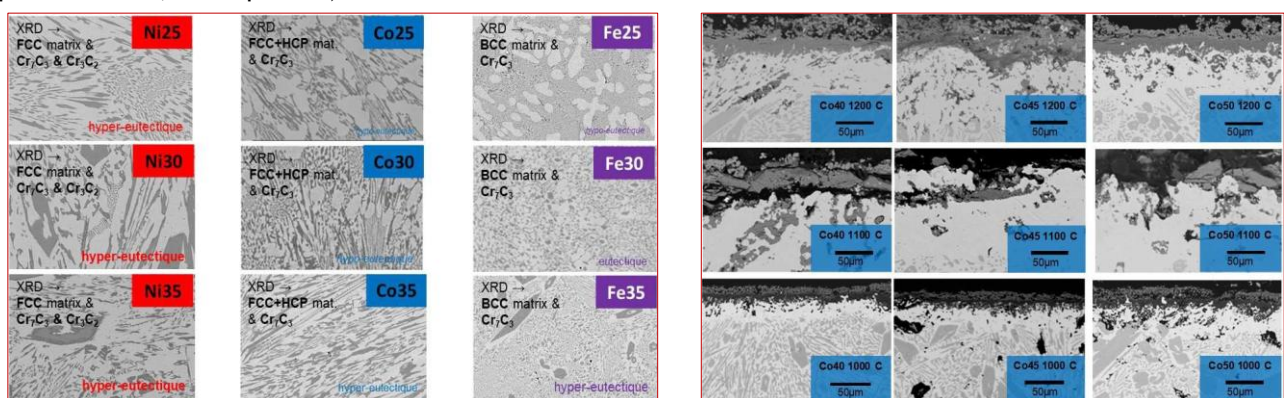


Figure 1 : Microstructures de quelques matériaux M30pds.%Cr-xC (2,5<x<3,5pds.%) à gauche, états de surface de quelques matériaux Co30pds.%Cr-yC (4,0<y<5,0pds.%) exposés dans un air chaud (1000<T<1200°C) à droite.

### Références

- [1] C. T. Sims and W. C. Hagel, The superalloys. John Wiley & Sons, 1972.  
 [2] P. Kofstad, High temperature corrosion. Elsevier Applied Science, 1988.

## TaC comme phase céramique dispersée dans des quasi-cermets base cobalt-chrome ou base cobalt-aluminium de fonderie

Patrice BERTHOD <sup>1</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITE DE LORRAINE, Institut Jean Lamour, 2 allée André Guinier, 54000, NANCY

Les monocarbures de tantale sont connus depuis longtemps pour, entre autres, participer au renfort contre le fluage certains superalliages travaillant à chaud sous contrainte [1]. Ils font partie des carbures MC les plus stables à haute température (HT), en termes de morphologie et de fraction volumique, dans les superalliages base cobalt de fonderie chromino-formeurs [2]. Dans ces derniers, pour des teneurs massiques en carbone allant jusqu'à 0,6 pds.% (exemple du Mar-M509), ils peuvent constituer un réseau interdendritique presque continu parfois associés à des carbures de chrome (cas du Mar-M509). TaC peut aussi devenir l'unique phase carbure présente dans ces superalliages si l'égalité atomique des teneurs en Ta et en C est respectée, auquel cas un réseau interdendritique de TaC eutectiques peut devenir quasi continu si la teneur en carbone excède 0,4-0,5 pds.%C. Une nouvelle augmentation des teneurs massiques en Ta et C peut conduire le superalliage à devenir un quasi-cermet avec un squelette interdendritique TaC très dense. D'un autre côté les rares superalliages de cobalt dont la résistance à l'oxydation HT repose sur l'aluminium auxquels on additionnerait Ta et C en quantités molaires égales et d'un montant significatif peuvent aussi à la solidification développer une quantité de TaC important.

Un alliage base cobalt à 30 pds.% Cr, 1 pds.% C et 15 pds.% Ta a ainsi fait l'objet de calculs thermodynamiques avec Thermo-Calc, puis élaboré par fonderie inductive à haute fréquence sous atmosphère contrôlée. En parallèle, trois alliages base cobalt, contenant 0,4 pds.%C et 6 pds.%Ta avec 5, 10 et 15 pds.% Al ont été obtenus par la même voie. Découpe (difficile), enrobage et polissage jusqu'à l'état miroir ont été pratiqués pour ces quatre alliages, ainsi qu'une caractérisation métallographique de leurs microstructures et de leurs phases constitutives au moyen de la microscopie électronique à balayage et à la spectrométrie de dispersion d'énergie.

Des essais de dureté et d'exposition à l'air à haute température (jusqu'à 1200 °C) ont été faits. L'alliage Co-30Cr-1C-15Ta s'avère être très chargé en TaC eutectiques et il contient aussi quelques TaC pro-eutectiques formés en tout début de solidification. Il en est de même pour l'alliage Co-5Al-0,4C-6Ta. Cela conduit à de hautes valeurs de dureté. Si l'alliage avec chrome résiste correctement à l'oxydation à 1200 °C l'alliage avec 5 pds.% Al s'oxyde de façon catastrophique. L'augmentation à 10 pds.%, et au-delà, de la teneur en Al rend l'alliage résistant à l'oxydation mais provoque un changement de matrice avec une partie maintenant faite d'aluminium de cobalt, et surtout un bouleversement des séquences de solidification menant à beaucoup de TaC pro-eutectiques migrant vers la périphérie du lingot et laissant ainsi peu de TaC au cœur du lingot.

Ainsi seuls Co-30Cr-1C-15Ta et Co-5Al-0,4C-6Ta peuvent être considérés comme quasi-cermets.

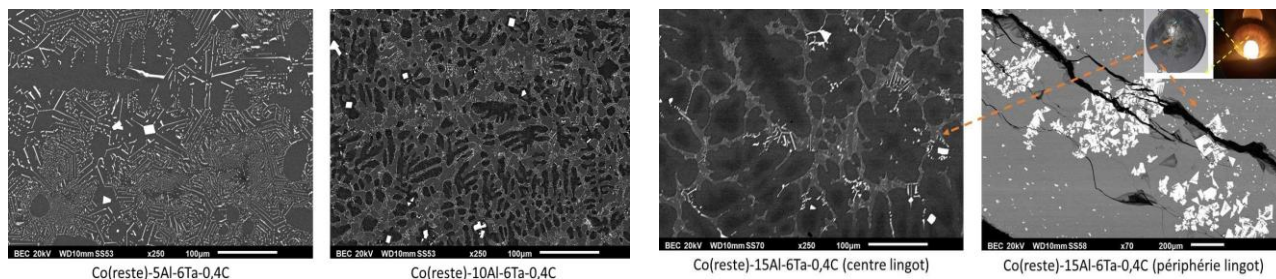


Figure 1 : Microstructures de quelques matériaux base cobalt, contenant 0,4 pds.% C et 6 pds.% Ta pour la formation de carbures TaC, et entre 5 et 15 pds.% Al pour la résistance à l'oxydation à haute température.

### Références

- [1] E. F. Bradley, Superalloys: a technical guide. ASM International, 1988.
- [2] D. J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, 2008.

## Innovative synthesis approach combines with tape casting to produce oxyapatite electrolyte for solid oxide cells application

Cédric BOURGÈS<sup>1</sup>, Emilie BESCHADES<sup>1</sup>, Pierre-Marie GEFFROY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Limoges, IRCER, CNRS, UMR 7315, 12 Rue Atlantis, F-87000 Limoges, France

Since decades, the texturing of polycrystalline ceramics has allowed the possibility to strength selectively some physicochemical, mechanical, transport, and/or magnetic properties by reducing the non-constructive influence of a random grain orientation. Lanthanum silicate oxyapatites (LSO) polycrystals have drawn a great attention as a potential substitute material for zirconia-based electrolytes in SOFC fuel cells, due to their exceptional ionic transport properties at relatively low operating temperature. These materials with general formula expressed as  $\text{La}_{9.33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$  are known to exhibit anisotropic behavior, with higher conductivity and lower activation energy along specific crystallographic directions. The *c*-axis direction provides preferential pathways for ion migration, allowing the oxygen ions ( $\text{O}^{2-}$ ) to move with superior mobility, maximizing the material's overall ionic conductivity and stability under SOFC operating conditions. In addition, *c*-axis oriented structures typically feature aligned grains with minimal grain boundary effects, which also contributes to more efficient ion migration and reduced resistance, in particularly at low temperature or below 500° C.

To achieve this objective, a first approach using the reactive diffusion technique between layers of  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{SiO}_2$  compounds has been pushed forward to obtain a highly oriented LSO layer. The impact of, both, the multilayers configuration and an additional annealing step on the chemical composition, microstructure, and electrochemical properties of LSO materials was systematically investigated. Through a high control of the initial reactive phases and the reactive diffusion processing steps, the resulting materials exhibit significantly higher ionic conductivity compared to the literature, and the conventional zirconia electrolytes (one order of magnitude), thereby offering a real breakthrough for improving SOFC performances as well as it evidences the importance to texture the LSO electrolyte.<sup>1</sup>

As a second perspective, alternative synthesis approaches have been engaged in order to produce various anisotropic morphology of LSO feedstock susceptible to be oriented by innovative processes. To achieved this, molten-salt synthesis (MSS) has been employed.<sup>2</sup> MSS offers several advantages: it is simple to implement, enables rapid product formation, supports scalable production, yields powders with high specific surface areas (nanostructured and/or porous), ensures excellent reproducibility, and is environmentally friendly. The resulting powder morphologies are highly dependent on both the type of salt employed and the duration of thermal treatment. This approach allows for the production of powders ranging in size from tens of nanometers to millimeters, and enables the formation of complex structures such as anisotropic (platelet/rod-shaped) or porous (core-shell type) morphologies. The influence of the methods and synthesis parameters in the purity, morphology and granular distribution will be presented as well as a shaping of a ceramic's tapes by tape casting<sup>3</sup> as preliminary step to move toward a realistic fabrication of a full fuel cell.

### Références

[1] Lizeth Arbelaez *et al.*, *Ceramics International* 49 (2023) 31428-31438

[2] Santosh K. Gupta *et al.*, *Progress in Materials Science* 117 (2021) 100734

[3] Marine Benoist *et al.*, *Journal of the European Ceramic Society* 46 (2026) 117896

## Broyage par attrition de coquilles d'huitre en vue d'une impression 3D

David HOUIVET<sup>1</sup>, Clémence MIMOSO<sup>2</sup>, Sophie GUILLEMET-FRITSCH<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université de Caen Normandie, LUSAC EA 4253, Cherbourg-en-Cotentin, France

<sup>2</sup> Toulouse INP, CIRIMAT UMR 5085, Toulouse, France

La France produit 150 000 tonnes d'huitres par an, ce qui génère plus de 100 000 tonnes de déchets coquillers et seulement 5% sont valorisés comme amendement agricole, fabrication de chaux, matériaux de construction (bétons bas carbone), filtration de l'eau ou encore comme complément alimentaire animal. Le projet ANR NACRE-3D vise le développement de récifs coralliens artificiels biomimétiques en exploitant la fabrication additive 3D à base de matériaux durables, en partie recyclés et de composition chimique proche de celle du corail. Plus précisément, NACRE-3D explore le potentiel d'une technologie d'impression 3D, le Binder Jetting et la valorisation des coquilles d'huitres broyées. L'utilisation de cette technologie d'impression nécessite une poudre ayant une excellente coulabilité. Il est alors nécessaire d'adapter la poudre au procédé utilisé. Dans cette étude nous partons d'une poudre d'huitre industrielle, OVIVE. Cette poudre a été rebroyée par attrition en flux continu utilisant un broyeur semi-industriel de type Dyno-mill. La poudre initialement de diamètre moyen 35  $\mu\text{m}$  a pu être réduite en lots de diamètre 3 et 0,3  $\mu\text{m}$  mesurés en granulométrie LASER, la surface spécifique BET passant de 2 à 14  $\text{m}^2/\text{g}$ . La poudre a également été observée au MEB et des mesures de coulabilité réalisées. Des essais d'impression seront bientôt en cours ainsi que de la granulation.

## Elaboration de nitrure de silicium poreux par différents moyens de mise en forme

Romain LEPROVOST<sup>1</sup>, Samuel BENILSI<sup>1</sup>, Antoine CERVANTES<sup>1</sup>,  
Rodolphe MACAIGNE<sup>1</sup> et Lucile LALLEMANT<sup>1</sup>

SOLCERA<sup>1</sup>, ZI 1 Rue de l'Industrie, EVREUX

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques, les céramiques sont particulièrement utilisées dans des environnements exigeants. Le nitrure de silicium se distingue pour ces performances thermomécaniques remarquables, ce qui en fait un matériau de choix pour diverses applications : composants moteurs (automobile), barrières thermiques (spatial), joints d'étanchéité (nucléaire), ou encore outils d'usinage. Aux vues de sa bonne résistance aux chocs thermiques et à la pluvioérosion, le nitrure de silicium est également étudié pour des applications de radômes. Cependant ses propriétés diélectriques ne sont pas compatibles avec une transparence dans les fréquences d'intérêts. L'une des options possibles pour réduire la constante diélectrique et améliorer la transparence RF du nitrure de silicium est l'incorporation contrôlée de porosité. Il est important de rappeler que la porosité impacte également les propriétés mécaniques, il est donc nécessaire de trouver un compromis en déterminant un taux de porosité adéquate. L'objectif de cette étude porte sur le développement de nitrure de silicium poreux par différentes techniques de mise en forme (pressage et coulage) et l'incorporation de différents porogènes. Les porogènes étudiés de différentes granulométries et morphologie ont été ajoutés en différents taux. La figure 1 présente les morphologies MEB de quelques porogènes sélectionnés pour cette étude. L'impact de ces ajouts a notamment été mesuré sur les propriétés rhéologiques des suspensions pour le coulage. Une attention particulière a été portée sur l'homogénéité de la dispersion de ces porogènes au sein des pièces crues produites par les différentes techniques de mise en forme. La figure 2 présente par exemple une des fractographies observées au sein d'un pastille coulée crue à 10%v. d'amidon de pomme de terre (ADP).

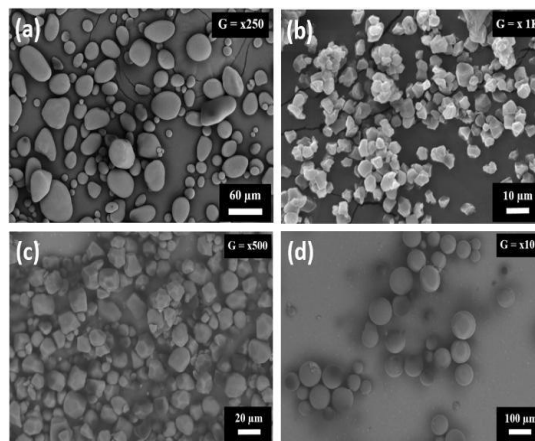


Figure 1. Morphologies MEB (a) d'amidon de pomme de terre (b) d'amidon de riz (c) d'amidon de maïs (d) de PMMA

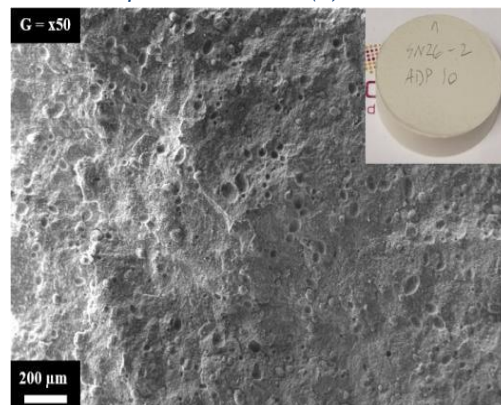


Figure 2. Fractographie d'une pastille crue de nitrure de silicium coulée à 30 bars pendant 15 min 10%v. d'ADP

## Utilisation des matériaux céramiques issus de procédés de fabrication additive dans des instruments d'observation de la terre : Bilan des essais de caractérisation et des développements

ERIC LOURADOUR<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CNES : Centre National d'Etudes Spatiales : 18 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse

<sup>2</sup> Thales Alenia Space France, Direction Observation Science Exploration : 5 Allée des Gabians 06150 Cannes

<sup>3</sup> 3DCERAM SINTO, 4, rue du Parc Maison Rouge - ZA Maison Rouge - 87270 BONNAC LA COTE

Thales Alenia Space utilise des céramiques, notamment le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), en raison de leurs propriétés de **stabilité dimensionnelle**, **haute conductivité thermique**, **insensibilité à l'humidité** et **excellentes caractéristiques mécaniques**.

Ces matériaux offrent une **hyper-stabilité** essentielle pour les instruments optiques embarqués : les performances réglées et testées au sol sont alors **directement transposables en vol**, avec très peu d'effets liés à la gravité, au vide ou aux variations de température. Ils permettent ainsi d'améliorer la précision optique et de simplifier les phases de validation.

La fabrication additive métallique (aluminium, titane) est déjà qualifiée et largement utilisée dans le spatial car elle permet des **réductions de temps de production**, une **diminution du nombre de composants**, moins d'usinage, et des **gains de masse** grâce à l'optimisation topologique.

Pour les céramiques, la fabrication additive promet des **gains similaires** : réduction du temps de fabrication, économie de matière et possibilité de **géométries innovantes** difficilement réalisables autrement. Dans ce cadre, le procédé retenu est la **stéréolithographie de pâte/crème**, permettant de produire des pièces céramiques à l'état cru avant frittage.

Ce poster présente les premiers résultats obtenus sur le nitrure de silicium pour sa qualification comme matériau de référence dans les applications spatiales.

## **Determination of Operating Conditions for the Fabrication of Novel Ceramic Assemblies by Spark Plasma Sintering**

Romane Troncin<sup>1,2</sup>, Arnaud Bolsonella<sup>1</sup>, Mostapha Ariane<sup>1, 2</sup>, Foad Naimi<sup>1</sup>,  
Frédéric Bernard<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SINTERMAT SAS, 9 rue l'Oze, 21150 Venarey Les Laumes, France

<sup>2</sup> ICB, UMR 6303 CNRS/Université de Bourgogne Franche-Comté - 9 Avenue Alain Savary - BP 47 870,  
21078 DIJON Cedex

Spark Plasma Sintering (SPS) technology is well known for enabling the fabrication of enhanced, high-performance materials through fine control of the microstructure. Nevertheless, the manufacturing of bi-ceramic compounds by SPS remains a technological challenge that requires compartmentalization of the range of possibilities. Indeed, a similar or close chemical nature and compatible sintering behaviors are usually necessary in order to strengthen the intergranular cohesion at the interface.

In this study, we first evaluate the degree of geometric complexity (near-net shape) achievable by the process according to mechanical constraints (geometry control). Then, we adjust the sintering parameters to obtain a carbon-free ceramic (diffusion control). Finally, we explore and retrospectively compare three methodologies for ceramic assemblies by analyzing the quality of the final junction according to three criteria: linearity, interdiffusion, and mechanical resistance (process control).

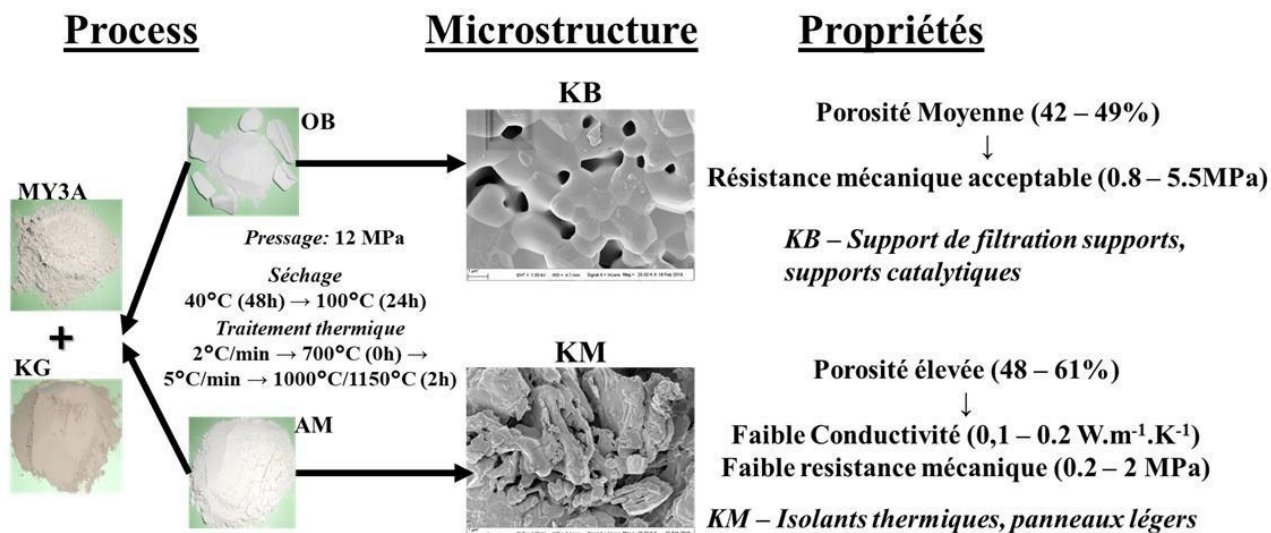
**Keywords:** SPS, ceramic assembly, near-net-shape, mechanical performance, diffusion

## Impact de l'amidon et de l'hydroxyapatite sur les propriétés des céramiques à base de métakaolin

**Mohamed MOUAFON<sup>1</sup>, Gisèle laure LECOMTE-NANA<sup>2</sup>, Dayirou NJOYA<sup>3</sup>, Yann LAUNAY<sup>2</sup>,  
Mickaël LACROIX<sup>2</sup>, André NJOYA<sup>4</sup>, Nicolas TESSIER-DOYEN<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> MPE, MINES SAINT-ETIENNE, LGF CNRS UMR 5307, 42023, SAINT-ETIENNE, France  
<sup>2</sup> IRCER, UNIVERSITE DE LIMOGES, CEC, UMR CNRS 7315, 12 Rue Atlantis 87068, Limoges, France  
<sup>3</sup> LCIA, FACULTE DES SCIENCES, Université de Yaoundé 1, B.P. 812 YAOUNDE, Cameroun  
<sup>4</sup> IBAF, UNIVERSITE DE DSCHANG, BP : 31 FOUMBAN, Cameroun

Le métakaolin a été obtenue par frittage d'une argile kaolinite à 700 °C pendant 4 heures. Il a servi de composant principal pour l'élaboration de nouvelles céramiques poreuses, avec ajout jusqu'à 15 % d'amidon de manioc et de cendre d'os bovin. Les céramiques ont été façonnées par pressage uniaxial, séchées successivement à 40 °C pendant 48 heures puis à 100 °C pendant 24 heures, avant d'être frittées durant 2 heures à 1000 °C et 1150 °C. L'influence du type d'additif et de la température de frittage sur la microstructure, la résistance en flexion, le comportement thermique et la porosité des céramiques a été étudiée afin de caractériser les matériaux élaborés.



Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) montrent qu'à 1000 °C, les échantillons présentent une faible cohésion intergranulaire et des cavités poreuses plus développées que ceux frittés à 1150 °C. La porosité ouverte varie de 48 % à 61 % pour les céramiques traitées à 1000 °C, et de 42 % à 57 % pour celles frittées à 1150 °C. Selon le type d'agent porogène, la résistance en flexion évolue entre 0,2 et 5,5 MPa. La surface spécifique BET des échantillons se situe entre 0,72 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> et 8,32 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, diminuant avec l'augmentation de la température. Les taux de corrosion restent inférieurs à 6 % pour la plupart des échantillons, à l'exception du matériau KM15 fritté à 1000 °C, dont le taux atteint 10,3 %. Les conductivités thermiques varient entre 0,12 et 0,24 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> pour les céramiques obtenues à 1000 °C, et entre 0,15 et 0,32 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> pour celles frittées à 1150 °C.

## Caractérisation de poudres de couvertes colorées et étude d'un travail céramique à distance d'œuvres cosignées Théodore Deck et Sophie Schaeppi (XIX<sup>e</sup> siècle)

Julien PARMENTIER<sup>1,3</sup>, Laure MICHELIN<sup>1,3</sup>, Ludovic JOSIEN<sup>1,3</sup>, Eric SERGENT<sup>2,3</sup>, Pascal RIGOLLIER<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR 7361, Université de Haute-Alsace  
15 rue Jean Starcky - BP 2488, 68057 Mulhouse

<sup>2</sup> CRESAT-UR3436 Faculté des Sciences Economiques, Sociales et Juridiques,  
Université de Haute-Alsace, Mulhouse

<sup>3</sup> Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg

<sup>4</sup> Association Théodore Deck, 1 rue du 4 Février, 68500 Guebwiller

Céramiste majeur du XIX<sup>e</sup> siècle d'origine alsacienne, ancien directeur de la Manufacture de Sèvres, Théodore Deck (1823-1891) s'illustre par ses faïences à couvertes colorées d'une grande maîtrise technique, récompensées lors des expositions universelles et inscrites dans le mouvement de l'art industriel, à la croisée de l'art, de l'industrie et de l'expérimentation matérielle. Son œuvre, largement signée de son nom, repose cependant sur une production collective dans laquelle la collaboration avec la peintre Sophie Schaeppi occupe une place encore insuffisamment documentée. Leur relation suggère un mode de production artistique peu étudié, possiblement fondé sur un travail à distance entre Paris et la Suisse, et sur une circulation matérielle des pièces et des savoir-faire.

Des poudres colorées d'émail, utilisées par l'artiste suisse S. Schaeppi, et transmises à sa descendance, ont récemment été données à l'Association Théodore Deck. Ces poudres constituent une opportunité pour interroger concrètement la collaboration artistique entre T. Deck et S. Schaeppi. Elles correspondent à des matériaux commerciaux disponibles sur le marché au XIX<sup>e</sup> siècle. À ce stade, aucune preuve directe ne permet d'affirmer leur utilisation effective par Sophie Schaeppi pour des œuvres co-signées avec T. Deck, mais elles ouvrent des hypothèses plausibles quant aux pratiques de décor et à l'organisation matérielle du travail entre les deux artistes.

L'étude conduite ici s'articule autour de la collaboration Deck-Schaeppi à travers une recherche historique sur ces poudres (origine, standardisation, fournisseurs) et leurs caractérisations physico-chimique par différentes techniques (DRX, MEB-EDX, Raman, complétées si nécessaire). Elle permet de préciser leur nature (pigments, couvertes colorées, mélanges pigment-fritte) et leur compatibilité avec les techniques de Deck. La comparaison de leurs caractéristiques avec celles observées sur des œuvres signées Schaeppi permettra d'apporter des éléments concrets en faveur de leur utilisation effective dans la production de Deck, et contribuera à documenter scientifiquement une collaboration artistique transnationale au XIX<sup>e</sup> siècle. L'analyse historique permettra quant à elle de retracer l'origine commerciale de ces poudres et d'offrir quelques éléments de compréhension de leur émergence sur le marché des fournitures artistiques.

### Références

Théodore Deck, *La Faïence*, Paris, Maison Quantin, 1887.

Françoise Bischoff, Bernard Jacqué, Cécile Modanese, Jean-Marie Schelcher, *Théodore Deck, magicien des couleurs*, Editions des Dernières Nouvelles d'Alsace, 2016.

Anne-Catherine Krüger, *Sophie Schaeppi 1852-1921. Eine Künstlerin zwischen Winterthur und Paris*, Zürich, Scheidegger & Spiess, 2023.

*Théodore Deck: the Peter Marino collection*, Londres/New-York, Phaidon Press, 2019.

## Composites à base de zircone cériée : influence de la microstructure, de la composition et du procédé de fabrication sur la plasticité induite par transformation de phase

Helen REVERON<sup>1</sup>, Jérôme CHEVALIER<sup>1</sup>, Erica ROITERO<sup>1</sup>, Norberto LABRADOR<sup>1,2</sup>,  
Thierry DOUILLARD<sup>1</sup>, Lucian ROIBAN<sup>1</sup>, Cyril LANGLOIS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, MATEIS, UMR5510, 69621 VILLEURBANNE-France

<sup>2</sup> Icam, site de Grand Paris Sud, 34 Points de vue, 77127 LIEUSAIN-France

Le projet ANR bilatéral « ImPatienCe » (ANR-25-CE08-1872-01 *Ductile Ceramics for Patient-Specific Implants*) mené entre BAM-Berlin et MATEIS-Insa Lyon a pour objectif général l'optimisation des céramiques composites « ductiles » à base de zircone cériée pour être utilisées dans le développement d'implants médicaux « sur mesure » (mâchoire, articulation mandibulaire, etc.) par la méthode de fabrication additive céramique par stéréolithographie (SLA).

L'élaboration des composites triphasiques de zircone cériée ( $ZrO_2$ -11 mol.%  $CeO_2$  ; 84 vol.%), d'alumine ( $Al_2O_3$  ; 8 vol.%) et d'aluminate de strontium ( $SrAl_2O_9$  ; 8 vol.%) par pressage isostatique à froid suivi d'un frittage naturel (1450°C-1h, sous air) permet d'obtenir une forte « transformabilité » sous contrainte (de la phase quadratique « q » vers la phase monoclinique « m » de la zircone) qui est à l'origine d'un phénomène de plasticité (TRIP/*Transformation Induced Plasticity*). Ces composites Ce-TZP « ductiles » présentent donc une ténacité élevée (défaut critique de l'ordre de la centaine de micromètres) comparée aux céramiques « fragiles » de zircone yttrée ( $ZrO_2$ -3 mol. %  $Y_2O_3$  ; défaut critique de seulement quelques micromètres) utilisées conventionnellement dans le domaine biomédical [1]. Néanmoins, les caractéristiques et l'étendue de la transformation « q-m » dépendent fortement de l'état de contrainte et, par conséquent, la déformation plastique et la résistance mécanique de ces céramiques composites varient selon l'essai mécanique utilisé. En général, la ductilité oscille entre 0,5 et 1,0 % mais la contrainte à la rupture peut être multipliée par 2 en flexion biaxiale (quand le champ des contraintes est très inhomogène) par rapport aux résultats obtenus lors des essais de flexion uniaxiale (3 ou 4 points) [2] ou de traction [3].

Des composites triphasiques Ce-TZP de la même composition ont été élaborés par SLA ce qui a révélé un changement de microstructure/ductilité dans les céramiques finales. Cependant, ces modifications et/ou les défauts d'impression de taille micronique produits par la technologie SLA n'ont pas eu d'impact significatif sur leur résistance mécanique. En fait, dans les composites Ce-TZP triphasés produits par SLA, les aluminates de strontium constituent de plus gros amas entourés de grains de zircone dépourvus des particules d'alumine. Ces changements microstructuraux semblent renforcer l'effet TRIP en flexion 4 points en raison du nombre accru de bandes de transformation « q-m » qui commencent à se développer préférentiellement autour des grains d'aluminate de strontium [4].

Dans ce contexte, le projet « ImPatienCe » vise à mieux comprendre les mécanismes régissant l'évolution des microstructures dans les composites Ce-TZP traités par SLA lors des post-traitements thermiques de déliantage et de frittage ainsi que leur implication sur la plasticité induite par transformation de phase (TRIP) et l'effet de mémoire de forme qui en résulte. L'approche expérimentale multi-échelle permettant d'étudier les phénomènes survenant -à l'échelle du dispositif médical (*macro*), -dans les régions de la céramique où les bandes de transformation « q-m » se développent (*méso*) et -au niveau des grains (*micro-nano*) sera présentée ici, ainsi que les questions scientifiques associées.

### Références

- [1] Chevalier, *et al.* Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior, *J. Am. Cer. Soc.* 103(3) 1482-1513 (2020).
- [2] I. Touaiher, *et al.* Fracture behavior of Ce-TZP/Alumina/Aluminate composites with different amounts of transformation toughening. Influence of the testing methods, *J. Eur. Cer. Soc.* 38(4) 1778-1789 (2018).
- [3] H. Reveron, *et al.* Transformation-induced plasticity in zirconia during tensile loading: A combined microscopy and synchrotron X-ray refraction study. *Mater Lett.* 366, 136445 (2024).
- [4] S. Fournier, *et al.* Ceria-stabilized zirconia-based composites printed by stereolithography: impact of the processing method on the ductile behavior and its transformation features. *J. Eur. Cer. Soc.* 43(7) 2894-2906 (2023).

## Un modèle cristallographique des distorsions de surface dans la zircone yttrée après traitements mécaniques de surface : interprétation de la distorsion en épaulement des pics de DRX de la phase quadratique

Erica ROITERO<sup>1</sup>, Cyril LANGLOIS<sup>1</sup>, Laurent GREMILLARD<sup>1</sup>, Jérôme CHEVALIER<sup>1</sup>, Paul SABY<sup>2</sup>,  
Guillaume KERMOUCHE<sup>2</sup>, Nicola DÖBELIN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INSA Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France

<sup>2</sup> Mines Saint-Etienne, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, F-42023, Saint-Etienne, France

<sup>3</sup> RMS Foundation, Robert Mathys-Strasse 1, 2544 Bettlach, Switzerland

La zircone polycristalline quadratique stabilisée avec 3 % molaire d'oxyde d'yttrium (3Y-TZP) est aujourd'hui l'un des matériaux céramiques les plus importants grâce à sa combinaison unique de propriétés : une résistance et une ténacité à température ambiante élevées, grâce au renforcement par transformation de phase quadratique-monoclinique, associées à une dureté et une résistance à l'usure élevées. Les traitements mécaniques de surface (rectification, polissage, sablage) sont connus pour modifier la composition des phases et les contraintes résiduelles en surface, et influent sur la résistance à la flexion et la résistance au vieillissement hydrothermal du matériau. Ces modifications sont souvent identifiées par diffraction des rayons X (DRX) comme une déformation en forme d'épaulement des pics quadratiques. La littérature scientifique ne fait pas encore consensus : certains auteurs y voient l'apparition d'une phase rhomboédrique [1], tandis que d'autres évoquent des distorsions du réseau cristallin et des contraintes résiduelles [2] dans la phase quadratique. L'analyse détaillée des pics déformés montre qu'ils peuvent être modélisés par une série de fonctions de pic, présentant différentes largeurs et positions. Cette hypothèse a été intégrée dans un modèle cristallographique en approximant le gradient de surface de microdéformation et de contrainte du réseau par des couches de sous-phases quadratiques distinctes, dites « distordues » (chaque pic de la série représentant un état de distorsion différent). Les améliorations apportées au modèle ont démontré sa capacité à décrire les distorsions de la phase quadratique après traitements de surface mécaniques et à modéliser les épaulements des pics avec une précision relativement élevée. Des analyses complémentaires par microscopie électronique à balayage (MEB) utilisant la technique e-CHORD et par usinage séquentiel de micro-piliers par faisceau d'ions focalisé (FIB) combinées à la corrélation d'images numériques, ont été réalisées afin de caractériser plus précisément les modifications microstructurales et le gradient de contrainte résiduelle.

### Références

[1] H.C. Kao *et al.*, Surface machining of fine-grain Y-TZP, *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2000.

[2] S. Deville *et al.*, Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia, *Biomaterials* 27, 2006.

## Matériaux cimentaires poreux élaborés par moussage et renforcement par fibres végétales

Yannick TCHEDELE LANGOLLO <sup>1,2</sup>, Japhet TAYPONDOU DARMAN <sup>3</sup>,  
Arlin Bruno TCHAMBA <sup>2</sup>, David HOUIVET <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université de Caen Normandie, LUSAC EA 4253, F-50130 Cherbourg-en-Cotentin, France

<sup>2</sup> MISSION DE PROMOTION DES MATERIAUX LOCAUX, Nkolbikock, BP 2396 Yaoundé, Cameroun

<sup>3</sup> ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES TRAVAUX PUBLICS, Messa, BP 510 Yaoundé, Cameroun

Les matériaux cimentaires à structure cellulaire obtenus par incorporation de mousse constituent une famille de composites légers dont l'intérêt repose sur la réduction de la masse volumique et les performances d'isolation associées à la présence d'un réseau poreux contrôlé. Malgré ces avantages, leur utilisation demeure limitée par une variabilité importante des propriétés mécaniques et de durabilité, principalement liée à la sensibilité du matériau aux conditions de formulation et de mise en œuvre. La stabilité de la mousse lors du mélange, la distribution et la connectivité des pores ainsi que les interactions entre la matrice cimentaire et les éléments de renforcement apparaissent comme des paramètres déterminants dans la construction des propriétés finales.

Dans ce contexte, cette étude vise à analyser l'influence des principaux paramètres de formulation sur les propriétés physico-mécaniques de bétons mousseux renforcés par des fibres végétales. Afin de mieux contrôler la structure poreuse, un dispositif de génération de mousse indépendant du système de malaxage du mortier a été utilisé. Cette approche permet de dissocier les paramètres liés à la production de la mousse de ceux associés au mélange cimentaire, identifiés comme déterminants pour la stabilité des bulles et la reproductibilité des composites [1,2].

Les formulations ont été réalisées à partir d'un ciment Portland CEM II et d'un sable 0/4 comme granulat fin. Deux agents moussants commerciaux (Drexel F.M 160 et SIKA BETO MOUSS) ont été utilisés. La teneur en agent moussant a été variée (0,6 % et 0,12 % dans l'eau), tandis que des volumes de mousse correspondant à 50 %, 75 % et 100 % du volume du mortier de base ont été incorporés. Ces paramètres influencent directement la densité, la distribution des pores, les résistances mécaniques et la conductivité thermique du matériau [2,3].

L'effet du renforcement par fibres végétales a été étudié en incorporant des fibres de noix de coco, bananier, chanvre, sisal, raphia et bambou, avec des longueurs de 10 mm et 20 mm. L'introduction de fibres naturelles vise à améliorer la ténacité, limiter la propagation des microfissures et améliorer la durabilité des composites, tout en conservant leurs propriétés d'isolation thermique. Des travaux récents ont montré que les fibres naturelles peuvent améliorer les propriétés mécaniques et la résistance aux sollicitations environnementales, sous réserve d'un dosage optimal afin d'éviter une augmentation excessive de la porosité [4,5].

Les essais mécaniques sont en cours à 7, 14 et 28 jours, parallèlement aux mesures de densité, porosité et absorption d'eau. Des essais complémentaires de conductivité thermique et de durabilité (cycles gel/dégel et attaque acide) sont également prévus. Les résultats présentés permettront de discuter l'influence combinée du volume de mousse, du type d'agent moussant et du renforcement fibreux sur les performances mécaniques, physiques et thermiques des composites cimentaires poreux.

### Références

[1] Amran et al., Materials, 2020.

[2] Gencel et al., Applied Sciences, 2022.

[3] Ardhira et al., Materials Today: Proceedings, 2023.

[4] Wang et al., Case Studies in Construction Materials, 2024.

[5] Uzun, Challenge Journal of Concrete Research Letters, 2024.

## INFORMATIONS

### Dégustation de 4 vins

deux appellations village + deux 1<sup>er</sup> cru

→ RDV Cité Internationale de la Gastronomie et du Vin, 12 parvis de l'UNESCO, Dijon

#### Accès en transports en commun :

- En bus (direct, 20 min) : L5 « Université » (face au Multiplex) → « Monge Cité de la gastronomie »
- En tram (1 changement, 25 min) : T1 dir. Foch Gare « université » → « Godrans Les Halles » puis T2 dir. Chenôve Centre → « Monge Cité de la gastronomie »



ou

### Visite guidée de la ville

Une visite au choix parmi trois thématiques (l'essentiel de Dijon ou Dijon au Moyen-Âge ou La Renaissance à Dijon)

→ RDV Place de la Libération, Dijon (face au Palais des Ducs et des États de Bourgogne)

#### Accès en transports en commun :

En tram (direct, 16 min) : T1 dir. Foch Gare « université » → « Godrans Les Halles » puis environ 8 min de marche jusqu'à la place de la Lib'



## SPONSORS

