

# Rapport sur le futur des céramiques

## SOMMAIRE

1.	Les alumines pour matériaux réfractaires dans la transformation des métaux .....	2
1.1.	Relations entre procédés d'élaboration et microstructure .....	2
1.2.	Relations entre microstructure et comportement thermo-mécanique .....	2
1.3.	Rhéologie et mise en forme .....	2
1.4.	Corrosion .....	3
1.5.	Conclusion .....	3
2.	Etude de la corrosion des céramiques non-oxydes .....	4
3.	Céramiques : déchets et environnement .....	5
3.1.	Déchets .....	5
3.2.	Santé et environnement .....	6
4.	Céramiques nucléaires .....	7
5.	Céramiques et production d'énergie .....	8
6.	Programme sur les matériaux, environnement et énergie pour le MENRT .....	9
6.1.	Dossier sur les verrous technologiques dans les céramiques pour la filtration. ....	9
6.2.	Dossier sur les céramiques dans le transport .....	9
7.	Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique .....	11
8.	Applications biomédicales des céramiques .....	12
8.1.	Les céramiques inertes pour applications mécaniques .....	12
8.2.	Utilisation des céramiques en prothèse dentaire .....	13

# 1. Les alumines pour matériaux réfractaires dans la transformation des métaux

Seule la situation des alumines, matières premières de grande diffusion pour la confection des matériaux réfractaires, est analysée. Il s'agit des alumines électrofondues ou corindons, des alumines tabulaires et des alumines précipitées issues du procédé Bayer.

D'un point de vue économique, nous estimons (données 99, Péchiney) ces différents marchés de la façon suivante. Pour les corindons, la consommation mondiale serait de l'ordre de 1500 kT (500 kT de corindon blanc et 1000 kT de corindon brun) dont environ 30 % serviraient le marché des réfractaires. Au niveau européen, ce marché ne représenterait que 107 kT réparties en corindons globulaires (2 %), corindons blancs (35 %), corindons bruns (62 %) et corindons zircon (1 %). Pour les alumines tabulaires, la consommation mondiale représenterait 300 kT dont 90 % allant aux réfractaires. Pour les alumines techniques ex Bayer, leur consommation dans les réfractaires serait de l'ordre de 75 kT en Europe, 52 kT aux Etats Unis et 28 kT pour l'ensemble Japon/Corée/Taiwan.

Dans la confection d'un matériau réfractaire alumineux, corindons et alumines tabulaires constituent la matrice du matériau alors que les alumines techniques sont des additifs destinés à en améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques. Il en découle une série d'études visant les caractéristiques physico-chimiques de ces matières premières qu'il nous paraîtrait opportun de développer et d'encourager. Peu d'études en effet les concernent directement au regard des efforts consentis pour développer les matériaux réfractaires eux-mêmes.

## 1.1. Relations entre procédés d'élaboration et microstructure

Il s'agit des procédés de fusion/solidification dans le cas des produits électrofondus ou de traitements thermiques dans le cas des alumines ex Bayer. Compte tenu des difficultés techniques posées par la physique des hautes températures, peu de laboratoires se sont intéressés jusqu'à présent à l'impact que pourrait avoir la maîtrise de la fusion et surtout de la solidification sur la forme, la taille et la distribution des pores et des cristaux du solide électrofondu. Quel rôle peuvent jouer les impuretés introduites au stade de la fusion à des températures supérieures à 2000°C sur ces caractéristiques ?

Pour ce qui est des alumines ex Bayer, les nombreuses études en ce domaine qui leur ont été consacrées constituent une base scientifique suffisante.

## 1.2. Relations entre microstructure et comportement thermo-mécanique

Connaissant taille, forme et distribution de pores, pourrait-on modéliser le comportement aux chocs thermiques du solide électrofondu ? On sait par exemple que les propriétés thermomécaniques singulières de l'alumine tabulaire résultent d'une microstructure très particulière (distribution de pores et taille des cristaux).

Comment relier propriétés thermomécaniques des constituants à l'état granulaire à celle du matériau réfractaire réalisé ? Les transpositions de microstructure, donc de propriétés, sont-elles envisageables à l'état du produit fini ?

## 1.3. Rhéologie et mise en forme

Constituant le lien entre matières premières et produits finis, les travaux s'adressent plus particulièrement aux alumines ex Bayer et autres poudres fines utilisées systématiquement dans une composition réfractaire. Les matériaux constitutifs étant choisis au départ pour répondre au cahier des charges, il faut se livrer à un important travail de formulation et de caractérisation.

Pour les alumines, l'enjeu réside dans les formulations à très basses teneurs en ciment (ULCC) et, mieux encore, sans ciment. Dans ce dernier cas, aptitude à former des liaisons à basse température, réactivité, distribution granulométrique sont autant de caractéristiques qu'il faut étudier en relation avec la matrice, ce qui complique ostensiblement le problème.

La mise au point de telles alumines requiert une connaissance approfondie des matériaux réfractaires et c'est dans cette optique qu'il faut développer les études.

#### **1.4. Corrosion**

Nous pouvons considérer qu'actuellement, compte tenu des progrès réalisés dans l'élaboration des matériaux réfractaires, la limitation de leur durée de vie tient essentiellement à leur tenue chimique qu'il est en revanche toujours difficile d'évaluer.

C'est, nous semble-t-il, le point essentiel du sujet tant l'écart est grand entre les études consacrées à leurs propriétés thermomécaniques et celles décrivant leurs comportements chimiques vis à vis des métaux en fusion et leur laitier.

Nous manquons cruellement de données thermodynamiques et chimiques (mouillabilité, angle de contact, tension superficielle, solubilité) systématiques et un gros effort devrait être consenti pour tabuler l'ensemble de ces données indispensables à une prédiction fiable de la durée de vie d'un réfractaire. Ce travail doit donc nécessairement être réalisé à partir des matières premières.

#### **1.5. Conclusion**

L'ensemble de ces travaux devrait contribuer à qualifier des matières premières, en général élaborées spécifiquement pour les applications réfractaires, et, de ce fait, permettre la réalisation de matériaux véritablement adaptés tant de par leur forme que par leur tenue chimique, mécanique et thermique aux contraintes imposées par la transformation des métaux. D'un point de vue scientifique et malgré l'aspect peu valorisant qu'ils véhiculent, les matériaux réfractaires représentent le sujet typiquement pluridisciplinaire capable de rassembler chimistes et physiciens du solide, céramistes et métallurgistes.

## 2. Etude de la corrosion des céramiques non-oxydes

Les céramiques non-oxydes présentent souvent une résistance à la corrosion aux hautes températures, par les alliages et laitiers liquides notamment, supérieure à celle des oxydes. En revanche, ces matériaux sont très sensibles à l'oxydation.

Les non-oxydes les plus couramment utilisés sont les produits de carbone, le carbure de silicium, le nitrure de silicium, les sialons, le nitrure d'aluminium, le nitrure de bore, le carbure de bore, le borure de titane, le disiliciure de molybdène. Ces composés sont utilisés soit à l'état monophasique, soit très souvent incorporés dans des matériaux polyphasiques.

La plupart des travaux scientifiques sur la corrosion de ces céramiques portent sur les mécanismes et la cinétique de leur oxydation. Dans ce domaine, bien des interrogations demeurent : la cinétique d'oxydation est-elle gouvernée par les réactions chimiques aux interfaces ou par la diffusion, et de quelle manière ? Les transferts de matière se font-ils à l'état solide, gazeux (ex. SiO) ou les deux à la fois ? Quelle influence exercent les impuretés sur la tenue à chaud en atmosphère oxydante ? Quels sont les mécanismes conduisant à la passivation ? Quel rôle joue la microstructure des non-oxydes et de leurs produits d'oxydation (phases mineures, structure des joints de grains, porosité, microfissures, etc. ...) dans les mécanismes d'oxydation ? Quelles relations peut-on établir entre conditions physiques et mécaniques (variations de température, cyclage thermique, propagation de fissures, fluage, etc. ...) et résistance à l'oxydation ? Dans quelle mesure les diagrammes de phases peuvent-ils être exploités, sachant qu'en général on se trouve hors équilibre ? Quelles sont les différences marquantes entre oxydation gazeuse et oxydation au contact de phases liquides (sels fondus par exemple) ?

Au-delà de la résistance à l'oxydation se pose également la question du comportement des non-oxydes au contact d'alliages métalliques fondus et de leurs laitiers : dissolution sélective, genèse de phases réactionnelles, etc. ... Là encore, il est important de connaître l'influence de la microstructure sur les propriétés globales d'une céramique : impuretés chimiques, phases secondaires, qualité des liaisons entre particules, défauts divers tels que pores, microfissures, etc.

Compte tenu de la complexité des phénomènes, il apparaît souhaitable de développer des recherches coordonnées entre laboratoires universitaires et industriels pour :

- Elaborer des matériaux de référence dans des conditions bien contrôlées ;
- Les caractériser de manière très fine avec des méthodes appropriées ;
- Les soumettre à des expériences de corrosion selon des protocoles bien définis et caractériser les produits de corrosion de manière précise ;
- Etablir les mécanismes réactionnels et leur cinétique et tenter de modéliser le phénomène d'oxydation de chacun des matériaux étudiés ;
- Proposer une méthode permettant de prédire le comportement d'un matériau dans divers contextes agressifs ;
- Connaître les relations pouvant exister entre propriétés mécaniques et physiques et la tenue à la corrosion (aux échelles macro, micro et éventuellement nano) ;
- Déterminer quels types de revêtement pourraient jouer un rôle protecteur.

Force est de reconnaître que les nombreuses publications existantes, portant sur des produits différents bien qu'appartenant à une même famille (par exemple SiC ou encore Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) maintenus dans des milieux variés apportent une multitude de résultats mais guère de conclusions de portée générale. Il nous semble donc tout à fait nécessaire que des travaux fondamentaux soient tout d'abord effectués, de manière rigoureuse, sur des céramiques « propres » fabriquées avec grands soins et soumises à des essais de corrosion parfaitement contrôlés afin de pouvoir ensuite aider à la compréhension du comportement de matériaux industriels dans des environnements agressifs.

## 3. Céramiques : déchets et environnement

### 3.1. Déchets

Les réfractaires sont concernés à plusieurs titres par la gestion des déchets : 1) ils sont eux-mêmes des déchets nécessitant d'être recyclés, 2) ils peuvent servir à recycler des déchets qui deviennent alors des éléments constitutifs du matériau comme des cendres de combustion et, 3) ils assurent le garnissage de procédés permettant de traiter les déchets tels que les ordures ménagères ou les déchets industriels (four de vitrification de REFIOM<sup>1</sup>, incinérateurs de produits industriels, etc...).

#### 3.1.1. Le devenir des réfractaires usagés

Jusqu'à présent, l'intérêt des industriels pour le recyclage des réfractaires usagés est surtout lié à des facteurs d'ordre législatif et à un degré moindre d'ordre économique. La nécessité de mieux maîtriser le cycle de vie des matériaux et l'augmentation à terme des coûts de mise en décharge ont pour effet de provoquer une prise de conscience des problèmes environnementaux. La valorisation potentielle des produits usagés se décline selon deux axes principaux :

- Recyclabilité : réemploi en matière première si le produit réfractaire n'est pas pollué durablement ;
- Enfouissement après stabilisation.

L'usure par la corrosion (après couplage éventuel d'une sollicitation thermomécanique) du produit céramique réfractaire confronte l'industriel à un choix : utilisation d'un produit à faible technicité avec un renouvellement important ou choix d'un produit haute performance, cher à l'investissement mais offrant une durée de vie plus longue. Afin de limiter la production de produits réfractaires usagés, une solution consiste à optimiser le compromis coût – performance ce qui nécessite une collaboration étroite entre industriels (retour d'expérience sur site, connaissance des sollicitations) et les laboratoires de recherche (connaissance des mécanismes mis en jeu).

#### 3.1.2. Valoriser les déchets dans les matériaux réfractaires

Des recherches existent pour recycler des réfractaires comme matière première de nouveaux matériaux réfractaires. Cette approche s'étend à d'autres sources de matières minérales que l'on cherche à valoriser comme les cendres de combustion. Cependant, l'inconstance de la composition des cendres rend le développement de matériaux réfractaires incorporant ces cendres très difficiles, les impuretés pouvant conduire à la formation d'eutectiques bas point de fusion. Des applications sont néanmoins envisageables dans les matériaux sous réserve d'obtenir des formulations inertes chimiquement (tests de lixiviation) et que les propriétés mécaniques des matériaux soient satisfaisantes sur le long terme. Un effort important doit être porté sur la formulation de matériaux réfractaires permettant le recyclage de cendres de combustion et limiter ainsi leur enfouissement.

#### 3.1.3. Les réfractaires nécessaires au traitement des déchets

Concernant les garnissages d'installations à vocation de traitement des déchets, les problèmes rencontrés sont génériques à de nombreuses autres installations industrielles : mise en œuvre, contrôle sur site, corrosion, conception des joints de dilatation ...

#### 3.1.4. Céramiques pour l'aval du cycle et le traitement des déchets nucléaires

Une application marginale des céramiques est l'emploi de matrices spécifiques (ex. zirconolite) pour la séparation poussée des actinides et transuraniens.

---

<sup>1</sup> REFIOM = Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères

## **3.2. Santé et environnement**

### **3.2.1. Santé**

Des problèmes existent au niveau de la santé, liés à l'inhalation de particules et aux phénomènes de biopersistance. Les matières particulièrement incriminées sont les fibres céramiques (isolant thermique haute température) et les réfractaires à base d'oxyde de chrome pour lesquels il convient de trouver des substituts offrant des propriétés d'emploi analogues sans les effets cancérogènes. Ces produits réfractaires sont encore néanmoins utilisés dans de nombreuses applications ; sidérurgie, unité d'incinération de résidus industriels, gazéificateurs, etc....

### **3.2.2. Environnement**

Les conséquences néfastes de la pollution atmosphérique sont de plus en plus préoccupantes. Des systèmes de traitement des effluents pollués sont devenus nécessaires tant au niveau industriel que résidentiel. Sachant que les citoyens passent aujourd'hui plus de 80 % de leur temps dans les bâtiments, le problème de la qualité de l'air à l'intérieur des locaux se pose avec une acuité grandissante. Les techniques actuellement en cours de développement intègrent des céramiques poreuses (catalyse thermique), la photocatalyse émergeant également. Le verrou technologique principal est l'élaboration de structures céramiques poreuses résistant à des température de l'ordre de 500°C.

De nombreux procédés industriels (cuisson de produits céramiques, centrales thermiques ...) génèrent des polluants dans l'atmosphère (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ...) qu'il convient de réduire. Concernant les procédés de réduction des oxydes d'azote, la technique la plus performante est la réduction catalytique sélective (RCS) par l'ammoniac, qui, outre son coût, utilise un réducteur dangereux pour l'environnement. A l'heure actuelle, il n'existe pas d'alternative industriellement acceptable et, en particulier, il n'existe pas de catalyseur simple de réduction des oxydes d'azote à température modérée, actif en présence d'oxygène ou d'eau et sélectif en azote. Chaque système a sa spécificité, et il n'est pas aujourd'hui envisageable d'appliquer les mêmes solutions au traitement des polluants d'un véhicule diesel que dans un procédé industriel de grande dimension.

## 4. Céramiques nucléaires

La production d'énergie par des réacteurs nucléaires nécessite l'utilisation de céramiques d'une part pour répondre aux contraintes de fonctionnement de ces chaudières et, d'autre part, pour permettre une maîtrise acceptable par tous de l'ensemble du procédé, c'est à dire dans de bonnes conditions de sûreté et de sécurité. Dans le traitement préliminaire de l'uranium, on utilise encore des barrières de diffusion en alumine à EURODIF. Peut-être que l'enrichissement par laser demandera demain des composants optiques en céramique. Dans le cœur des réacteurs, les propriétés réfractaires des céramiques garantissent la bonne tenue des composants même lorsque les températures deviennent très élevées. Pour les déchets restant radioactifs à long terme, l'inertie chimique des céramiques associée à la bonne tenue sous irradiation garantissent un bon confinement pour un stockage de longue durée ou permettent d'envisager l'élaboration de cibles pour leur destruction par réactions nucléaires. Enfin, dans un futur plus lointain, les matériaux de génération du combustible de fusion pourraient être des céramiques à base de lithium.

Les céramiques sont largement présentes aujourd'hui parmi les matériaux générant l'énergie nucléaire : les combustibles de toutes les centrales françaises d'EDF sont des oxydes. Le choix de l'oxyde résulte de son bon comportement sous irradiation et de sa température de fusion très élevée à plus de 2800°C. D'autres matériaux ont été envisagés comme des nitrures ou des cermets, en particulier pour améliorer la conductivité thermique, mais ceux-ci n'ont pas réussi à supplanter les oxydes soit à cause de difficultés pour le retraitement, soit à cause de propriétés particulières inacceptables.

On compte 57 Réacteurs à Eau Pressurisée (RDP) dans l'hexagone à l'aube de l'an 2000 et près de 400 dans le monde. Chacun d'entre eux contient entre 80 et 125 tonnes d'oxyde d'uranium dont 1/3 ou 1/4 est remplacé chaque année. La production française est assurée par FBFC, premier producteur mondial de combustibles nucléaires avec plus de 1200 tonnes par an. Le challenge majeur pour ce combustible est d'augmenter le taux de combustion et donc le temps de séjour en réacteur pour utiliser au mieux l'uranium fissile (isotope  $^{235}\text{U}$ ) sans perturber le fonctionnement de la chaudière nucléaire. Toutefois, ces réacteurs produisent également du plutonium qui est une excellente matière fissile : plus de 36 tonnes par an dont les 2/3 sont brûlés in situ. Environ 8,5 tonnes de plutonium restant sont extraites du combustible irradié et utilisées par COGEMA pour fabriquer le combustible MOX (Mixed Oxide)  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  à moins de 10 % de Pu. Aujourd'hui, ce combustible fait partie du cœur d'une bonne vingtaine de réacteurs EDF, à raison d'un tiers, soit environ 27 tonnes. Pour des raisons de stratégie, la capacité de production de la COGEMA est limitée à près de 200 tonnes par an. L'objectif pour le combustible MOX qui intéresse FRAMATOME et EDF est double : simplifier la composition du cœur de REP/MOX et augmenter le taux de combustion. C'est le projet du réacteur EPR à cœur 100 % MOX à une seule composition.

Parmi les combustibles nucléaires, il faut citer également l'oxyde mixte  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  à 20 % de plutonium fabriqué par la COGEMA pour le Réacteur à Neutrons rapides Phénix, les oxydes d'uranium fabriqués par Technicatome pour les réacteurs de la marine militaire et les siliciures d'uranium utilisés dans quelques réacteurs de faible puissance.

Un autre composant essentiel pour contrôler les réactions nucléaires est de plus en plus en céramique. Il s'agit du carbure de bore des barres de commande fabriqué par ESK (Allemagne) ou Eagle Picher (USA). Enfin, dans le cadre des études sur la sûreté en conditions accidentelles, on développe le concept de récepteur en zirconium du corium du cœur fondu.

Depuis 1991, on constate une grande effervescence autour de la gestion des déchets radioactifs. Une loi nous a donné rendez-vous en 2006 pour proposer des solutions ! On retrouve les céramiques soit comme enveloppe de confinement des déchets pour le stockage définitif, soit comme cibles pour transmuter les déchets à période longue. De nombreuses études sont en cours principalement au CEA et au CNRS dans le cadre de GDR (NOMADE) ou de collaborations internationales tel EFTTRA (CEA, EDF, CCR, ...). Parmi les matériaux retenus, on trouve la zirconite, le zircon, les monazites, les apatites, MgO et des spinelles. Mais l'exploration est loin d'être terminée. Il faut en particulier étudier les effets de l'irradiation et du vieillissement. Toutefois, certains déchets sont déjà confinés dans des verres borosilicatés par la COGEMA, et des bétons sont très largement utilisés comme barrière de protection radiologique.

## 5. Céramiques et production d'énergie

L'évolution prévisible des normes relatives à l'émission de polluants vers des critères plus sévères conduit au développement de nouvelles filières « charbon propre », qui représentent de fait un marché potentiel important. Les différentes technologies considérées ont atteint divers degrés de maturité et les problèmes liés aux matériaux céramiques réfractaires peuvent en ralentir le développement.

**LFC** (Lit Fluidisé Circulant) : l'utilisation de matériaux réfractaires est rendue nécessaire pour protéger les parties métalliques des agressions, notamment de l'érosion et de la corrosion. Les différences de dilatation thermique entre le casing métallique et le réfractaire nécessite la présence de joints de dilatation pour compenser. Ces derniers doivent également être imperméables aux particules du lit afin d'éviter toute ruine par effet de coin. Le problème des joints de dilatation est donc multiple et peut se décliner selon deux axes principaux ;

- Définition de la géométrie ;
- Choix d'un matériau de bourrage gardant l'intégrité de ses fonctions avec le cyclage thermique.

**PFBC** (LFC sous pression) : le procédé PFBC inclut un dépoussiérage à chaud des gaz de combustion du charbon et le passage des gaz épurés dans une turbine à gaz. Les sollicitations limitant la durée de vie des bougies céramiques filtrantes sont le choc thermomécanique de nettoyage (pulse cleaning) et la corrosion à 850°C (oxydation continue du carbure de silicium).

**IGCC** (Integrated Gasification Combined Cycle) : la gazéification permet de transformer un combustible en un gaz propre et utilisable par un ensemble turbine à combustion + turbine à vapeur au lieu de le brûler directement. Concernant le gazéifieur réfractorisé, il apparaît que des dégradations sévères sont relevées dans le cas de la combustion du charbon. Le revêtement est soumis à des phénomènes d'érosion-corrosion à 1500°C. Des produits riches en oxydes de chrome sont préconisés, choix remis en cause aujourd'hui par la législation. La dégradation pourrait être accrue dans les phases d'arrêt (passage d'un régime réducteur à oxydant).

**EFCC** (Externally Fired Combined Cycle) : cette filière n'est pas encore exploitée industriellement compte tenu du verrou technologique « matériau ». Sa spécificité réside dans la présence d'un échangeur de chaleur qui a pour vocation de récupérer la chaleur à haute température des gaz de combustion et de la transmettre à l'air vers la turbine qui se trouve protégée du contact direct avec les éléments potentiellement corrosifs des combustibles. Le cahier des charges est très contraignant (T élevée, forte conductivité thermique, résistance au fluage, à la corrosion et aux chocs thermiques).

**TAC** (Turbine À Combustion) : afin d'augmenter le rendement des turbines à combustion, on cherche à accroître la température d'entrée turbine et à remplacer les parties métalliques par des céramiques. Les céramiques sont sensibles aux éléments migrants et soumises à d'importantes contraintes thermomécaniques. Il semble qu'une approche intégrant une nouvelle conception soit à privilégier plutôt qu'une céramisation des pièces à géométrie constante.

## **6. Programme sur les matériaux, environnement et énergie pour le MENRT**

### **6.1. Dossier sur les verrous technologiques dans les céramiques pour la filtration.**

L'intérêt des membranes céramiques dans le domaine de la filtration réside dans les propriétés propres aux céramiques : hautes résistances chimiques, mécaniques et thermiques.

L'évolution des matériaux céramiques pour la filtration ainsi que de leur procédé de fabrication ont permis de réduire progressivement le seuil de coupure des membranes céramiques. Cette évolution a permis d'élargir le champ d'applications de ces céramiques en milieu liquide par exemple de la micro-filtration et l'ultrafiltration vers la nanofiltration.

Actuellement, une limite semble être atteinte dans la disponibilité qu'au niveau industriel de membranes céramiques à faible seuil de coupure, c'est à dire à l'échelle moléculaire. De telles membranes ont déjà été mises au point au niveau laboratoire et leur passage à l'échelle industrielle reste encore problématique car certains verrous technologiques persistent.

L'intérêt est donc de développer à un niveau industriel des membranes céramiques avec des seuils de coupure de taille moléculaire, tout en gardant les caractéristiques de résistances chimiques, mécaniques et thermiques propres aux membranes céramiques déjà sur le marché.

Les applications de telles membranes sont principalement environnementales, dans le traitement de milieux liquides ou gazeux très agressifs. Ce type de membranes peut trouver aussi des applications dans des domaines variés comme les réacteurs à membranes catalytiques, les piles à combustibles et le traitement des gaz d'échappement. Le nombre et la diversité des applications de ces filtres céramiques, pour la filtration à l'échelle moléculaire, en font un axe de recherches à très fort potentiel industriel.

### **6.2. Dossier sur les céramiques dans le transport**

Pour établir les besoins en termes de céramiques dans les transports, des contacts ont été pris avec :

- Des sociétés travaillant dans le domaine des transports, secteurs automobile et aéronautique principalement ;
- Des sociétés mettant au point et/ou produisant des céramiques.

De cette consultation, plusieurs impressions générales ressortent :

- Le scepticisme de la majorité des personnes quant à l'aboutissement d'un tel projet avec un montant conséquent. De nombreuses personnes pensent que Monsieur Allègre n'a pas les moyens de ses ambitions et que ce programme risque de mobiliser de nombreuses personnes pour aboutir sur un gros dossier sans beaucoup de financements ;
- Un manque de concertation et de collaboration entre la recherche amont (du type universitaire), les sociétés céramiques et les utilisateurs. Il faudrait favoriser une synergie pour éviter de faire des études qui conduisent à des matériaux ou des pièces qui s'entassent sur des étagères et qui ne débouchent jamais industriellement (ou tout au moins pas en France) ;
- La difficulté d'obtenir une véritable définition du besoin en aval permettant de décliner le programme demandé. Il existe de nombreux montages plus ou moins compliqués regroupant plusieurs constructeurs de nationalités différentes, faisant appel à des équipementiers qui travaillent avec des céramistes étrangers ou français mais à forte connotation internationale ;
- Le souvenir encore très présent de l'échec passé de la céramisation des moteurs pour l'automobile.

Compte tenu de ces remarques, les besoins technologiques des industries concernées par ce thème sont :

- Le traitement des gaz d'échappement avec le pot catalytique (où on peut espérer une synergie avec les spécialistes des catalyseurs) et surtout le filtre à particules pour les moteurs diesel. Il faudra que la stratégie industrielle des constructeurs (et de leurs équipementiers) soit bien réalisée de concert avec celle des fabricants français de céramique pour éviter la situation actuelle dans le domaine du pot catalytique où la production est réalisée à l'étranger.
- Les piles à combustible où les constructeurs automobiles allemands semblent en avance sur leurs homologues français. Des solutions sont possibles à relativement court terme avec les technologies existantes mais d'autres sont envisageables avec des ruptures de concept. Il faut cependant noter que le Ministère finance déjà un projet dans ce domaine et qu'il existe un réseau technologique « Energie » centré sur les piles à combustible. Beaucoup de propositions ont été déposées et sont en cours d'expertise.
- Des freins céramiques à grande durée de vie pour l'équipement de poids lourds, véhicules ferroviaires ou véhicules haut de gamme avant d'envisager une utilisation plus large sur des véhicules de tourisme (des disques de conception intermédiaire entre une céramique monolithique et un composite à fibres longues sont proposés sur les véhicules haut de gamme de Mercedes et Porsche avec une durée de vie égale à celle de la voiture).
- Pour toutes ces applications, le problème n° 1 est le coût, les autres problèmes, verrous technologiques ..., venant loin derrière. Il faudra donc viser les sauts conceptuels qui, pour la plupart, restent encore à définir mais permettront de faire chuter les prix par rapport aux solutions actuelles.

## 7. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique

Les céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique que l'on trouve, entre autre, dans toute l'électronique grand public, l'automobile, les télécommunications, le spatial, ... sont largement concernées par les réflexions relatives aux économies d'énergie et de matières premières, relatives à la protection de l'environnement et, de manière plus spécifique, aux efforts pour diminuer les coûts mais aussi pour réduire les masses et les dimensions des systèmes qui les utilisent. Ces réflexions amènent quelquefois à repenser les matériaux qui les constituent et les technologies mises en œuvre pour les élaborer.

Des efforts devront être conduits, en particulier, dans les domaines suivants :

- **La maîtrise à l'échelle industrielle de microstructures nanométriques** dans les matériaux céramiques. Cela concerne :
  - La production industrielle de poudres nanométriques ;
  - La maîtrise de la mise en forme d'objets, puis la densification de ceux-ci tout en conservant l'échelle nanométrique ;
  - La compréhension, pour leur maîtrise, des propriétés des matériaux à grains nanométriques.
- **L'abaissement des températures de frittage**, en particulier en faisant appel à de poudres beaucoup plus fines et homogènes en diamètre que les poudres traditionnellement mises en œuvre. Ceci rejoint les préoccupations exprimées dans l'alinéa précédent.
- **L'évolution de la technologie multicouches :**
  - Réduction des épaisseurs des couches élémentaires ;
  - Empilement de couches de matériaux différents assurant des fonctions distinctes au sein d'un même composant multifonctions ; réalisation de ces multicomposants multicouches en une seule opération industrielle ;
  - Remplacement des métaux nobles, essentiellement des conducteurs enterrés (armatures essentiellement en alliages Pd-Ag) par des métaux non nobles (Ni, Cu) ; ceci amène à adapter les composition des matériaux céramiques de manière à les rendre compatibles avec des atmosphère de frittage à très faible pression partielle d'oxygène.
- **L'abaissement des niveaux de pertes**, en particulier dans les domaines des hautes fréquences et des hyperfréquences, constitue une préoccupation générale en ce qui concerne les propriétés fonctionnelles des céramiques.
- Continuer l'effort en vue de **maîtriser des matériaux aux performances accrues en termes de meilleure isolation diélectrique** présentant simultanément une meilleure **conductivité thermique** et/ou une **constante diélectrique plus faible** (problèmes des composants d'interconnexion).
- **La compréhension pour une meilleure maîtrise des diverses étapes de la technologie céramique** : broyage, dispersion, mélange, mise en forme et, enfin, frittage : d'une manière générale, ceci concernant tous les alinéas précédents.
- **Couches minces** : réalisation de composants en particulier par la technologie sol-gel.
- **La recherche de techniques nouvelles de mise en forme et de frittage**, permettant d'abaisser radicalement les températures des traitements thermiques nécessaires à l'élaboration ou d'appliquer localement ces traitements, en vue de réaliser des composants ou des composites comprenant des polymères, des céramiques, des verres, des métaux ...
- **La recherche de nouvelles compositions ou de nouveaux précurseurs** en vue d'améliorer les propriétés fonctionnelles ou de remplacer des composés présentant un danger potentiel pour la santé, à tous les stades de la vie du matériau : élaboration, utilisation, fin de vie et recyclage, par exemple coulage aqueux, piézoélectriques sans plomb, etc. ...

## 8. Applications biomédicales des céramiques

L'emploi des matériaux céramiques dans le domaine des biomatériaux est en pleine expansion. Les biomatériaux constituent un marché privilégié pour les céramiques par suite de leur inertie chimique et de leur dureté élevée, comparée aux métaux traditionnellement utilisés. Les applications concernent principalement la chirurgie orthopédique (articulations artificielles, couches bioactives pour une meilleure ostéointégration, ...), la chirurgie dentaire (inlays, onlays, couronnes, bridges, tenons, bagues parodontales, brackets, implants, ...) et la connectique médicale (passages étanches pour pacemakers, défibrillateurs, stimulateurs neurologiques, implants cochléaires, ...). Dans un certain nombre de cas, les matériaux céramiques viennent en remplacement d'alliages métalliques dont l'utilisation induit, si elle est mal maîtrisée, des problèmes sérieux d'environnement (alliage Cobalt/Chrome, amalgame Plomb/Mercure/Etain pour le dentaire, ...). Les métaux constitutifs de ces alliages entraînent lors de leur élaboration des contraintes liées à l'environnement très sérieuses par suite de leur toxicité élevée.

Deux grandes familles de matériaux céramiques sont utilisées et développées dans le domaine des biomatériaux :

- Les céramiques inertes pour applications mécaniques ;
- Les céramiques pour applications en prothèses dentaires ;
- Les biocéramiques ou céramiques bioactives.

Compte tenu du manque d'information et de la grande diversité des applications, le cas des céramiques bioactives n'est pas abordé ici.

### 8.1. Les céramiques inertes pour applications mécaniques

Il s'agit essentiellement dans ce domaine de céramiques massives d'alumine et de zircon qui doivent présenter des caractéristiques conformes aux normes ISO et ASTM en vigueur. Ces céramiques sont utilisées principalement pour la réalisation d'articulations artificielles (têtes de prothèses de hanche par exemple) en combinaison soit avec une pièce antagoniste (cotyle) en polyéthylène, soit face à une autre céramique. L'avantage des matériaux céramiques dans ce domaine réside dans leur meilleure résistance à l'abrasion et à la corrosion que les métaux. Ces propriétés conduisent à un meilleur comportement en frottement des couples céramique/polyéthylène et céramique/céramique comparé au couple métal/polyéthylène, avec pour conséquence une plus longue durée de vie des prothèses articulaires et une plus grande sécurité pour les patients. Cette meilleure longévité des prothèses articulaires avec insert céramique induit des réductions des dépenses de santé car un certain nombre d'interventions chirurgicales de révision est ainsi évité.

Aujourd'hui, l'utilisation de prothèses articulaires avec insert céramique concerne à 99 % le domaine des prothèses de hanche. Ce marché est essentiellement européen (20 à 30 % de prothèses articulaires avec inserts céramique) et l'utilisation aux USA reste encore faible (5 à 7 %). Il se pose environ 900 000 à 1 000 000 de prothèses de hanche annuellement, et si la progression du marché est très lente (environ 2 % par an), la part des matériaux céramiques augmente fortement (+30 % dans les 4 prochaines années). Ce phénomène risque d'être encore accru par le remplacement d'une partie des cotyles en polyéthylène par des inserts céramiques.

Cette progression n'est possible qu'au prix d'efforts de recherche très importants. Dans ce domaine, l'Europe occupe une position de leader puisque 4 des 5 principaux fabricants d'articulations artificielles en céramique sont européens. 80 % des produits sont réalisés par deux sociétés, l'une en France et l'autre en Allemagne.

Ce développement ne peut se faire que si un certain nombre de verrous ou de sauts technologiques seront réalisés dans les prochaines années. Parmi ces verrous ou sauts technologiques, il faut citer :

#### 1. Dans le domaine du contrôle :

- Le développement de technologies de reconnaissance et de recherche de défauts visuels sur des surfaces de formes courbes ou complexes. Une partie importante du coût des composants biomé-

dicaux est constituée par le contrôle visuel. La très petite taille et la diversité des défauts recherchés n'a pas permis de remplacer l'œil comme moyen de contrôle dans de nombreux cas ;

- La mise au point de méthodes de contrôles non destructifs facilement industrialisables pour le contrôle de pièces en série. La recherche de défauts de très petites tailles (quelques dizaines de microns) est là encore une des difficultés à résoudre.

#### 2. Dans le domaine de la mise en forme :

- La réalisation de formes complexes par le développement de méthodes de mise en forme appropriées au niveau industriel (coulage en moule poreux, injection thermoplastique, ...). Cet acquis technologique permettrait d'étendre l'utilisation des céramiques à d'autres prothèses articulaires nécessitant des pièces de formes complexes : prothèses de genou, articulation de la main et du pied.

#### 3. Dans le domaine des propriétés d'usage :

- Une meilleure connaissance de l'influence des états de surface (rugosité, espèces adsorbées, ...) sur le comportement en frottement face au polyéthylène ou face à une autre céramique ;
- Une connaissance plus approfondie du comportement au vieillissement. En particulier, il est important de pouvoir simuler le vieillissement long terme (20 à 50 ans) dans le corps humain par des tests accélérés et représentatifs ;
- Le développement de tests d'endurance (fatigue par exemple) permettant de simuler au mieux le fonctionnement réel de l'articulation (charge, fréquence, ).

#### 4. Dans le domaine de nouvelles fonctionnalités :

- Développement de matériaux à gradient de fonction avec, par exemple une extrémité en céramique dense pour application mécanique et l'autre extrémité présentant une bioactivité (biocéramique) ou une bioinduction (porosité) pour faciliter une intégration directe dans les tissus ;
- Matériaux céramiques poreux pour support de médicaments (implants avec antibiotiques intégrés, ...).

Il est important de signaler par ailleurs que des soutiens importants sont accordés en Europe et au Japon pour le développement des biomatériaux et en particulier des céramiques (par exemple financement d'un projet de 10 millions de DM en Allemagne pour le développement d'un genou céramique, projet du MITI au Japon pour l'utilisation des céramiques pour des applications biologiques).

## **8.2. Utilisation des céramiques en prothèse dentaire**

Bien qu'utilisées depuis le début des années 60 dans le domaine des prothèses dentaires, les céramiques n'y ont connu leur véritable essor que dans la fin des années 70. Elles constituent aujourd'hui une classe de matériaux incontournable dans le domaine odontologique du fait de leur excellente qualité esthétique associée à une parfaite inertie chimique.

Les patients sont aujourd'hui guidés par une double quête, celle d'une esthétique toujours croissante et celle d'un souhait d'utilisation de matériaux totalement biocompatibles et pérennes dans le temps.

De ce fait, un mouvement de fond dans les habitudes des patients ainsi que dans les traitements prothétiques proposés par les dentistes et réalisés par les prothésistes amènent les fabricants de matériaux céramiques à usage dentaire à développer régulièrement de nouveaux produits à même de remplacer les métaux en bouche.

Dans cet objectif sont apparues sur le marché trois grandes familles de matériaux :

- Les verres ;
- Les vitrocéramiques ;
- Les zircons, les alumines ainsi que leurs dérivés.

Bien que ne représentant au niveau mondial que quelques dizaines de tonnes de matériaux par an, les céramiques à usage dentaire sont quotidiennement utilisées dans plusieurs dizaines de milliers de laboratoires de prothèse (environ 5 000 en France à titre d'exemple).

Compte tenu des problèmes croissants liés à l'utilisation des métaux en bouche (bimétallisme, corrosion métallique, allergie, ...), un accroissement de la recherche dans le domaine des matériaux céramiques en vue de remplacer totalement le métal en bouche est de nature à améliorer de façon significative la santé publique. Les recherches sont actuellement principalement menées en Europe (France, Allemagne, Liechtenstein, ...), Etats Unis et Japon. On compte ainsi environ 7 centres de recherches dédiés entièrement aux produits dentaires destinés à se substituer au métal.

Un accroissement sensible des crédits de recherche dans ce domaine d'activité devrait contribuer à faire évoluer de façon sensible la durée de vie des matériaux utilisés, ceci en parallèle avec une diminution des pathologies liées au rejet de certains types de matériaux. Il s'ensuivrait un accroissement de la durée de vie des prothèses limitant ainsi le coût global de la politique de santé.

Les principaux axes d'amélioration pourraient être les suivants :

**1. Substitution totale de la céramique dans les couronnes et bridges** (remplacement de la technique dite « céramo-métallique » par la technique dite « tout céramique »).

Avantages :

- Suppression des allergies au métal ;
- Suppression des problèmes de corrosion métallique ;
- Suppression des problèmes de bimétallisme du à l'utilisation de plusieurs métaux pour les couronnes, implants ou appareils amovibles ;
- Augmentation de l'esthétique par disparition de la couleur grise du métal.

Besoins :

- Développer des techniques de mise en forme simples de céramiques ayant de bonnes propriétés mécaniques (essentiellement résistance à la flexion) type alumine ou zircone, faciles de mise en œuvre et ne nécessitant que des investissements raisonnables de sorte que chaque équipement puisse être installé au niveau d'un laboratoire de prothèse ;
- Travail sur les ajouts de frittage dans le but de pourvoir densifier des matériaux à plus basse température sans diminuer de façon drastique les propriétés mécaniques.

**2. Développer les travaux de collage des inlays et onlays céramiques destinés à remplacer les amalgames type mercure/argent.**

avantages :

- Eliminer les problèmes d'environnement liés au recyclage ou à l'utilisation d'amalgames mercure/argent ;
- Accroître la qualité du traitement prothétique par l'utilisation de matériaux plus proches de la constitution chimique de la dentine et de l'émail naturel.

Besoins :

- Nécessité de mettre en place des programmes multidisciplinaires associant des spécialistes de la chimie minérale, de la chimie organique ainsi que des chirurgiens dentistes ;
- Caractérisation de l'évolution de l'interface dans le temps.

### **3. Études sur le vieillissement des matériaux céramiques en bouche.**

#### Avantages :

- Mieux connaître les modifications de structure aux différentes interfaces entre matériaux afin de passer de ce qui est aujourd'hui l'empirisme lié au recul de l'utilisation à une meilleure adéquation entre le choix du matériau céramique et le traitement prothétique visé.

#### Besoins :

- Développement de programmes pluridisciplinaires associant facultés dentaires et laboratoires de recherches matériaux.

### **4. Limitation de l'abrasion des dents antagonistes.**

#### Avantages :

- L'ensemble des matériaux céramiques utilisés aujourd'hui présente des duretés supérieures aux dents naturelles, engendrant à moyen terme une usure des dents antagonistes. La mise au point de matériaux moins durs et présentant des propriétés abrasives moins importantes serait de nature à limiter l'usure des dents naturelles.

#### Besoins :

- Développement de nouvelles familles de matériaux ou de traitements de surface permettant d'accroître la durabilité de dents naturelles en contact avec la prothèse.

### **5. Développement de l'utilisation des céramiques dans le cadre d'un traitement global complet au cabinet dentaire.**

#### Avantages :

- Créer un ensemble de matériaux homogènes entre l'implant dentaire, la couronne dentaire ainsi que l'ensemble des pièces aujourd'hui en métal qui peuvent être remplacées par un matériau céramique (tenon, supra-structure d'implant, ...).

#### Besoins :

- Travailler sur la modélisation mathématique des contraintes en bouche et développer des techniques de réalisation de prothèses ou implants dentaires permettant la conception personnalisée de pièces à l'état unitaire tout en conservant les qualités d'une production de série.

### **En conclusion,**

Il semble important de noter que si chacun des acteurs de la filière dentaire semble aujourd'hui d'accord sur le fait que les céramiques vont prendre une part croissante dans le domaine des matériaux pour prothèses dentaires, on utilise encore aujourd'hui une part importante de métaux du fait de la non disponibilité de méthodes de mise en forme simples permettant l'utilisation de matériaux céramiques performants.

Le développement des matériaux et des procédés serait de nature à augmenter la pérennité des prothèses tout en limitant le problème de rejet ou de vieillissement lié aux matériaux actuellement utilisés.

Ce changement important serait de nature à engendrer des économies substantielles en matière de santé publique et permettrait le développement de connaissances applicables probablement dans de nombreux autres secteurs d'activités.