

Groupe Français de la Céramique

**Journées annuelles
Mittelwihr 3/5 avril 2012**



Comité organisateur



Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M)
CNRS LRC 7228



Laboratoire des Nanomatériaux pour les Systèmes
Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E), CNRS/ISL UMR 3208

COMITÉ ORGANISATEUR



*Institut de Sciences des Matériaux
de Mulhouse (IS2M)
CNRS LRC 7228*

Julien PARMENTIER
julien.parmentier@uha.fr

Nathalie CASTELEIN
nathalie.castelein@uha.fr

Julien KIENER
julien.kiener@uha.fr

Cathie VIX
cathie.vix@uha.fr



*Laboratoire des Nanomatériaux pour les
Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E)
CNRS/ISL UMR 3208*

Pierre GIBOT
pierre.gibot@isl.eu

Arnaud BACH
arnaud.bach@isl.eu

LISTE DES PARTENAIRES

Le Groupe Français de la Céramique (GFC) et tout particulièrement le Comité Organisateur des journées annuelles 2012 remercie très sincèrement les partenaires institutionnels qui ont rendu possible la tenue de cette manifestation scientifique par leur soutien financier et matériel.



PROGRAMME DES JOURNÉES GFC 2012

Mardi 3 avril	Mercredi 4 avril	Jeudi 5 avril
11h Accueil des participants	8h00 – 9h40 Session Caractérisations - Propriétés	8h00 – 9h40 Session Procédés
12h Déjeuner	9h40 Pause café	9h40 Pause café
14h – 15h10 Session Electrocéramiques	10h10 – 12h10 Session Posters	10h10 – 11h30 Session Caractérisation - Techniques
15h10 - 16h10 Session Synthèses et Réactivités	12h15 Déjeuner	11h30 Clôture des journées 2012
16h10 Pause café	13h50 – 15h30 Prix de thèse	12h00 Déjeuner
16h40 – 18h00 Session Caractérisation - Propriétés	15h30 Pause café	Départ en bus pour la gare de Colmar
18h15 Session Posters	16h10 Assemblée Générale	
19h15 Visite de cave à Mittelwihr	17h15 Départ pour la ville de Colmar	
20h30 Dîner	20h30 Dîner de Gala	

GROUPE FRANÇAIS DE LA CÉRAMIQUE

Présidente - Anne LERICHE (anne.leriche@univ-valenciennes.fr)

Secrétaire du conseil - Dominique GOEURIOT (dgoeuriot@emse.fr)

Trésorier - Pierre MAGNIER (aaaee@ensci.fr)

Secrétariat – Hilda WOTQUENNE (hilda.wotquenne@univ-valenciennes.fr)

Tél. : 03.27.53.16.60

Fax : 03.27.53.16.67

LMCPA UVHC Bât. PECMA

Z.I du Champ de l'Abbesse

59600 Maubeuge

PROGRAMME DÉTAILLÉ
DES JOURNÉES 2012

Mardi 3 avril

Session *Electrocéramiques*

14:00 – Capteurs de gaz et d'humidité développés au Politecnico di Torino, [Tulliani J.M.](#)

14:30 – Elaboration de vitrocéramiques piézoélectriques texturées, [Maury A.](#)

14:50 – Synthèse et caractérisation de semi-conducteurs absorbants de lumière à base d'oxydes de type spinelle pour cellules solaires en couches minces, [Salek G.](#)

Session *Synthèses et Réactivités*

15:10 – Réseaux multifonctionnels par impression jet d'encre et chimie « click pour des applications de type biocapteurs, [De Los Cobos O.](#)

15:30 – Synthèse par Flash combustion et propriétés thermoélectriques des oxydes $\text{Ca}(\text{TR})\text{MnO}_3$, [Mouyane M.](#)

15:50 – Elaboration de céramiques à porosité hiérarchisée à base de silicium par la voie polymères précéramiques, [Sandra F.](#)

Session *Caractérisation – Propriétés*

16:40 – Performance d'outils diamant/WC-Co pour le forage de roches abrasives, [Yahiaoui M.](#)

17:00 – Composites SiC/nanotubes de carbone : étude de la matrice nanostructurée, [Lanfant B.](#)

17:20 – Résistance à l'érosion de céramiques polycristallines grains fins obtenues par SPS, [Bonnefont G.](#)

17:40 – Relation entre l'organisation microstructurale et les propriétés mécaniques de céramiques silicatées obtenues par coulage en bande, [Boussois K.](#)

Session *Affiches*

Mercredi 4 avril

Session *Caractérisations - Propriétés*

8:00 – Quelles céramiques pour les nanothermites ?, [Comet M.](#)

8:20 – Quantification de la porosité de frittés de YAG dopés Nd^{3+} ; implications sur les propriétés optiques, [Chrétien L.](#)

8:40 – Etude du comportement thermomécanique de YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique, [Huchet](#)

9:00 – Comportement mécanique et durée de vie de composite C/C, [Mané Z.](#)

9:20 – Caractérisation du réseau poreux des matériaux thermostructurés, [Perret A.](#)

Session *Procédés*

10:10 – Etude de revêtements sol-gel hybrides organiques céramiques sur acier doux, [Aubry P.](#)

10:30 – Effet des caractéristiques de poudres d' UO_2 modèles sur la microstructure après frittage, [Ndiaye A.](#)

10:50 – Approche du frittage à basse température de céramiques nanostructurées à base de silice, [Nguyen L.](#)

11:10 – Elaboration par co-frittage d'une cellule de pile à combustible SOFC de type anode support à base de zircone scandiée, [Reynier T.](#)

11:30 – Elaboration de céramiques poreuses par consolidation de granules atomisés, [Jean G.](#)

11:50 – Frittage micro-ondes de composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, [Meunier C.](#)

Session *Prix GFC - Thèse*

13:50 – Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Prud'homme Elodie - Université de Limoges.

14:10 – Etude des contraintes résiduelles dans la céramique d'émaillage, Mainjot Amélie - Université de Paris 13, Université de Liège en Belgique.

14:30 – Elaboration d'objets massifs céramiques de type nanocomposites par la voie « polymère précéramiques », Bechelany Mirna - Université de Montpellier.

14:50 – Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres, Malinge Antoine - Université de Bordeaux.

15:10 – Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse – compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène, Vivet Aurélien, Université de Limoges.

Jeudi 5 avril

Session *Procédés*

8 :00 – Densification et évolution microstructurale de mélanges de poudres céramiques en frittage micro-ondes, Guyon A.

8:20 – Développement d'un nouveau procédé de frittage flash, DCRS Dynamic Compaction Resistance Sintering, Acquier P.

8:40 – Fonctionnalisation de la surface de textiles en polyéthylène téréphtalate par croissance de nanostructures de ZnO, Champagne P.

9: 00 – Study of the ceramic matrix composites densification by boiling process, Serre A.

9:20 – Obtention d'alumines polycristallines transparentes par SPS : vers une limite de la transmission optique, Lallemant L.

Session *Caractérisation - Techniques*

10:10 – Etude de matrices géopolymères à porosité contrôlée par spectroscopie infrarouge, Autef A.

10:30 – Application de la technique de corrélation d'images numériques pour étudier le comportement non linéaire de céramiques flexibles, Belrhiti Y.

10:50 – Mesure de l'expansion volumique dans un réfractaire induite par la corrosion, De Bilbao E.

11:10 – Apport de la micro-spectrométrie Raman à l'étude des transformations de phase à l'olivine en température, Michel R.

COMMUNICATIONS

ORALES

Journées 2012 du GFC

- Mardi 3 avril -

Session **Electrocéramiques**

14:00 – Capteurs de gaz et d'humidité développés au Politecnico di Torino, Tulliani J.M.

14:30 – Elaboration de vitrocéramiques piézoélectriques texturées, Maury A.

14:50 – Synthèse et caractérisation de semi-conducteurs absorbants de lumière à base d'oxydes de type spinelle pour cellules solaires en couches minces, Salek G.

Session **Synthèses et Réactivités**

15:10 – Réseaux multifonctionnels par impression jet d'encre et chimie « click » pour des applications de type biocapteurs, De Los Cobos O.

15:30 – Synthèse par Flash combustion et propriétés thermoélectriques des oxydes $\text{Ca}(\text{TR})\text{MnO}_3$, Mouyane M.

15:50 – Elaboration de céramiques à porosité hiérarchisée à base de silicium par la voie polymères précéramiques, Sandra F.

Session **Caractérisation – Propriétés**

16:40 – Performance d'outils diamant/WC-Co pour le forage de roches abrasives, Yahiaoui M.

17:00 – Composites SiC/nanotubes de carbone : étude de la matrice nanostructurée, Lanfant B.

17:20 – Résistance à l'érosion de céramiques polycristallines grains fins obtenues par SPS, Bonnefont G.

17:40 – Relation entre l'organisation microstructurale et les propriétés mécaniques de céramiques silicatées obtenues par coulage en bande, Boussois K.

Session **Affiches**

Capteurs de gaz et d'humidité développés au Politecnico di Torino

J.M. TULLIANI¹

¹ Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Istituto di Scienza e Ingegneria dei Materiali per le Tecnologie Innovative, Corso Duca degli Abruzzi, 24, 10129 Torino, Italia

Mots clés : Capteurs de gaz, Capteurs d'humidité, Oxydes semiconducteurs, Nanotubes de carbone.

L'activité de recherche dans le domaine des capteurs de gaz et d'humidité au sein du groupe LINCE (Laboratorio di Tecnologia e Ingegnerizzazione dei Materiali Ceramici, Laboratorio de Technologie des Matériaux Céramique) a débuté il y a pratiquement une vingtaine d'années, au cours desquelles différents dispositifs ont été mis au point. Deux exemples de capteurs de gaz (CO, CO₂ et NH₃) ainsi que deux exemples de capteurs d'humidité seront illustrés lors de cette présentation.

Le premier capteur de gaz (CO, CO₂) est basé sur des pérovskites de cobalt (NdCoO₃ et Nd_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃) et le travail a consisté à étudier l'adhésion des films sérigraphiés aux substrats commerciaux en alumine, ainsi que leur réponse en présence des gaz cibles [1]. Le dopage par le néodyme des cobaltates a permis d'obtenir une meilleure réponse à 300°C sous air contenant 0,1% de CO. Un système de filtre catalytique a ensuite été mis au point pour piéger CO₂ et améliorer la réponse à CO [2].

Dans le cas des capteurs d'ammoniac [3], ceux-ci ont été obtenus en superposant des couches de nanotubes de carbone ou de graphite fonctionnalisées par plasma avec des groupes aminiques ou fluorés sur un film sérigraphié de ZnO. Le seuil de détection à température ambiante est d'environ 45 ppm et les temps de réponse compris entre 120 et 400 s. En outre, les dispositifs se sont montrés insensibles à l'humidité.

En ce qui concerne les capteurs d'humidité, ceux-ci ont été préparés par sérigraphie, à partir d'une poudre d'hématite commerciale (Fe₂O₃) avec 5% équivalent en poids d'un oxyde alcalin (Na₂O, K₂O, Rb₂O) ou alcalino-terreux (MgO CaO, SrO, BaO) et traitement thermique entre 850 et 950°C [4]. Les meilleurs résultats ont été obtenus après dopage avec l'oxyde de calcium et traitement thermique à 850°C et avec les oxydes de strontium ou de potassium et cuisson à 900°C. Toutefois, aucun capteur n'est sensible en dessous de 40% d'humidité relative.

Enfin, par lavage de la sépiolite (Mg₃Si₁₂O₃₀(OH)₄(H₂O)₄.8H₂O) en milieu acide, il est possible de substituer les ions Mg²⁺ par ceux du fer et, après traitement thermique à 500°C, d'obtenir des nanoparticules d'hématite sur les grains de sépiolite. La réponse des capteurs est fonction de la nature des précurseurs des ions de fer (nitrate ou sulfate) et de leur quantité: entre 0 et 90 % ou bien entre 0 et 50% d'humidité relative, respectivement pour la voie sulfate et la voie nitrate.

Références

- [1] L. Malavasi, C. Tealdi, A. Montenero, J.M. Tulliani, P. Moggi, M. Guglielmi, G. Flor, A. Lorenzi, A. Martucci, L. Montanaro, G. Chiodelli, *Sensors and Actuators B*, 2006, 118, 121–128.
- [2] J.M. Tulliani, P. Moggi, *Ceramics International*, 2007, 33, 1199–1203.
- [3] J.M. Tulliani, A. Cavalieri, S. Musso, E. Sardella, F. Geobaldo, *Sensors and Actuators B*, 2011, 152, 144–154
- [4] J.M. Tulliani, P. Bonville, *Ceramics International*, 2005, 31, 507–514.
- [5] A. Esteban-Cubillo, J.M. Tulliani, C. Pecharromán, J.S. Moya, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 1983–1989.

Elaboration de vitrocéramiques piézoélectriques texturées : Influence des caractéristiques des verres sur la cinétique de cristallisation et la microstructure.

Nathalie Maury ¹, Francis Cambier ², Maurice Gonon ¹

¹ Université de Mons, Faculté Polytechnique, Service Science des Matériaux, 56, rue de l'Épargne,
B-7000 MONS, Belgique

² Belgian Ceramic Research Centre, Avenue Gouverneur Cornez 4, B-7000 MONS, Belgique

Actuellement, les matériaux piézoélectriques les plus couramment rencontrés sont des céramiques polycristallines ferroélectriques (essentiellement de type perovskite). L'inconvénient majeur de ces matériaux est le risque de dépolariation, d'une part dans le temps et d'autre part, avec la température puisque au-delà de la température de Curie le matériau devient paraélectrique.

Le problème de dépolariation n'existe pas avec des cristaux pyroélectriques non ferroélectriques. Cependant, la configuration monodomaine des grains, sans réorientation possible des moments dipolaires sous champ électrique, impose leur utilisation sous la forme de monocristaux ou de matériaux polycristallins texturés.

L'obtention de microstructures fortement texturées est peu compatible avec la technologie céramique traditionnelle (procédé poudres). Des procédés avancés, tels que la voie sol-gel, sont à l'étude mais montrent eux aussi rapidement des limites. Aussi, afin d'obtenir des structures très fortement orientées, nous avons choisi d'investiguer la voie des vitrocéramiques.

Les travaux précédents ont consisté en l'optimisation de la composition du verre de départ et du traitement thermique dans le but d'obtenir une vitrocéramique contenant exclusivement de la fresnoite $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, qui est piézoélectrique et non ferroélectrique. Une étude plus poussée de l'orientation a permis de déceler un lien entre la viscosité du verre de départ et du verre résiduel et la conservation de l'orientation selon les plans (001) à cœur. A priori, les compositions menant à une microstructure fine comportant des cristaux courts conduiraient à l'orientation recherchée.

L'objectif de ce travail est d'étudier plus précisément l'influence des caractéristiques des verres parents et des verres résiduels (T_g , T_c , viscosité) sur la cinétique de cristallisation et la microstructure. Pour cela, nous avons utilisé différents fondants et nous avons fait varier la composition. Nous avons pu constater que la cinétique et la microstructure étaient fortement influencées par la nature du fondant utilisé.

Synthèse et caractérisation de semi-conducteurs absorbants de lumière à base d'oxydes de type spinelle pour cellules solaires en couches minces

Guillaume Salek^{1*}, Sophie Guillemet-Fritsch¹, Christophe Tenailleau¹, Pascal Dufour¹

¹CIRIMAT, Institut Carnot, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse

Mots clés : Nanopoudres, sol-gel, solution colloïdale, films minces

Dans sa quête de nouvelles sources d'énergies renouvelables et respectueuses de l'Environnement, une partie de la communauté scientifique internationale se consacre à l'optimisation des moyens de transformation de l'énergie solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque. Ceci implique la recherche et le développement, en partenariat avec le secteur industriel, de matériaux semi-conducteurs absorbants de lumière peu coûteux et capables d'engendrer un taux de conversion égal, voire supérieur à celui obtenu avec les cellules solaires à base de silicium, à ce jour les plus répandues. Les cellules solaires en couches minces sont considérées comme la prochaine génération, en raison de leur intégration à faible coût de matériaux à base d'éléments dits « simples » et stables chimiquement.

Les oxydes du type MM'_2O_4 de structures spinelles (M, M' = Mn, Fe, Co, Cu) [1, 2, 3, 4,] présentent des caractéristiques physico-chimiques prometteuses pour ce type d'application. Les couches minces ont été élaborées au CIRIMAT par la méthode sol-gel, voie inorganique et sont mises en formes par « dip-coating ». La voie sol-gel inorganique consiste au mélange de sels métalliques dans un milieu basique de manière à faire précipiter l'intermédiaire réactionnel [5, 6, 7]. Un traitement thermique à 450°C permet d'obtenir les oxydes après dépôts. L'obtention de poudres de tailles nanométriques et de morphologies contrôlées joue un rôle important sur la stabilité et la dispersion de la suspension colloïdale.

Une étude préliminaire sur la (micro)structure des dépôts sur verre a été réalisée. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X à l'ambiante et en température, ainsi que par microscopie électronique (MEB/TEM/HRTEM), ont été mis en relation avec les propriétés physiques des matériaux (absorbance UV-Vis, mesures de conductivité électrique...). Puis les dépôts ont été effectués sur des couches minces d'oxydes conducteurs transparents (ITO) de manière à créer une cellule solaire en couches minces. Un ensemble de caractéristiques permettant d'évaluer l'aptitude du matériau au photovoltaïque (courbe $J=f(V)$, etc...) ont montré des résultats encourageants dans le choix de nos matériaux.

[1] Kaluza L, Orel B, Drazic G, Kohl M., 2001, Sol Energy Materials & Solar Cells;70:187–201.

[2] Vince J, Surca Vuk A, Opara Krasovec U, et al. 2003, Solar Energy Materials & Solar cells 79: 313-330

[3] Rocio Bayon, Gema San Vicente, César Maffiotte, Angel Morales, 2008 Renewable Energy, 33:348–353

[4] De Koninck M, Marsan B, 2008 Electrochimica, 53: 7012-7021

[5] Singh R.N., Pandey J.P, Singh N.K, Koenig F, 2000, Chartier, P, Electrochimica, 45: 1911-1919.

[6] Svegl F., Orel B, Gravec-Svegl I, Kaucic V. 2000, Electrochimica, 45: 4359-4371.

[7] Svegl F, Orel B, Hutchins M, 1997, Journal of sol-Gel Science and Technology ,8: 765-769

* Auteur à qui la correspondance devra être adressée : salek@chimie.ups-tlse.fr

Réseaux multifonctionnels élaborés par impression jet d'encre et chimie « click » pour des applications de type biocapteurs

O. De Los Cobos¹, M. Lejeune¹, M. Colas¹, F. Rossignol¹, C. Carrion², C. Boissière³, F. Ribot³, C. Sanchez³, X. Cattoën⁴, M. Wong Chi Man⁴ and J.-O. Durand⁴

¹ Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), UMR CNRS 7513, CEC, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges,

² Plateforme Cytométrie-Imagerie-Mathématiques (CIM), UMR CNRS 6101, Faculté de médecine, 2 rue du Dr Marcland, 87025 Limoges Cedex, France

³ Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

⁴ Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1), place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

Mots clés : impression jet d'encre, silice mésoporeuse, chimie click, biocapteurs.

Le procédé d'impression jet d'encre (IJP) et le mécanisme d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA) sont combinés dans le but de réaliser des réseaux de microplots de silice mésoporeuse [1] qui seront sélectivement post-fonctionnalisés par chimie « click ».

L'introduction d'un précurseur 3-azidopropyltriéthoxysilane (AzPTES) dans la formulation d'un sol de silice développée dans une étude antérieure [2] permet d'obtenir des réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisés azoture. En effet, les groupes fonctionnels azoture portés par l'AzPTES sont préférentiellement localisés dans les micelles de tensioactif durant le mécanisme d'EISA. Après consolidation du réseau et libération de la porosité par extraction chimique, ces azotures sont accessibles et peuvent réagir avec des alcynes selon la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire azoture-alcyne catalysée par le cuivre, communément appelée réaction click. Cette configuration offre l'opportunité de post-fonctionnaliser sélectivement chaque microplot via de multiples réactions click avec des biomolécules à terminaison alcyne, qui par leur interaction spécifique avec d'autres biomolécules cibles permettent d'établir une reconnaissance moléculaire. De la même façon, il est possible de formuler un second sol contenant un précurseur silylé alcyne afin de réaliser des réseaux bi-matériaux. En effet, grâce à un système d'impression multi-têtes, des réseaux de rangs alternés azoture-alcyne peuvent être réalisés. Les réactions click successives avec des peptides à terminaison azoture, puis peptides à terminaison alcyne conduisent à l'élaboration de réseaux multifonctionnels pour la bio-détection. Ainsi, l'IJP et l'EISA couplés avec la chimie click ouvrent des perspectives prometteuses dans le domaine des bio-puces à peptides.

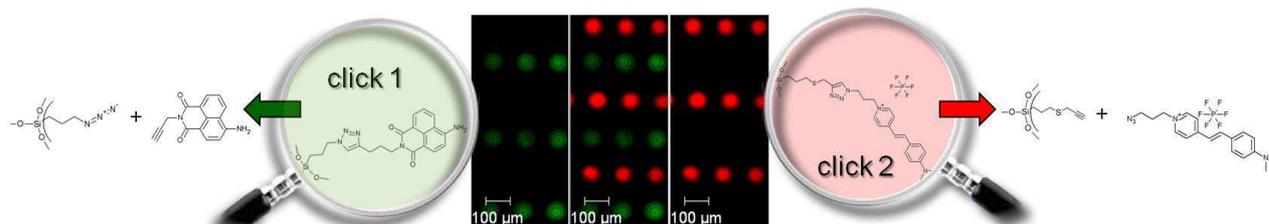


Figure 1 : Principe d'élaboration des réseaux bi-fonctionnalisés par chimie click avec des fluorophores clickables.

Références

[1] M. Mougenot, M. Lejeune, J-F Baumard, C. Boissière, F. Ribot, D. Grosso, C. Sanchez, R. Noguera, J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(6), 1876.

[2] B. Fousseret, M. Mougenot, F. Rossignol, J-F. Baumard, B. Soulestin, C. Boissière, F. Ribot, D. Jalabert, C. Carrion, C. Sanchez, M. Lejeune, Chem. Mater., 2010, 22, 3875.

Synthèse par Flash combustion et propriétés thermoélectriques des oxydes $\text{Ca}(\text{TR})\text{MnO}_3$ (TR=terre rare)

M. Mouyane¹, S. Quetel-Weben², J. Bernard¹, D. Houivet¹, J.G. Noudem^{1,2}

¹ Université de Caen Basse Normandie, ESIX Normandie, LUSAC EA 4253,
rue Louis Aragon, BP 78, 50130 Cherbourg-Octeville, France

² Université de Caen Basse Normandie, CRISMAT-ENSICAEN, CNRS/UMR 6508,
6 Bd Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex 4, France

Mots clés : Flash combustion, Frittage SPS, thermoélectrique, CaMnO_3

L'utilisation des composés $\text{Ca}(\text{TR})\text{MnO}_3$ comme matériau de conversion de l'énergie par effet thermoélectrique est considérée prometteuse. En effet, le manganite de calcium présente de nombreux avantages en termes de coût, de stabilité chimique et thermique et de résistance à l'oxydation sous air.

Les composés de type pérovskite $\text{Ca}_{1-x}(\text{TR})_x\text{MnO}_3$ (TR= Bi, Dy, Sm et Yb) sont des semi-conducteurs de type-n avec des caractéristiques thermoélectriques intéressantes [1,2]. Certaines limitations de ce matériau, comme par exemple sa conductivité thermique élevée, a pu être contrôlée, principalement en diminuant à la fois la taille et en modifiant la morphologie des particules.

Dans ce travail, nous proposons une approche totalement nouvelle qui se focalise sur la méthode de synthèse par flash combustion du manganite de calcium dopé terres rares. Le choix d'une méthode par chimie douce présente l'avantage d'obtenir des particules de faibles dimensions, réactives, homogènes conduisant à des faibles températures de frittage

Dans un premier temps, différentes compositions ont été synthétisées. Ensuite, la microstructure et la composition chimique ont été étudiées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie dispersive (EDX). La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier la phase et la structure cristallographique. Les effets des dopants sur les propriétés thermoélectriques, entre 300 et 973 K, seront discutés.

Références

[1] Jacques G. Noudem, Driss Kenfaui, Simon Quetel-Weben, Chavalmane S. Sanmathi, Richard Retoux, Moussa Gomina J. Am. Chem. Soc., 2011, 942, 608

[2] Ohta, H.; Sugiura, K.; Koumoto, K. Inorg. Chem., 2008, 478, 429

Elaboration de céramiques à porosité hiérarchisée à base de silicium par la voie « polymères précéramiques »

Doctorant Fabien SANDRA (Institut Européen des Membranes (IEM, UMR CNRS 5635) Université Montpellier 2),

Pr Rénal BACKOV (Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal, UPR 8641 CNRS),

Dr Samuel BERNARD (Institut Européen des Membranes (IEM, UMR CNRS 5635) Université Montpellier 2),

Doctorant Olivier MAJOLET (Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI, UMR CNRS 5615) Université Lyon 1),

Pr Philippe MIELE (Institut Européen des Membranes (IEM, UMR CNRS 5635) Université Montpellier 2)

Résumé.

Les céramiques de type carbure suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés spécifiques ; notamment grâce à leur robustesse thermique élevée et à leur inertie chimique.

Parmi les céramiques ayant un impact commercial important, les matériaux poreux ont une position stratégique dans de nombreux domaines d'application.

L'utilisation de ces derniers permet notamment d'améliorer les performances thermo-structurales et peuvent offrir une porosité sous forme de pores interconnectés allant du nanomètre au micromètre avec une porosité élevée (> 70% vol). Les difficultés inhérentes liées à la formation de matériaux à porosités contrôlés par procédés traditionnels d'élaboration de céramiques peuvent être contournées par le développement de nouvelles voies de synthèses qui combine la chimie moléculaire, la science des procédés et la chimie des matériaux.

La méthode de réplique de moules solides tout comme l'utilisation de (nano-/micro-)charges décomposables thermiquement, sont particulièrement bien adaptées à la préparation de céramiques à porosité contrôlée. Ces techniques permettent un contrôle à la fois de la dimension des pores mais aussi de leur distribution de taille.

Cette méthode peut être couplée à la voie « polymères précéramiques » pour obtenir des céramiques poreuses autour de systèmes non-oxydes. Dans ce contexte, nous élaborons des mousses céramiques, à base de silicium, autour des systèmes Si/C, Si/C/N, et Si/B/C/N, en utilisant des polymères précéramiques commerciaux et synthétisés au laboratoire.

L'application envisagée se situe dans le domaine de la catalyse, notamment sous conditions sévères d'utilisation.

Performance d'outils diamant/WC-Co pour le forage de roches abrasives

M. Yahiaoui¹, L. Gerbaud², J-Y. Paris², K. Delbé², J. Denape², A. Dourfaye³

¹Laboratoire Génie de Production, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, 47 avenue d'Azereix, 65016 Tarbes

²Armines Géosciences, Mines Paritech, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau

³Varel Europe, 2 rue Johannes Kepler, 64000 Pau (Arial 9 pts centré)

Mots clés : PDC, carbure de tungstène, taux d'usure, efficacité, qualité

Sous des conditions géologiques extrêmes, les outils de forage composés d'inserts en diamant polycristallins (PDC) sont particulièrement intéressants au vue de leur performance de coupe [1]. La qualité des matériaux innovants utilisés pour la fabrication de ces outils PDC doit être déterminée avec précision par la mesure de leur efficacité de coupe et de leur résistance à l'usure.

Un tour d'usure composé de roches formées par un mortier spécifique a été utilisé pour réaliser les expériences de cette étude. Durant les essais, des inserts PDC ont été usés sur une distance d'abrasion supérieure à 15 km avec un effort normal moyen compris entre 3000 et 5000 N, une vitesse de coupe autour de $1,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une profondeur de coupe de 2 mm.

Les analyses sont basées sur des modèles établissant des relations couplées entre les efforts de coupe et de frottement reliées aux mécanismes d'excavation réalisés par les outils de coupe [2]. Dans cette étude, les modèles sont implémentés dans le but d'évaluer l'efficacité de coupe et pour estimer la durée de vie de ces inserts diamantés.

Les inserts testés ont révélés des taux d'usure [3] compris entre $1\cdot 10^{-8}$ et $16\cdot 10^{-8} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ et des efficacités de coupe à 10 km évaluées entre 31 et 55 %. A partir de là une approche originale est développée pour décrire la qualité globale d'un échantillon en confrontant la résistance à l'usure à l'efficacité de coupe.

Des comportements mécaniques clairement différents ont été révélés lors de cette étude. Les variations de composition des matériaux et des méthodes de production distinctes utilisées pour la mise en œuvre des échantillons en sont à l'origine.

Références (Arial 9, interligne simple, justifié)

[1] L. Gerbaud, S. Menand, and H. Sellami, IADC/SPE Drilling Conference, 2006, SPE98988.

[2] E. Detournay and P. Defourny, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics, 1992, 29, 13-23.

[3] A. Dourfaye, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995.

Composites SiC / Nanotubes de Carbone : Etude de la Matrice SiC Nanostructurée

B. LANFANT¹, F. LOMELLO¹, Y. LECONTE¹, M. PINAULT¹, M. MAYNE-¹, N. HERLIN¹,
G. BONNEFONT², V. GARNIER², Y. JORAND², G. FANTOZZI², T. PHAM³, S. LE
GALLET³, F. BERNARD³

¹ CEA-DSM/IRAMIS/SPAM/LFP, Bât. 522 – CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette

² MATEIS, INSA de Lyon – CNRS, 7 av. Jean Capelle 69621 Villeurbanne.

³ ICB, CNRS – Université de Bourgogne, 9 av. Alain Savary, 21078 Dijon.

Mots clés : SiC, Nanostructure, Spark Sintering Plasma, propriétés mécaniques, Nanotubes de carbone

Le carbure de silicium SiC, grâce à sa légèreté, son caractère réfractaire, sa tolérance à l'oxydation et sa faible absorption des neutrons, constitue un candidat intéressant pour des applications comme l'aéronautique, l'espace ou le nucléaire du futur. Cependant, son comportement fragile est un inconvénient majeur qu'il convient de dépasser pour ces applications. La réduction de la taille des grains à une échelle nanométrique pourrait contribuer à améliorer son comportement mécanique pour être utilisé sous forme monolithique, en tant que revêtement ou bien encore en tant que matrice dans un composite.

Dans ce contexte, le projet ANR Silicarbitube s'intéresse à l'élaboration et à l'étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Le projet a notamment pour objectif de déterminer l'apport de la nanostructuration aux propriétés mécaniques de SiC, et d'observer l'effet de renfort mécanique potentiel des nanotubes ainsi que leur influence sur les propriétés thermiques et électriques du composite obtenu.

Afin d'élaborer les échantillons nécessaires à cette étude, des nanopoudres de SiC de taille et de composition chimique contrôlées ont été synthétisées par pyrolyse laser, et des nanotubes de carbone de grande pureté ont été synthétisés par CVD catalytique. Après différentes étapes de dispersion et de mélange, ces nanomatériaux sont mis en forme et densifiés par frittage SPS afin de contrôler la croissance des grains durant la densification. Une voie alternative d'élaboration est explorée en parallèle, elle concerne le frittage SPS réactif de mélanges silicium/carbone réalisés par broyage.

Nous présentons ici les premiers résultats obtenus sur les propriétés mécaniques (dureté, ténacité) de la matrice seule. L'influence de la température de frittage sur la densification et le grossissement des grains est présentée, ainsi que l'effet de la teneur en oxygène. Les essais préliminaires d'introduction de dispersions de nanotubes sont également présentés.

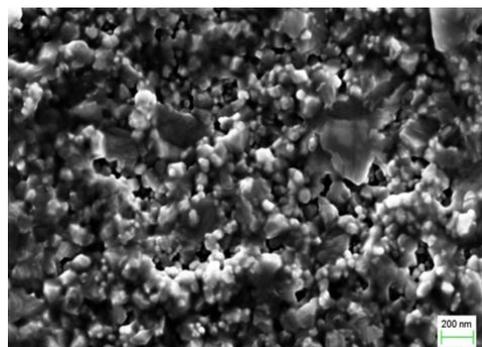


Figure 1 : Echantillon de SiC fritté par SPS à 1900°C et densifié à 96%.

Résistance à l'érosion de céramiques polycristallines à grains fins obtenues par SPS

Guillaume Bonnefont^a, Lucile Lallemand^a, Gilbert Fantozzi^a, Sandrine Trombert^b,
Lionel Bonneau^b, N. Bouaouadja^c

^a Université de Lyon, INSA de Lyon, MATEIS UMR CNRS 5510, Bât. Blaise Pascal, 7 Av. Jean Capelle, 69621 Villeurbanne, France

^b Baikowski, Les Marais Noirs Ouest- BP501, 74339 La Balme de Sillingy, France

^c Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, Université Ferhat Abbas, Sétif 19000, Algérie

Mots clés : Spark plasma sintering ; céramiques transparentes ; propriétés mécaniques ; microstructure fine.

A partir de poudres commercialement disponibles, des céramiques (Al_2O_3 et MgAl_2O_4) à grains fins présentant de bonnes transmittances sont obtenues par frittage SPS. Les propriétés mécaniques, dureté et résistance à l'érosion (essais de sablage), sont étudiées afin de mettre en évidence leur relation avec la microstructure des échantillons (tailles de grains – porosités). Un spinelle MgAl_2O_4 polycristallin et une alumine polycristalline non dopée à grains fins ont été densifiés sans ajouts de frittage, en utilisant une faible vitesse de montée en température ($\leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$) et une faible température de frittage ($\leq 1300^\circ\text{C}$) par frittage SPS. Les deux céramiques présentent après frittage de bonnes transmittances : 74% et 84% de transparence pour le spinelle pour des longueurs d'ondes de 550 nm (visible) et 2000 nm (proche infrarouge) respectivement et 49% et 79% de transparence pour l'alumine pour des longueurs d'ondes de 640 nm et 2000 nm, respectivement. Les résultats, comparés en dureté et sablage avec des échantillons frittés à plus hautes températures et présentant une microstructure moins fines, montrent la corrélation entre résistance à l'érosion, dureté et microstructure.

Relation entre l'organisation microstructurale et les propriétés mécaniques de céramiques silicatées obtenues par coulage en bande

Boussois K.¹, Tessier-Doyen N.¹, Chateigner D.², Blanchart P.¹

¹ – GEMH-ENSCI, 12 rue Atlantis 87068 LIMOGES

² - CRISMAT-ENSICAEN, 6 bd, M. Juin 14 050 Caen

L'utilisation de procédés céramiques favorisant l'organisation microstructurale à l'échelle des grains et des interfaces est favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques. Dans ce travail, des céramiques composites de mullite ont été obtenues à partir de compacts de poudre de kaolinite et de fibres silico-alumineuses. Les matériaux sont sous la forme de substrats épais (1-2mm) obtenus par coulage en bande et thermo compression. La kaolinite et les fibres sont orientées préférentiellement dans une seule direction du plan des substrats.

Après frittage, la quantité, la taille et le degré d'organisation de la mullite dépendent fortement des paramètres des procédés de mise en forme et de frittage. En particulier, les matériaux ont une microstructure très anisotrope, en raison de l'orientation préférentielle des fibres qui ont un rôle de templates lors de la croissance de la mullite, mais avec des différences significatives dans les 3 directions de l'espace. La majorité des grands cristaux de mullite sont orientés parallèlement à la direction de coulage, de façon identique aux fibres du mélange initial. Dans les directions perpendiculaires aux fibres, la croissance de la mullite est relativement limitée, mais dépend de l'orientation des feuillettes de kaolinite.

Les propriétés mécaniques et élastiques sont fortement corrélées au degré d'organisation des cristaux de mullite, en raison de la formation d'un réseau interconnecté de mullite dans la microstructure. L'anisotropie des propriétés élastiques est attestée par des valeurs de module d'Young différentes dans les directions parallèles et perpendiculaires à la direction de coulée. Les valeurs de contrainte à la rupture et de ténacité sont significativement augmentées malgré la faible teneur en fibres (5 masse %). Ceci est lié au type de microstructure composite et au degré élevé d'organisation microstructural. Il est aussi montré que les variations des propriétés mécaniques et élastiques sont corrélées à l'indice de texture obtenu par Analyses Quantitative de la Texture.

kevin.boussois@etu.unilim.fr

nicolas.tessier-doyen@unilim.fr

philippe.blanchart@unilim.fr

daniel.chateigner@ensicaen.fr

Journées 2012 du GFC

- Mercredi 4 avril -

Session **Caractérisations - Propriétés**

8:00 – Quelles céramiques pour les nanothermites ?, Comet M.

8:20 – Quantification de la porosité de frittés de YAG dopés Nd^{3+} ; implications sur les propriétés optiques, Chrétien L.

8:40 – Etude du comportement thermomécanique de YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique, Huchet

9:00 – Comportement mécanique et durée de vie de composite C/C, Mané Z.

9:20 – Caractérisation du réseau poreux des matériaux thermostructurés, Perret A.

Session **Procédés**

10:10 – Etude de revêtements sol-gel hybrides organiques céramiques sur acier doux, Aubry P.

10:30 – Effet des caractéristiques de poudres d' UO_2 modèles sur la microstructure après frittage, Ndiaye A.

10:50 – Approche du frittage à basse température de céramiques nanostructurées à base de silice, Nguyen L.

11:10 – Elaboration par co-frittage d'une cellule de pile à combustible SOFC de type anode support à base de zircone scandiée, Reynier T.

11:30 – Elaboration de céramiques poreuses par consolidation de granules atomisés, Jean G.

11:50 – Frittage micro-ondes de composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, Meunier C.

Quelles céramiques pour les nanothermites ?

M. COMET¹, P. GIBOT¹, F. SCHNELL¹, B. RISSE¹, B. SIEGERT¹, D. SPITZER¹

¹ Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), UMR ISL/CNRS 3208, Laboratoire NS3E, 5 rue du Général Cassagnou, BP 70034, 68301 SAINT LOUIS CEDEX, France

Mots clés : Céramiques, nanothermites, oxydes, réactivité.

La **céramique** et la **pyrotechnie** sont deux « arts du feu » qui se rejoignent dans les nanothermites. La céramique utilise le feu pour produire des objets, la pyrotechnie utilise des objets pour produire du feu. Les **thermites** sont les matériaux énergétiques composés d'une céramique associée à un métal réducteur. L'usage de nanoparticules pour formuler ces compositions permet d'accroître leurs performances de plusieurs ordres de grandeur, tout en améliorant leur sensibilité. La décomposition des **nanothermites** est activée par un échauffement brutal, un frottement ou une décharge électrostatique. La décomposition énergétique d'une thermitte implique un transfert d'atomes d'oxygène d'une céramique (MO_x) vers un métal (M'), conduisant à la formation d'une céramique ($M'O_x$) et d'un métal (M) réfractaires. Les thermites les plus représentatives ont été répertoriées par Fischer *et al.* qui en ont calculé les performances théoriques [1]. Certaines de ces compositions ont été étudiées à l'ISL, en associant des nanoparticules d'aluminium à différentes céramiques d'intérêt. Un classement expérimental de ces céramiques en fonction de la réactivité des compositions aluminothermiques qu'elles permettent de préparer a été établi (**Figure 1**) :

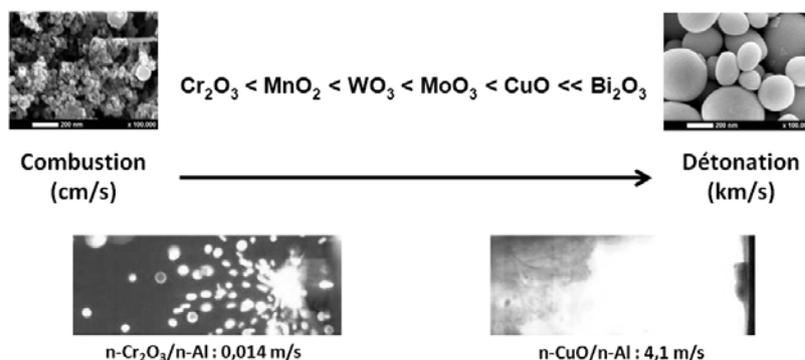


Figure 1 : Réactivité des Al-nanothermites en fonction de l'oxyde à partir duquel elles sont élaborées.

La vitesse de décomposition des nanothermites dépend de leur nature chimique, de la granulométrie de leurs constituants, de leur porosité et de la proportion d'espèces gazeuses produites par leur décomposition. Les nanothermites sont très insensibles au choc et à l'élévation progressive de température. En revanche leurs sensibilités au frottement et à la décharge électrostatique sont généralement élevées, mais l'ISL a développé des procédés de désensibilisation très efficaces. La flexibilité des propriétés réactives de ces nouveaux matériaux leur offre de larges perspectives d'applications : allumage des poudres, amorçage d'explosifs, délais pyrotechniques, propulsion.

[1] : S.H. Fischer, M.C. Grubelich (1998) In: Proceedings of the 24th international pyrotechnics seminar, Monterey, California.

Quantification de la porosité de frittés de (YAG) dopés par Nd³⁺ - Implications sur les propriétés optiques

L. Chrétien¹, A. Maître¹, R. Boulesteix¹, Y. Rabinovitch²

¹ Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Centre Européen de la Céramique, UMR CNRS 7315, 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex

² CILAS, Ester Technopôle BP 76923, 87069 Limoges Cedex

Résumé

Depuis le milieu des années 1990, les céramiques transparentes sont notamment développées pour une utilisation comme milieux amplificateurs de lasers de haute puissance. Les céramiques sont des matériaux de choix pour remplacer les monocristaux fréquemment utilisés dans les cavités lasers du fait de la possibilité de les élaborer sous la forme de pièces de grande taille en des temps relativement courts. Les composés élaborés sous forme de céramiques sont essentiellement les phases grenats ou sesquioxides dopées par des terres rares (*e.g.* YAG:Nd, YAG:Yb, Y₂O₃:Yb).

Le principal challenge pour élaborer des céramiques transparentes pour applications lasers reste l'élimination totale des défauts résiduels du matériau fritté tels que la porosité. Il est en effet bien connu que ce type de défaut conduit à une altération de la transparence et du rendement laser par un phénomène de diffusion de la lumière. Par conséquent, il est utile de comprendre l'évolution de la porosité tout au long des étapes de mise en forme et de traitement de frittage.

Dans ce contexte, la présente étude s'attache à établir une méthodologie adaptée à la caractérisation de la porosité des céramiques de YAG:Nd. Cette méthodologie doit permettre de quantifier la porosité dans une large gamme de valeurs et ceci tout au long de l'étape de frittage (*i.e.* de 50% à moins de 10⁻³% pour une céramique transparente).

Dans le cas où le matériau après frittage est opaque (*i.e.* $P > 0,1\%$), une première approche expérimentale consiste à caractériser la porosité du matériau par traitement d'images obtenues par microscopie électronique à balayage. Les caractéristiques de la porosité ainsi obtenues (répartition en taille des pores, facteur de forme, volume poreux) ont été comparées aux valeurs déterminées par porosimétrie à mercure.

Pour des céramiques de YAG:Nd transparentes (*i.e.* $P < 0,1\%$), la caractérisation de la porosité a été menée par différentes techniques couplées comme le traitement d'images MEB ou TEM, et la microscopie confocale laser à balayage (tomographie optique). Dans le cadre de cette étude, il a été montré en particulier que cette dernière technique de caractérisation permet d'analyser un plus grand volume d'échantillon (quelques mm³) par rapport à l'imagerie électronique et, ainsi, reste plus adaptée aux faibles volumes poreux rencontrés dans les céramiques transparentes. Dans ce dernier cas, des corrélations entre les propriétés optiques (*e.g.* transmittance) et la porosité résiduelle seront établies.

Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique

G. HUCHET¹, G. LECLERCQ¹, S. LAMBERT¹, J. CHEVALIER², C. OLAGNON²,
R. ESTEVEZ³

¹ CEA, DAM, LE RIPAULT, BP 16, 37260, Monts

² MATEIS – INSA Lyon, 7, Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne cedex

³ SIMAP - UMR 5266 CNRS/INPG/UJF, 1130 rue de la Piscine B.P. 75, F-38402 Saint Martin d'Hères cedex

Mots clés : zircone yttrée, projection plasma, propriétés mécaniques, vieillissement hydrique.

Les propriétés réfractaires de la Zircone Stabilisée par l'Yttrium (YSZ) contribuent à sa large utilisation comme barrière thermique dans de nombreuses applications aéronautiques. La technique de projection plasma apparaît alors comme l'une des méthodes d'élaboration les plus appropriées pour recouvrir des pièces de grandes dimensions et de formes variées. Les revêtements YSZ doivent également conserver une tenue mécanique suffisante tout au long de leur durée de vie. Cette dernière dépend non seulement des conditions de mise en forme et des caractéristiques dimensionnelles, mais aussi des modifications microstructurales sous certaines conditions environnementales. Le vieillissement des revêtements céramiques se traduit par la dégradation progressive des propriétés mécaniques sous l'action de l'eau et/ou de la température. Un programme de vieillissement hydrique a été spécialement conçu pour obtenir une équivalence temps-Température-hygrométrie (t, T, %HR) sur des échantillons autoportés de 500µm d'épaisseur, élaborés à partir de YSZ 8% massique stabilisée sous sa forme quadratique. Le suivi d'indicateurs mécaniques, tels que la contrainte à rupture ou le module d'Young, se révèle fort utile pour évaluer l'énergie d'activation du processus de dégradation sur les bases d'un modèle analytique prédictif. Des essais de flexion ont été menés à température ambiante pour quantifier chaque indicateur par prélèvements réguliers en enceintes climatiques (cf. graphe avec la condition 90°C/55%HR). Les diminutions de contrainte à rupture et de module d'Young coïncident avec l'augmentation progressive du taux de fissure (cf. micrographies). Le matériau ne subissant pas de transformation de phase quadratique à monoclinique particulière, l'endommagement du dépôt YSZ résulterait donc de mécanismes de fissuration lente assistés par l'environnement. Les modèles de zones cohésives permettent alors de prédire le comportement en fissuration sous critique du matériau, et notamment le seuil de chargement au-dessous duquel les fissures sont stoppées.

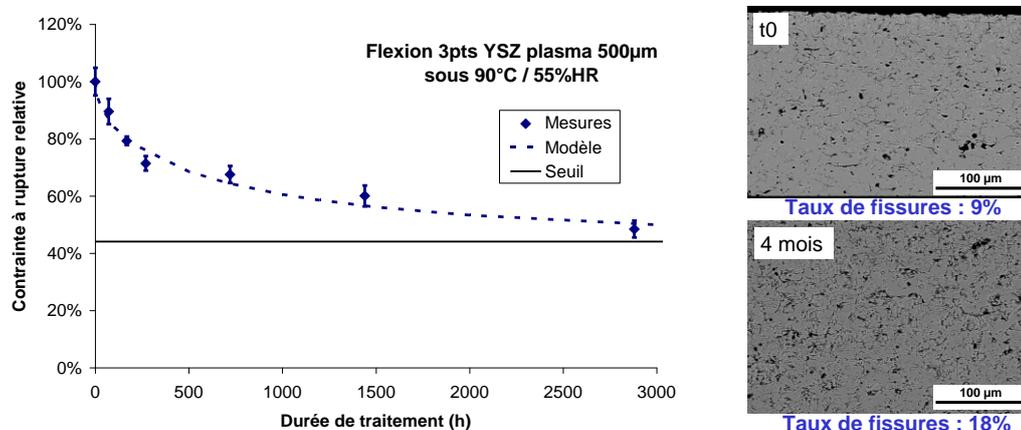


Figure 1 : Evolution de la contrainte à rupture en flexion et du taux de fissures en conditions 90°C/55%HR.

Comportement mécanique et durée de vie de composites C/C

Z. MANÉ¹, P. REYNAUD¹, G. FANTOZZI¹, N. GODIN¹, J. LAMON¹, M. R'MILI¹

¹ Laboratoire MATEIS, INSA-Lyon, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne

Mots clés : composites C/C, comportement mécanique, émission acoustique, endommagement, durée de vie

Le comportement mécanique et l'endommagement à température ambiante des composites C/C tissés sont étudiés. Quatre types d'architectures sont testées : un composite tissé 8 plis [0, 90°], un composite tissé 8 plis [+/- 45°] et un composite Quasi-Isotrope 8 plis. Ceci permet d'évaluer (i) le comportement mécanique de référence de ces composites et (ii) le lien avec l'orientation des plis.

Les essais mécaniques, traction monotone et fatigue cyclique, sont réalisés sur une machine d'essais hydraulique et ils sont instrumentés à l'aide : d'un extensomètre pour mesurer la déformation et d'une chaîne d'acquisition d'émission acoustique équipée de 2 capteurs pour détecter, localiser et caractériser l'évolution de l'endommagement au cours des essais.

Le comportement de ces 3 composites est assez différent, mais s'explique par la proportion de fibres orientées dans le sens de sollicitation (voir Figure 1).

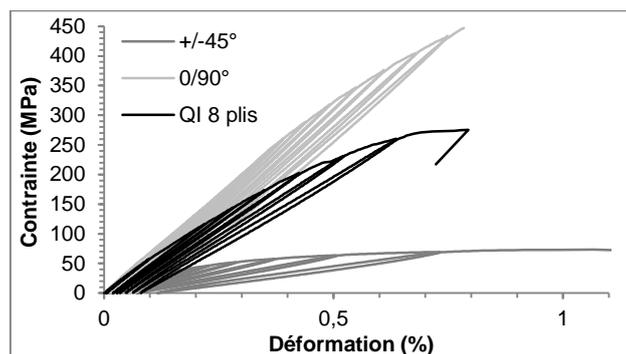


Figure 1 : Comportement en traction monotone à température ambiante des composites [0, 90°], [+/- 45°] et QI 8 plis.

Les propriétés du composite QI 8 plis sont intermédiaires entre celles du [0, 90°] qui sont les plus élevées et celles du composite [+/- 45°] qui sont les plus faibles. L'analyse de ces résultats par une approche micromécanique des stratifiés permet de faire le lien entre les propriétés des composites [0, 90°] et [+/- 45°] d'une part et QI d'autre part. La vitesse de propagation des ondes ultrasonores est également sensible à l'orientation des fibres, notamment à la proportion de fibres alignées avec l'axe de sollicitation. L'étude du comportement en traction monotone permet d'identifier les mécanismes d'endommagement de base notamment au niveau de la fissuration matricielle et inter torons. Ceci permet de définir un cadre expérimental à partir duquel est étudié le comportement en fatigue cyclique et la durée de vie en fonction de la contrainte maximale (essais à température ambiante) et en fonction de l'oxydation (essais à 300°C sous air). On pourra notamment évaluer si les mécanismes de fatigue sont conditionnés par l'endommagement initial lors du premier chargement et par sa propagation en fonction du nombre de cycles.

Caractérisation du réseau poreux des matériaux thermo-structurés

A. PERRET¹, B. MOREL¹, G. FORAY¹, A. BOGNER¹, E. MAIRE¹, B. YRIEIX²

¹ Laboratoire MATEIS INSA de LYON – F - 69621 Villeurbanne Cedex, France

² EDF R&D groupe MMC, Avenue des Renardières - Ecuelles, 77818 Moret-sur-loing cedex, France

Mots clés : Aérogels, Porosité nanométrique, porosimétrie Hg, BET, Tomographie X

Le protocole de Kyoto impose une forte réduction des consommations énergétiques. En France, 65% des logements devront être rénovés au niveau des murs opaques (40% des déperditions). Pour satisfaire ces exigences, des **matériaux thermo-structurés** à base d'aérogels ont été développés. Les aérogels sont des matériaux très poreux (jusqu'à 97%), dont la majorité des diamètres de pore est nanométrique (3-100nm) ; via la loi de Knudsen, la conductivité thermique de l'air présent au sein de ce réseau poreux est ainsi réduite jusqu'à un facteur 5 qui, additionnée à celle du réseau solide, permet d'atteindre des conductivités inférieures à $13 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $25 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour de l'air sec statique. Ces aérogels [1] sont essentiellement disponibles sous forme de matériaux granulaires. A partir de ces grains, des matériaux modèles non liantés, et des matériaux granulaires liantés sont formulés. L'objectif est de **comprendre** pour les **thermo-structurés**, les relations entre les microstructures élaborées et les propriétés thermiques mesurées : (i) existe-t-il un lien direct entre **compacité et conductivité**, (ii) le réseau poreux intra-grains est-il homogène, comment peut-on le décrire, (iii) le réseau poreux 3D inter-grains est-il identique pour les aérogels granulaires avant et après élaboration (iv) l'élaboration modifie-t-elle la distribution en taille des aérogels ?

La mesure des propriétés thermiques s'effectue par un fluxmètre adapté aux très faibles conductivités. La caractérisation microstructurale s'appuie sur des méthodes fines : tomographie X et analyse d'image 3D, FIB, BET, Porosimétrie Hg non intrusive [2], Picnométries (eau, Hg ou hélium).

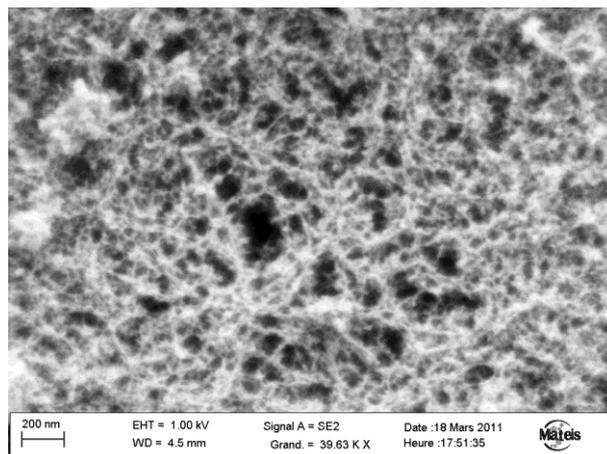
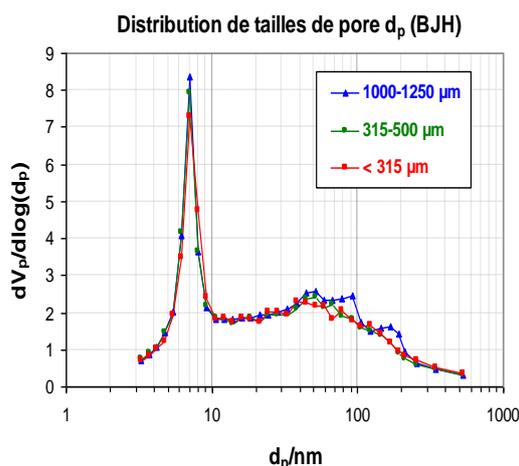


Figure 1 : BET sur 3 tailles d'aérogel granulaire Figure 2 : Micrographie MEB de la surface d'un grain d'aérogel

Références :

[1] J. FRICKE and al., Aerogels: production, characterization, applications, Thin Solid Films 297 (1997) 212–223

[2] R. Pirard et al. Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation, Powder Technology 128 (2002) 242– 247

Etude de revêtements sol-gel hybrides organiques-céramiques sur acier doux

P. AUBRY¹, C. NIVOT², C. DELMOTTE¹, V. LARDOT¹, F. CAMBIER¹

¹ Belgian Ceramic Research Centre, membre d'EMRA, 4 avenue Gouverneur Cornez, 7000 Mons, Belgique

² Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, ZI du Champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge

Mots clés : acier doux, sol-gel hybride, dip-coating, argile, corrosion.

Afin de lutter de manière efficace et durable contre la corrosion de l'acier, les substrats métalliques subissent des pré-traitements avant la couche de peinture organique finale. La toxicité de certains de ces traitements, comme ceux mettant en jeu le Cr (VI), ont amené le développement de nouvelles voies plus soucieuses de l'environnement et immunes pour la santé. L'une des principales alternatives se concentre autour des revêtements sol-gel, et plus précisément des sol-gels hybrides, à la fois organique et céramique. Le but de cette couche sol-gel intermédiaire est double vis-à-vis de la corrosion : elle joue le rôle de couche barrière mais permet également une meilleure adhésion de la peinture organique, renforçant par-là même le caractère protecteur de celle-ci.

Différentes formulations sol-gel ont été étudiées en faisant varier la nature des silanes précurseurs et du catalyseur acide ainsi que les rapports molaires des réactifs introduits. Deux compositions ont retenu notre attention pour leur comportement rhéologique stable dans le temps. Le procédé de revêtement dans son ensemble a également été étudié afin d'optimiser tous les paramètres du protocole expérimental. Dans le but d'améliorer la qualité du revêtement final et de lutter contre la corrosion, l'introduction de particules céramiques au sein de la couche sol-gel, en tant que futurs réservoirs à inhibiteurs de corrosion, a été étudiée. Les revêtements ont été obtenus par dip-coating sur des substrats en acier doux et caractérisés par microscopie électronique à balayage.

Ce travail est effectué dans le cadre du projet CLEARZINC soutenu et financé par le Fond Européen de Développement Régional (FEDER) de l'Union Européenne et le programme Convergence de la Région Wallonne, Portefeuille Revêtement Fonctionnel-Clearzinc (N° contrat : ECV 12020020916F-830030).

Effet des caractéristiques de poudres d'UO₂ modèles sur la microstructure après frittage

Abibatou NDIAYE^(a), Claude Paul CARRY^(b), Jean-Marc CHAIX^(b), Jacques LEHELLE^(c), Philippe SORNAY^(a)

^a CEA, DEN, DEC, SPUA, LCU, F-13108 Saint-Paul-Lez-Durance

^b Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMAP), BP75, F-38402 Saint-Martin d'Hères

^c CEA, DEN, DEC, SPUA, LMPC, F-13108 Saint-Paul-Lez-Durance

Aux parcs nucléaires de génération II/III type REP (Réacteur à Eau sous Pression) sont associés plusieurs enjeux notamment d'accroissement de la manœuvrabilité et de la performance des réacteurs. Pour répondre à ces enjeux, la définition et la qualification de nouvelles microstructures de combustible UO₂ constituent un axe important de progrès. Cependant, les poudres d'UO₂ industrielles sont complexes tant en termes de morphologie, de taux d'agglomération que de composition chimique (taux/nature des impuretés, stoechiométrie). Cela rend difficile l'établissement d'une corrélation directe entre les caractéristiques des poudres et celles des microstructures obtenues après frittage.

Notre approche expérimentale consiste dans un premier temps à développer des poudres d'UO₂ contrôlées, indépendantes des procédés de synthèse industriels et chimiquement stables. De telles poudres permettront de mieux comprendre l'effet de l'empilement granulaire sur l'établissement de la microstructure lors du frittage. Nous avons mis en œuvre, à partir de traitements thermomécaniques reproductibles, des poudres modèles de forme et de taille de particules maîtrisées.

Dans un second temps, le frittage de ces poudres modèles est étudié pour déterminer l'effet de leurs caractéristiques sur le comportement au frittage et sur les caractéristiques des microstructures de frittés obtenues. La figure 1 illustre l'étude effectuée sur deux poudres modèles d'UO₂ de surfaces spécifiques sensiblement identiques mais qui conduisent, après frittage, à l'obtention de microstructures de tailles de grains significativement différentes.

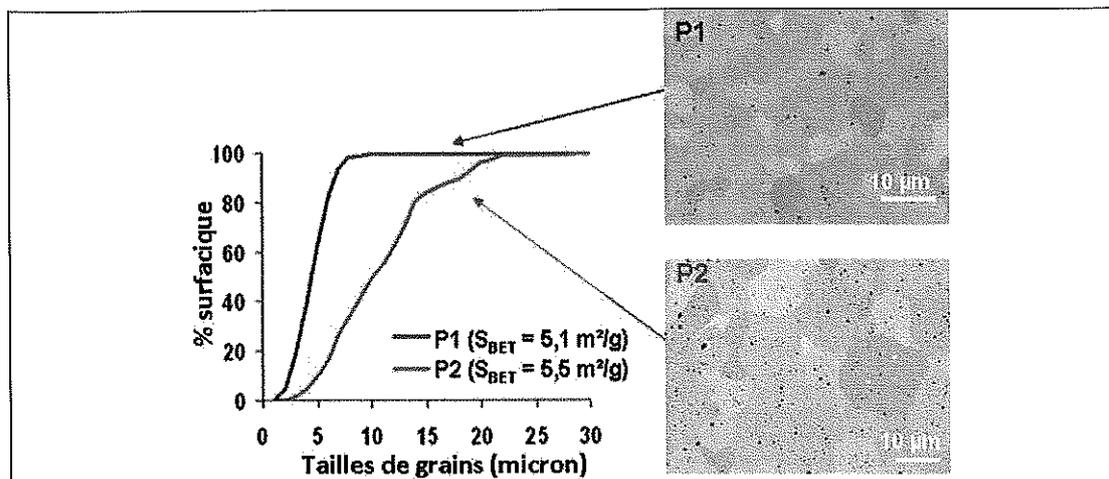


Figure 1: Microstructures à tailles de grains différentes obtenues à partir de deux poudres modèles d'UO₂ contrôlées

Un suivi dilatométrique du frittage est également effectué pour évaluer l'effet des paramètres du procédé (atmosphère de frittage, palier en température et vitesse de chauffe) et d'étudier le retrait des comprimés. Après frittage, la densité des frittés obtenus est mesurée et leur microstructure est finement caractérisée à partir d'un protocole d'analyse d'images. Nous déterminons notamment les distributions de taille de grains et de porosité, en séparant les porosités intergranulaires et intragranulaires.

La présentation inclut les principaux résultats nécessaires à la compréhension du lien entre les caractéristiques des poudres d'UO₂ et celles des microstructures obtenues après frittage.

Approche du frittage à basse température de céramiques nanostructurées à base de silice

*Lucie NGUYEN¹, Alexandre MAITRE¹, Martine LEJEUNE¹, Michaël CHAMBON¹,
Renaud PODOR²*

¹Centre Européen de la Céramique, SPCTS, UMR CNRS 6638, 12 rue Atlantis,
F-87068 Limoges cedex, France.

²Laboratoire de Microscopies Environnementales, Institut de Chimie Séparative de Marcoule
(UMR 5257 ICSM), BP 17171 - 30207 BAGNOLS SUR CEZE Cedex.

Les céramiques nanostructurées à base de silice présentent une grande diversité d'applications industrielles notamment en tant qu'isolant dans le cadre de composants pour la microélectronique. Plus précisément, le but de cette étude est d'obtenir une pièce massive nanostructurée et dense de silice à basse température (inférieure à 1000°C). En effet, l'objectif *in fine* de ce travail est de réaliser un cofrittage de poudres ultrafines de silice et d'argent métallique (Tf = 961°C) pouvant jouer le rôle de matériau d'électrode.

Afin de diminuer la température de frittage de la silice à une température cible de 950°C, plusieurs voies ont été étudiées. Tout d'abord plusieurs poudres nanométriques ont été testées, d'une granulométrie comprise entre 20 et 50 nm, afin d'augmenter la réactivité lors du frittage. Puis, des additifs de frittage ont été introduits afin de favoriser l'apparition d'une phase liquide (cas du système ternaire SiO₂-Bi₂O₃-ZnO) et/ou d'une solution solide (cas du système binaire SiO₂-TiO₂).

Un procédé de mise en forme a été spécifiquement développé pour obtenir des mélanges homogènes. Celui-ci comprend une première phase de mélange à partir de suspensions, suivie d'étapes d'évaporation et d'étuvage. Le mélange pulvérulent est ensuite broyé, tamisé, atomisé et à nouveau séché, broyé et tamisé. Les poudres sont finalement mises en forme sous forme de pastilles par pressage uniaxial à froid. Plusieurs traitements thermiques de frittage ont été appliqués afin d'étudier la cinétique de densification (entre 800°C et 1100°C) avec des maintiens en températures de plusieurs heures. Ces cinétiques ont été confrontées à des lois analytiques de densification afin d'accéder aux mécanismes de transport de matière mis en jeu.

Les transformations de phases et l'évolution de la microstructure ont été suivies par DRX en température mais aussi par des analyses thermogravimétriques. Le suivi de l'évolution des microstructures a été réalisé *in situ* pendant le traitement thermique par microscopie électronique environnemental. Le retrait a été mesuré par dilatométrie et, plus particulièrement, à l'aide d'un montage développé au laboratoire SPCTS.

Elaboration par co-frittage d'une cellule de pile à combustible SOFC de type anode support à base de zircone scandiée

T. REYNIER^(1,2), D. BOUVARD⁽¹⁾, C.P. CARRY⁽¹⁾, R. LAUCOURNET⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratoire SIMAP, Grenoble INP / CNRS / UJF –
BP4, 6 38400 Saint Martin d'Hères, France

⁽²⁾CEA-Liten 17, rue des Martyrs 38054 Grenoble

Mots clés : SOFC, cofrittage, bicouche, dilatométrie optique, modélisation analytique

Dans le domaine des piles SOFC, un des principaux objectifs actuels est la réduction de la température de fonctionnement des cellules en deçà de 700°C, afin de garantir une plus grande durabilité des systèmes électrochimiques et des matériaux de cellules. En outre, le procédé d'élaboration d'une cellule complète comprend actuellement deux voire trois étapes de frittage; une seule opération de frittage pourrait conduire à une diminution conséquente du coût de production de la cellule.

Afin de répondre au premier objectif de réduction de température, des matériaux à hautes performances électrochimiques ont été choisis pour réaliser une cellule à anode support. Ces matériaux ont également été sélectionnés en fonction de leur compatibilité thermomécanique et chimique aussi bien lors de la fabrication (frittage) que de lors de l'utilisation de la cellule. Une zircone stabilisée aux oxydes de scandium et de cérium (10mol.% Sc₂O₃-1mol.% CeO₂-89mol.%-ZrO₂) est utilisée en substitution à la classique zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. Pour la cathode, un matériau à conductivité mixte ionique et électronique est utilisé, Nd₂NiO₄. Un cermet de type Ni/8YSZ a été privilégié pour le matériau du support anodique.

Le procédé de cofrittage de la cellule consiste à assembler deux électrodes avec une porosité d'environ 40% de part et d'autre d'un électrolyte mince (10-20 µm) densifié à au moins 95% (condition d'imperméabilité aux gaz), en une seule opération de frittage. Il a pu être établi que l'électrolyte présentait une densité suffisante à partir d'une température de frittage de 1200°C, mais finalement l'épaisseur de l'anode support (20 à 50 fois supérieure à celle de l'électrolyte et de la cathode) et la différence de retrait support-électrolyte limite le retrait de l'électrolyte dans les directions parallèles à l'anode. Une augmentation de la température de frittage à 1350°C est alors nécessaire pour permettre une densification anisotrope de l'électrolyte (retrait plus important dans la direction de l'épaisseur). A cela s'ajoutent des phénomènes de courbures dues notamment aux différences de cinétique de frittage des matériaux. Le cas du cofrittage d'une demi cellule a été plus particulièrement étudié et expliqué à l'aide d'une confrontation expérience/modélisation. Ces courbures ont d'abord été suivies in situ à l'aide d'un dilatomètre optique puis expliquées à l'aide d'un modèle analytique. Ce travail a permis de conclure que, lors du cofrittage d'un bicouche, la courbure résultante du cofrittage est due à la différence de vitesse de déformation des matériaux et que l'électrolyte, bien que 20 fois moins épais que son support est capable de le faire plier la demi cellule.

Élaboration de céramiques poreuses par consolidation de granules atomisées

G. JEAN¹, V. Sciamanna¹, L. Verbelen¹, M.Gonon¹

¹ UMONs, Faculté Polytechnique, Service de Sciences des Matériaux, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgium

Mots clés : alumine, macroporosité

L'objectif de cette recherche est de développer de nouvelles méthodes pour l'élaboration de céramiques macroporeuses caractérisées par une porosité fortement interconnectée. De tels matériaux ont un fort intérêt pour de nombreux domaines d'application tels que le transfert et le mélange de fluide, la filtration, les implants osseux, etc. Le procédé d'élaboration du matériau doit être suffisamment flexible afin de permettre de faire varier dans une large mesure le taux de porosité (idéalement de 30 à 80 %). Il doit également permettre une certaine flexibilité au niveau de la taille et de la distribution des pores (mono- ou multimodale).

L'originalité de ce travail est de partir d'un empilement de granules céramiques qui est ensuite consolidé par frittage. Ce frittage doit permettre la formation de ponts au niveau des points de contact entre les granules tout en minimisant la densification du matériau. La structure poreuse obtenue par cette méthode peut être vue comme le négatif de celle obtenue par des méthodes sacrificielles utilisant des billes de polymère.

Dans un premier temps, l'étude a été réalisée sur des granules d'alumine obtenues par atomisation. L'effet de la pression sur la densité d'un compact de granules, ayant subi ou non un traitement thermique a été étudié. Par la suite, on a constaté que la consolidation du compact de granules est possible dès 1200°C grâce à l'application d'une faible pression (de 1 à 2 MPa). Il a été également démontré que la structure de la porosité finale peut être modulée en jouant sur le cycle temps-température appliqué. Ainsi il est possible d'obtenir une porosité monomodale (seulement intergranulaire) ou bimodale en conservant la porosité intragranulaire ce qui permet d'augmenter significativement la surface spécifique du matériau.

Frittage micro-ondes de composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

C. MEUNIER¹, D. Zymelka, S. Saunier et D. GOEURIOT¹

¹Centre Sciences des Matériaux et des Structures, UMR 5146
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,
158 Cours Fauriel, 42100 Saint-Etienne cedex2

Email : meunier@emse.fr, Tel: 33 (0) 4 77 42 6679, Fax: 33 (0) 4 77 42 02 49

Mots clés : frittage micro-ondes, multimodes, pertes diélectriques, composites ZTA.

La maîtrise des consommations énergétiques devient de plus en plus un enjeu important pour les industriels. Dans la métallurgie des poudres les traitements thermiques à hautes températures des matériaux, tels que le frittage, nécessitent des besoins énergétiques importants en raison des temps de cycle élevés. En réduisant considérablement ces temps de traitement, le frittage micro-ondes est aujourd'hui une alternative intéressante.

Ce travail a pour objectif de comparer le frittage conventionnel et micro-ondes de matériaux composites ZTA contenant différentes teneur en zircone. La zircone possède des caractéristiques diélectriques lui permettant de s'échauffer sous micro-ondes à une température inférieure à l'alumine [1], il est donc intéressant de connaître les conséquences sur la microstructure d'un tel mode de chauffage.

Les effets du gradient thermique, provoqué par la différence des pertes diélectriques entre la zircone et l'alumine, ont été étudiés en mesurant la distribution de la température de surface des échantillons frittés par micro-ondes, à différents stades du frittage. La comparaison avec un frittage conventionnel permet de mettre en évidence un abaissement des températures pour lesquelles la vitesse de densification est maximale, par l'utilisation d'un chauffage micro-ondes. L'influence de la vitesse de chauffage a également été étudiée sur la microstructure et sur la densification des matériaux traités par micro-ondes.

Références

[1] J.Lasri, P.D. Ramesh et L.Schächter, J Am Ceram Soc, 2000, 83, p1465-68.

CONCOURS PRIX GFC

- THESE -

Journées 2012 du GFC

- Mercredi 4 avril -

Prix GFC de la meilleure thèse

13:50

Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses.

PRUD'HOMME Elodie - Université de Limoges.

14:10

Etude des contraintes résiduelles dans la céramique d'émaillage

MAINJOT Amélie - Université de Paris 13, Université de Liège en Belgique.

14:30

Elaboration d'objets massifs céramiques de type nanocomposites par la voie « polymère précéramiques »

BECHELANY Mirna - Université de Montpellier.

14:50

Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres.

MALINGE Antoine - Université de Bordeaux.

15:10

Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse – compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène

VIVET Aurélien, Université de Limoges.

Résumé de thèse - Elodie Prud'homme

Thèse académique menée au sein du Groupe d'Etude
des Matériaux Hétérogènes

Thèse soutenue le 20 septembre 2011

**Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et
végétaux sur les mécanismes de formation de
géopolymères poreux ou denses**

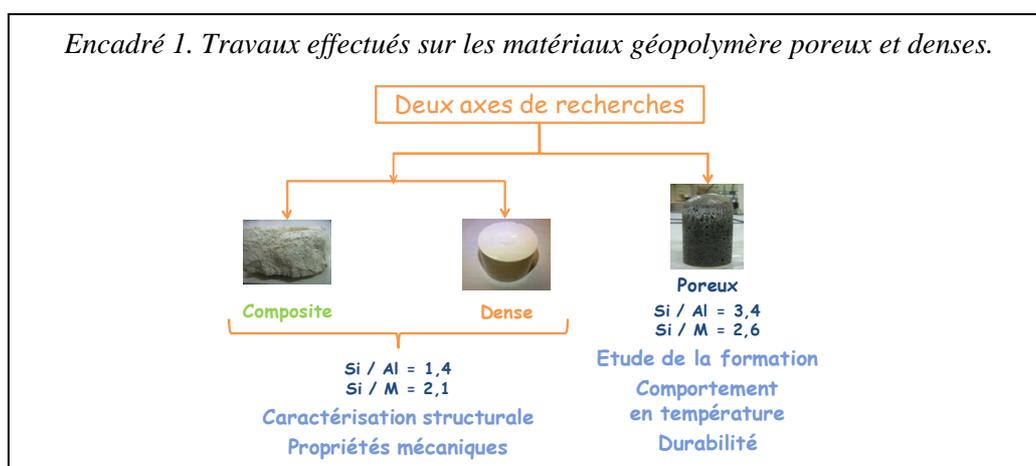
Contexte de l'étude

Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de gaz à effet de serre dans les années 90, le développement de matériaux émettant de faibles émissions de CO₂ durant leur synthèse, tels que les géopolymères, est aujourd'hui un enjeu écologique et économique important afin de fournir une alternative aux matériaux conventionnels. Les matériaux géopolymères ont été mis au point et introduits dans le monde cimentaire dans les années 70 par le professeur J. Davidovits. La synthèse de ces matériaux est réalisée à basse température par activation alcaline d'aluminosilicates. Durant les réactions de polycondensation, les tétraèdres de SiO₄ et AlO₄ se lient alternativement pour former un réseau tridimensionnel et amorphe. Résistant aux attaques acides, à la température et présentant des propriétés mécaniques intéressantes, l'utilisation de ce type de matériaux a été envisagée dans le domaine de l'habitat. Les performances mécaniques et thermiques deviennent alors un enjeu important pour l'utilisation de ces matériaux. L'intégration de sable, de fumée de silice (coproduit industriel) ou de fibres est une technique très répandue afin de modifier les propriétés d'usage des matériaux. Compte tenu de ces facteurs, le développement de ces matériaux au niveau industriel dépend principalement de la connaissance et de la maîtrise de leur mécanisme de formation.

Ce travail a été initié, afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation de matériaux argileux en milieu basique et en présence de différents renforts. La finalité était de comprendre le rôle joué par le cation alcalin, par la variation du rapport Si/Al et par l'introduction de renforts au sein de la matrice géopolymère.

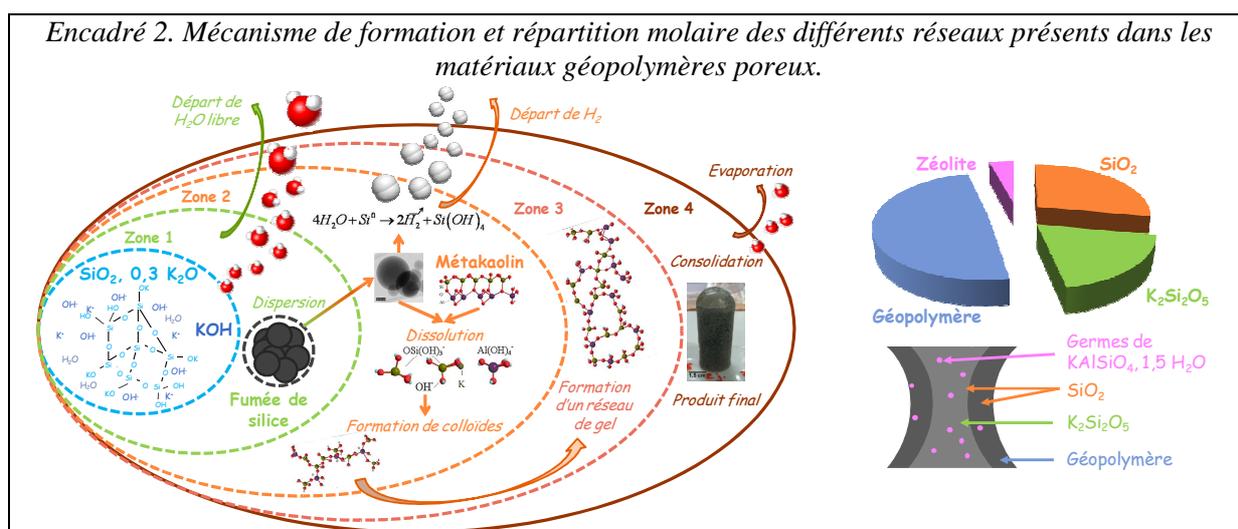
Principaux résultats

De part leur mode de synthèse, les matériaux géopolymères ont une structure pouvant varier suivant le rapport entre le nombre de moles de silicium et d'aluminium introduites dans le mélange réactif. Lors de cette étude, deux types de matériaux ont été élaborés, l'un dense de couleur claire possédant un rapport Si/Al de 1,4 et pouvant être renforcé, et l'autre de rapport 3,4, conduisant à la formation d'un matériau poreux de couleur grise¹. Deux axes de recherches ont ainsi été considérés, permettant l'étude à différents niveaux des matériaux possédant des rapports Si/Al différents et donc des structures et des propriétés différentes (*Encadré 1*).



Les travaux réalisés ont dans un premier temps concerné la **formulation de matériaux géopolymères poreux** à base d'argile, de silicate alcalin, d'hydroxyde alcalin et de fumée de silice. Des mesures par analyse thermique différentielle couplée à un spectromètre de masse (ATD-ATG-SM) montrent que la formation de la porosité du matériau synthétisé est due à la réaction

d'oxydoréduction qui a lieu entre le silicium libre (contenu dans la fumée de silice) et l'eau du mélange conduisant à la formation de dihydrogène. Le matériau géopolymère poreux a été synthétisé en faisant varier différents paramètres tels que l'argile² (métakaolin, kaolin, illite, etc.), le cation alcalin (sodium ou potassium)³, la teneur en eau du mélange, la quantité et le type de silice introduite⁴. Les **études structurales** (RMN du solide (²⁹Si et ²⁷Al), IRTF in-situ, RMN, MEB FEG, DRX in-situ) de ces différents mélanges ont mis en évidence la dissolution des matières premières ainsi que la restructuration du réseau géopolymère, permettant de proposer un schéma réactionnel pour la formation de ces matériaux (*Encadré 2*). Cette étude a été complétée par des tests de lixiviation, qui ont permis de déterminer la valeur du pH naturel de la mousse (11,8), et de mettre en évidence le passage en solution des composés de la mousse. Quatre réseaux distincts à base de silicium ont ainsi pu être identifiés et quantifiés (*Encadré 2*)⁵.

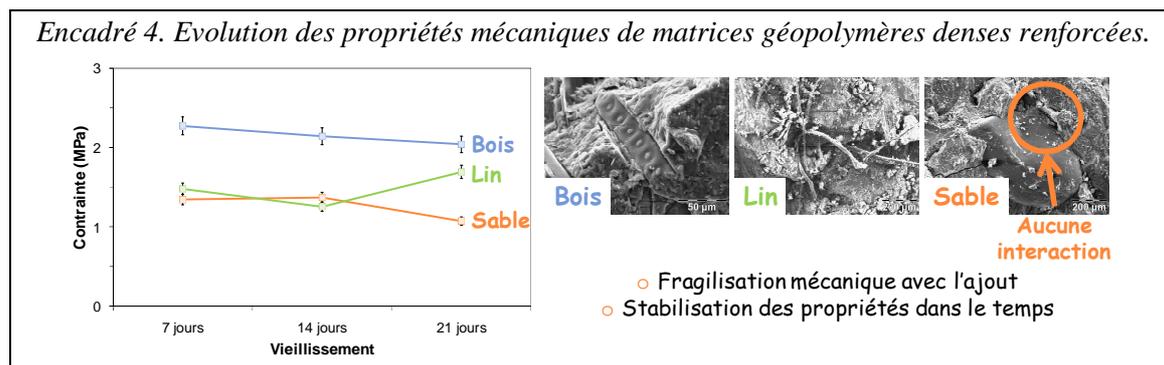


L'étude de la morphologie et des propriétés d'usage du matériau poreux ainsi obtenu montre un fort taux de porosité multi-échelle (*Encadré 3*). Cette fonctionnalité laisse entrevoir des applications importantes de cette mousse dans le domaine de l'isolation pour le bâtiment. Les mesures de **conductivité thermique**, évaluée par la technique du fluxmètre, ont révélé une faible conductivité, de l'ordre de $0.13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ⁶. Des **mesures d'adhérence** sur le bois ont également été réalisées en double-cisaillement, mettant en évidence des propriétés naturelles d'adhésion de la mousse ($\sigma_{\text{max}}=1,3 \text{ MPa}$)⁷. Une première voie est leur utilisation en tant que mortier dans un matériau assemblé.



L'autre partie des travaux a concerné l'étude du renforcement de la matrice géopolymère dense par l'ajout de composés minéraux ou végétaux⁸. Les propriétés mécaniques ont été évaluées en **flexion 4 points**. Le rôle déterminant du cation potassium a été mis en évidence, puisqu'il permet une amélioration des propriétés mécaniques. Les **interactions chimiques** entre la matrice et les différents renforts sont responsables de la diminution des valeurs de contrainte à la rupture. En effet, quel que soit le type de renfort, l'attaque hydroxyle entraîne soit le passage en solution d'espèces

siliceuses soit l'altération de la partie végétale, ayant pour effet de modifier la tenue mécanique tout en entraînant une stabilisation dans le temps (*Encadré 4*).



Conclusion

Ces différents matériaux à base de matrices géopolymères présentent des propriétés d'usage et de durabilité qui en font d'excellents candidats pour des applications dans le domaine de l'habitat. Généralement envisagés comme substituant au ciment traditionnel, ces travaux ont permis de donner une nouvelles perspectives d'utilisation à ces matériaux en tant qu'isolant thermique.

La formation innovante de matériaux poreux par ajout de fumée de silice permet la revalorisation de ce co-produit de l'industrie, et permet d'inscrire ce matériau dans un cycle de vie respectueux de l'environnement. En effet, ces matériaux utilisent des ressources naturelles ne nécessitant pas de traitement préalable. Leur synthèse à basse température induit un faible impact énergétique et conduit à l'obtention de propriétés d'usages très intéressantes pour de possibles applications dans le domaine du bâtiment. Ces matériaux une fois utilisés peuvent également être intégrés à nouveau dans un matériau géopolymère. Ces deux types de matériaux s'intègrent donc dans le contexte du développement d'éco-matériaux innovants respectueux de l'environnement tout au long de leur cycle de vie.

Les travaux de recherche réalisés au cours de cette thèse ont conduit à un nombre important de publications et de communications lors de congrès de part leur caractère innovant dans ce domaine des éco-matériaux. Le grand intérêt de plusieurs industriels pour les différentes propriétés de ces nouveaux matériaux a permis la mise en place de plusieurs thèses, contrats de recherche et post-doctorats.

Références bibliographiques

- ¹ E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arij-Clacens, J-M. Clacens, S. Rossignol, J. Eur. Ceram. Soc. 30, 2010, 1641-1648.
- ² E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, App. Clay Sci. 51, 2011, 15-22.
- ³ E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J-M. Clacens, S. Rossignol, J. Non-Cryst. Solids 357, 2011, 1270-1278.
- ⁴ E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, soumise (Chemistry of materials).
- ⁵ S. Delair, Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, soumise (Corrosion).
- ⁶ J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith, J. Mater. Sci. ,47, 2012, 391-396.
- ⁷ E. Prud'homme, P. Michaud, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, E. Joussein, N. Sauvat, Ceramic Engineering and Science Proceedings 31, 2010, 3-10.
- ⁸ E. Prud'homme, P. Michaud, S. Rossignol, Géomatériaux composites synthétisés à partir de produits naturels ou de coproduits industriels, Les écomatériaux - Revue des composites et des matériaux avancés 20, 2010, 335-352.

Etude des contraintes résiduelles dans la céramique d'émaillage

L'émaillage des prothèses dentaires génère des contraintes résiduelles dans la céramique d'émaillage et l'infrastructure durant le procédé de refroidissement. La connaissance de leur distribution en fonction de la profondeur peut aider à comprendre les échecs, notamment l'écaillage de la céramique cosmétique, une complication fréquente avec les prothèses à infrastructure zircon.

Le premier objectif de ce travail a été d'adapter une méthode industrielle, la méthode du trou incrémental, à l'usage dentaire, et de démontrer sa validité pour mesurer les contraintes résiduelles dans des disques en métal (VM) ou en zircon (VZr) émaillés. La méthode développée, présentée dans les premiers chapitres, permet de mesurer des contraintes de très faible module notamment grâce au développement d'une chaîne électrique de mesure très sensible.

Le second objectif était d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement, de l'épaisseur de la céramique d'émaillage et de l'infrastructure, et de comparer les mesures dans les échantillons VM et VZr. Les résultats décrits dans les chapitres suivants révèlent que les échantillons VM ont toujours montré un profil qui commence par des contraintes en compression à la surface, ces contraintes diminuant progressivement avec la profondeur, puis ré-augmentant à nouveau. Les échantillons VZr ont montré des profils de contraintes variables, certains décrivant une courbe plus défavorable, dans laquelle les contraintes en compression à la surface deviennent des contraintes en tension en profondeur. Une théorie en deux étapes est décrite pour expliquer le développement des contraintes dans les échantillons métal, et une théorie en trois étapes, comprenant l'hypothèse de la transformation de phase, est proposée pour les échantillons zircon. Le ratio adéquat entre l'épaisseur d'émaillage et de zircon est difficile à définir, et les procédures de refroidissement lent ne semblent pas bénéfiques pour les échantillons VZr.

Mots-clefs

Contraintes résiduelles, Trou incrémental, Céramique dentaire, Couronnes dentaires, Zircon, Céramique d'émaillage

ÉLABORATION D'OBJETS MASSIFS CÉRAMIQUES DE TYPE NANOCOMPOSITE PAR LA VOIE « POLYMÈRE PRÉCÉRAMIQUE »

Le cahier des charges de plus en plus strictes des industriels en termes de matériaux de fonction requiert une amélioration constante des performances des céramiques conventionnelles. Cette amélioration souvent associée à la combinaison de plusieurs propriétés dans un seul et même objet, passe entre autres par le développement de nouveaux matériaux dont la conception et le choix des compositions doivent permettre d'atteindre les propriétés visées. L'incorporation d'ajouts ou de renforts de taille nanométrique dans les matrices céramiques permet dans de nombreux cas d'améliorer les propriétés de la matrice seule, voire même de lui conférer de nouvelles fonctionnalités. Cette association de deux matériaux dont un est élaboré à l'échelle nanométrique a permis de développer les **nanocomposites**. Cependant, d'intenses activités de recherche sont menées à travers le monde sur ces matériaux. Elles débouchent dans des secteurs variés du marché à forte valeur ajoutée comme les domaines du biomédical, de la catalyse, de l'énergie, de la microélectronique, de l'aérospatiale, de l'horlogerie et la joaillerie,...

Le présent travail, principalement lié à des applications industrielles, a pour objectif de préparer de nouvelles compositions de céramiques de type nanocomposite sous forme d'objets massifs (i) avec entre autres des propriétés décoratives et mécaniques ; les applications ciblées sont celles des secteurs de l'horlogerie, de la joaillerie et du secteur nucléaire et (ii) avec des propriétés thermostructurales adaptées à une utilisation dans le cœur des réacteurs nucléaires.

Le premier type de nanocomposite céramique étudié dans ce travail concerne le système ternaire Si/M/N de type $nc\text{-MN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (dans lesquels M est un métal de transition (Ti, Zr, Hf), *nc* symbolise une phase « nanocristaux », et *a* une matrice amorphe). Ces compositions sous forme de dépôt sont connues pour proposer des propriétés intéressantes telles qu'une dureté très importante, un point de fusion élevé, une inertie chimique et des propriétés décoratives qui leur confèrent un caractère multifonctionnel. Le second type de nanocomposites concerne la préparation de systèmes carbures de type Si/M/C pour le combustible, son gainage et les structures de cœur des réacteurs nucléaires de futur génération. En effet, l'amélioration des performances des filières REP ou RNR-Na, et le développement de la filière RNR-G passent par le développement de nouveaux éléments combustibles et absorbants dont la conception et le choix des matériaux doivent permettre leur tenue en température, en pression, aux fluences neutroniques et à leur environnement immédiat pendant toute la durée de vie du combustible et en conditions normales et accidentelles.

La majorité des techniques de préparation de nanocomposites céramiques à base de silicium et de métaux de transition qui sont reportées dans la littérature se limite à la réalisation de revêtements ou de dépôts sur substrats, par exemple pour protéger des outils de coupe. Pour étendre les géométries

disponibles pour ce genre de matériaux, il est primordial de traiter de l'élaboration et de la mise en forme des nanocomposites et d'associer la méthode de préparation du nanocomposite au contrôle des caractéristiques microstructurales. Cette démarche doit aboutir *in fine* à la maîtrise des propriétés physico-chimiques d'intérêt. Le développement ou l'exploration de méthodes d'élaboration innovantes constitue de ce fait une démarche indispensable dans la mesure où ces méthodes peuvent conduire à des apports substantiels en termes de propriétés. Dans ce contexte, une méthode chimique, la voie « polymère précéramique » a été mise en œuvre pour générer ces nanocomposites sous forme d'objets massifs.

Dans le premier chapitre une étude bibliographique générale a été réalisée pour replacer les nanocomposites dans le contexte général des recherches dans le domaine de la nanotechnologie. Les différentes familles de nanocomposites seront présentées ainsi que leurs principales méthodes de synthèse. Cette partie s'intéressera plus particulièrement aux nanocomposites de type Si-M-N et de l'intérêt de la voie « polymère précéramique » pour concevoir des objets massifs céramiques de type nanocomposite.

Le deuxième chapitre sera dédié à la synthèse puis à la caractérisation de polymères précéramiques de type polymétallosilazane qui, par des traitements thermiques appropriés et sans mise en forme préalable, conduisent à des nanocomposites dans lesquels des nanocristaux de nitrures métalliques (*nc*-MN avec M = Ti, Zr et Hf) seront dispersés dans une phase de nitrure de silicium. Ces nanocomposites sont alors caractérisés par différentes techniques afin de sélectionner les paramètres opératoires conduisant aux nanocomposites souhaités (*e.g.* matrice amorphe de nitrure de silicium) avec les propriétés visées (*e.g.* coloration).

Dans un troisième chapitre, l'étude vise à modifier chimiquement ces polymétallosilazanes afin qu'ils soient adaptés à la conception d'objets massifs par compactage à chaud des polymétallosilazanes puis traitement thermique des compacts polymères. Des techniques de caractérisation sont alors mises en œuvre sur l'ensemble du procédé pour suivre la transformation du compact polymère en objet massif. Les propriétés mécaniques de ces derniers sont notamment discutées.

Dans le dernier chapitre, nous présentons des résultats préliminaires sur i) l'utilisation de la technique *Spark Plasma Sintering* pour optimiser la qualité des objets massifs ii) sur l'ajout d'un second métal au système ternaire Si-Ti-N et iii) l'élaboration de nanocomposites de structure autour de systèmes carbures et carbonitrures, seuls matériaux compatibles en termes de performances thermomécaniques et de résistance chimique avec les niveaux de température recherchés dans les réacteurs nucléaires du futur.

ETUDE DU FRITTAGE DE POUDRES DE CARBURE DE SILICIUM DE TAILLE NANOMETRIQUE. APPLICATION A L'ELABORATION DE FIBRES

Le développement de l'énergie nucléaire dans un cadre pérenne nécessite actuellement le développement de nouveaux réacteurs, dits de quatrième génération. Ceux-ci ont pour objectifs de minimiser les déchets radioactifs et d'utiliser au mieux les ressources naturelles en combustible, de manière à inscrire le nucléaire dans une démarche de développement durable et respectueuse de l'environnement. Les matériaux de gainage entrant dans la constitution de l'élément combustible doivent être capables de supporter des températures avoisinant 1000°C en fonctionnement nominal. De plus, ils doivent garantir, tout au long de leur durée de vie, le confinement de la matière fissile et des produits de fission ainsi que la tenue mécanique du combustible, le tout sous flux neutronique intense. Grâce à leur stabilité structurale à haute température et sous irradiation, les composites à matrice céramique $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ se sont avérés être des candidats de choix.

Dans le cadre de ce travail, l'accent a été porté sur les fibres de carbure de silicium entrant dans la composition de ces composites. Celles-ci sont élaborées par un procédé basé sur des étapes de filage, réticulation puis céramisation d'un précurseur polymère de type polycarbosilane. Ce dernier a permis l'élaboration de fibres de grande pureté (Hi-Nicalon S, Tyranno SA3 et Sylramic) dont le développement est réalisé essentiellement au Japon et échappe actuellement à tout contrôle stratégique de l'Europe.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et propose d'évaluer un processus original d'obtention de fibres de SiC par un procédé dérivé de la métallurgie des poudres : Il consiste en la mise en forme par extrusion de poudres de SiC dans un liant polymère, suivi de plusieurs traitements thermiques visant à éliminer le liant et à densifier le matériau par frittage. Cette dernière étape détermine en grande partie les caractéristiques de la fibre (taille des grains, composition, propriétés mécaniques,...). Par ailleurs, l'aptitude au frittage d'une poudre est a priori accrue à mesure que sa taille est réduite. De ce fait, ce travail a été axé autour de trois axes principaux : (i) la maîtrise du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique; (ii) la maîtrise de la microstructure du SiC fritté et (iii) le développement de méthodes de mise en forme de fibres.

Le carbure de silicium possède des liaisons fortement covalentes et admet un domaine hors de sa stoechiométrie très restreint (composé ligne). Il en découle que le frittage de ce dernier est complexe et nécessite l'introduction d'ajouts pour obtenir une densification acceptable. Par ailleurs, le domaine d'application concerné, ainsi que les objectifs attendus, ajoutent à ce procédé plusieurs difficultés :

D'une part, la densification doit être réalisée sans application de contraintes mécaniques (frittage naturel) afin de pouvoir développer à plus long terme un procédé d'élaboration en continu.

D'autre part, le frittage du SiC en phase liquide (qui représente la majorité des études actuelles) par le biais d'oxydes tels que l'oxyde d'aluminium ou d'yttrium est à proscrire. Ces composés sont en effet instables sous irradiation neutronique et donnent naissance à une phase intergranulaire dont la température de ramollissement est proche de la température de fonctionnement prévue pour les matériaux de gainage du combustible.

A partir d'études bibliographiques, des ajouts promouvant le frittage en phase solide du SiC ont été sélectionnés : le couple carbure de bore (B_4C)/carbone ainsi que le couple nitrure d'aluminium (AlN)/carbone.

Des expériences de frittage sur des matériaux modèles (pastilles) composés de poudres de taille voisine à 50nm, à des températures comprises entre 1900 et 2100 °C, ont démontré la nécessité d'utiliser le carbure de bore comme ajout de frittage, lui seul permettant l'obtention de densités relatives supérieures aux objectifs fixés (95%). Néanmoins, le frittage est accompagné d'une importante croissance granulaire, d'un facteur environ égal à cent (figure 1-a). De plus, ce grossissement des grains est exacerbé par la transformation du SiC cubique ($SiC \beta$) initial en SiC hexagonal ($SiC \alpha$), à partir des défauts d'empilements présents initialement. La croissance de ce dernier est en effet très rapide et conduit à la formation de plaquettes de SiC dont les tailles peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

Le suivi in situ des retraits des échantillons au cours des traitements thermiques a montré l'intérêt d'appliquer des vitesses de montée en température élevées ($> 50^\circ C/min$) afin de limiter le grossissement des grains, tout en conservant la densification du matériau.

Par ailleurs le contrôle de la transformation $SiC \beta \rightarrow SiC \alpha$ a été réalisé grâce à l'ajout simultané de carbure de bore et de nitrure d'aluminium. En particulier, des pièces denses composées presque exclusivement de $SiC \beta$ sous la forme de grains equiaxes ont été élaborées malgré une température de frittage bien supérieure à la température de transformation (figure 1-b). Tandis que le bore accroît la mobilité des atomes de carbone et de silicium lors du frittage, l'azote présent en solution solide dans le SiC modifie la cinétique de transformation.

Enfin, l'ajout de carbone libre est indispensable pour le frittage du SiC car il permet de réduire les oxydes en surface des poudres. Cet ajout de carbone est généralement introduit indirectement suite à la pyrolyse d'un liant précurseur. Celui-ci est généralement source de créations de défauts au sein du matériau, lié à une mauvaise répartition de cet élément. Une méthode originale pour éviter l'apport de carbone consiste à modifier les surfaces des poudres de SiC par réaction chimique avec le chlore. Les espèces oxydes (de type SiCO) sont alors transformées en carbone microporeux. Une étude de ce traitement a permis de déterminer les cinétiques de transformation d'une poudre de SiC de taille nanométrique. Des conditions expérimentales (température, temps de traitement) propices à la transformation superficielle des poudres (SiC-Plasma) ont dès lors été déterminées. La démarche globale a ensuite été validée à travers la densification de ces mêmes poudres, sans ajout supplémentaire de carbone, à l'aide de 1% pds de B_4C (densité relative voisine de 95%).

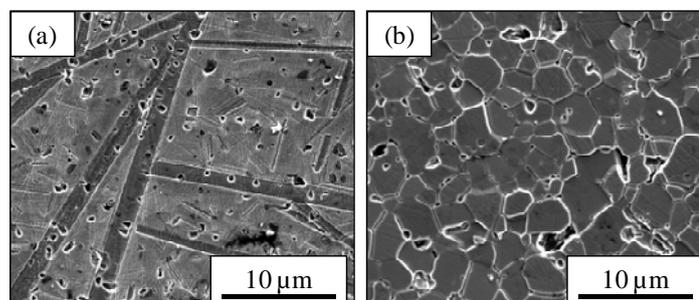


Figure 1 : Morphologie de SiC frittés à 2000°C à l'aide de différents ajouts. (a) 1%pds B_4C + 6%pds C ; (b) 1%pds B_4C + 6%pds C + 10%pds AlN.

La fin de ce travail de thèse a consisté en la mise en forme et le frittage de fibres de carbure de silicium. Pour cela, des fibres en cru polymère/poudre contenant environ 50% en volume de poudres

ont été réalisées selon deux méthodes : (i) Par extrusion et séchage de solutions concentrées en PVC chargées de poudres céramiques et (ii) par extrusion et coagulation en phase aqueuse d'une solution de PVA contenant des poudres céramiques. Ces voies ont été réalisées en collaboration avec la société Rhovyl et le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) respectivement. En l'absence du contrôle de la tension lors des préparations, les filaments obtenus présentent des diamètres compris entre 50 à 150 micromètres, et une section circulaire pour ceux mis en forme par coagulation (figure 2).

Le traitement à haute température de ces fibres a mis en valeur la différence majeure de comportement au frittage entre les matériaux modèles massifs et les fibres. En effet, le rapport surface/volume étant multiplié par 100 dans le cas des fibres, les phénomènes de décomposition du carbure de silicium jusqu'ici négligés prennent une importance capitale et conduisent à la formation de fibres presque exclusivement composées de carbone. Plusieurs pistes ont été évaluées afin de remédier à ce problème. Parmi elles, la formation d'une gaine de carbone par passage dans une solution de résine semble la méthode la plus adaptée pour éviter la décomposition du SiC mais aussi pour éviter le collage des fibres entre elles lors du frittage.

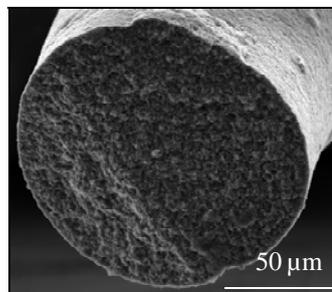


Figure2: Fibre de SiC mise en forme par coagulation du PVA.

Ce travail de thèse a permis la mise en place d'une stratégie globale d'élaboration de fibres de carbure de silicium et ouvre la voie vers de nombreuses perspectives.

L'application et le contrôle de l'étirage des fibres crues lors de leur mise en forme devraient notamment conduire à la réalisation de fibres dont le diamètre approche celui des fibres commerciales (environ 10 micromètres).

Le frittage de ces fibres doit encore être maîtrisé mais la formation d'une gaine de carbone empêchant leur décomposition apparaît comme une solution prometteuse. L'élaboration de fibres de SiC pour des applications moins contraignantes (aéronautique, ...) rendrait néanmoins possible l'introduction d'ajouts pour lesquels le frittage est réalisé à des températures plus basses (frittage en phase liquide). L'utilisation de ces ajouts (exemple : Al_2O_3 , Y_2O_3) permettrait ainsi de limiter ce phénomène de décomposition.

Enfin, ce procédé ouvre la voie à un large panel de poudres susceptibles de se substituer au carbure de silicium. Des fibres céramiques à base de carbure de bore, de nitrure de silicium, etc... peuvent dès lors être imaginées.

Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène pour la production de gaz de synthèse - Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène

Contexte de l'étude

L'étude de matériaux à conductivité mixte connaît un intérêt croissant depuis plusieurs années, principalement lié au développement des électrodes pour les piles à combustible SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) ou des réacteurs catalytiques membranaires, comme par exemple ceux assurant le reformage du méthane pour la production de gaz de synthèse (H_2+CO). Dans ce dernier cas, la conduction mixte du matériau constituant la membrane se traduit par une semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane sous l'action d'un gradient de pression partielle d'oxygène qui permet la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie sans circuit électrique extérieur. L'étude de ces propriétés de matériaux est un axe de recherche du SPCTS dans le cadre du laboratoire commun SPCTS/Air Liquide.

Objectifs

L'objectif de mon travail de thèse était le développement de membranes denses à structure pérovskite du type $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ qui offrent à la fois une excellente semi-perméabilité à l'oxygène et une bonne stabilité chimique sous une large gamme de pression partielle d'oxygène (de $0,21$ à 10^{-19} atm) à haute température ($>700^\circ C$). Cependant, les mécanismes limitant le transport d'oxygène à travers ces membranes étaient encore à ce jour mal identifiés. L'objectif second de ma thèse était de mieux cerner et comprendre les mécanismes limitant les performances des membranes céramiques développées au laboratoire commun afin de d'orienter mes recherches vers des matériaux et architectures de membranes plus performants.

Dispositif expérimental

Dans l'optique de mieux cerner les mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane, les études ont porté sur la mesure de semi-perméation à l'oxygène de membranes céramiques à l'aide d'un nouveau montage de caractérisation que j'ai conçu en collaboration avec le LEPMI de Grenoble. Ce montage a été mis en place au SPCTS durant mon stage de master recherche puis je l'ai développé et amélioré au cours de ma thèse.

L'originalité de ce dispositif de mesures repose sur l'utilisation d'un système d'électrodes composé d'une micro-électrode en zircon et d'une électrode en platine, en vue de mesurer le gradient de potentiel électrochimique de l'oxygène sur chaque face de la membrane.

La membrane, mise en forme par coulage en bande, est placée dans le réacteur entre deux chambres étanches contenant chacune une atmosphère définie en pression partielle d'oxygène (argon et air). Dans chaque chambre, un système de deux électrodes permet de mesurer l'activité de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane (figure 1). L'intérêt de cette nouvelle technique de mesure est de dissocier les différents mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane : (i)

échanges de surface avec l'atmosphère côté surface réductrice et côté surface oxydante et (ii) diffusion en volume.

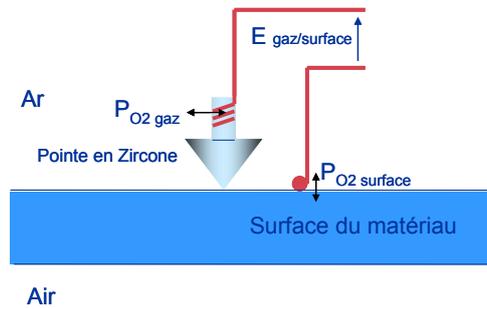


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental permettant la mesure de l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane

A partir de la loi de Nernst (relation 1), il est alors possible de déterminer la pression partielle de l'oxygène à la surface de la membrane :

$$\text{Relation 1 } E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{\text{surface}}}{P_{\text{gaz}}} \right)$$

Résultats

A partir des mesures réalisées avec le système d'électrodes, il est possible de définir le profil de pression partielle de l'oxygène à travers la membrane. La figure 2 schématise ce profil à travers une membrane de type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ à 900°C sous un gradient air/argon. Les différentes contributions entre échanges de surface côté réducteur et côté oxydant ainsi que la diffusion en volume peuvent être évaluées. Nous observons un saut d'activité de l'oxygène très important sur la surface réductrice de la membrane (côté argon ou méthane), ce qui permet d'identifier la nature du mécanisme limitant le transport d'oxygène à travers la membrane. Le mécanisme limitant correspond donc dans ce cas aux échanges de surface sur la surface réductrice de la membrane.

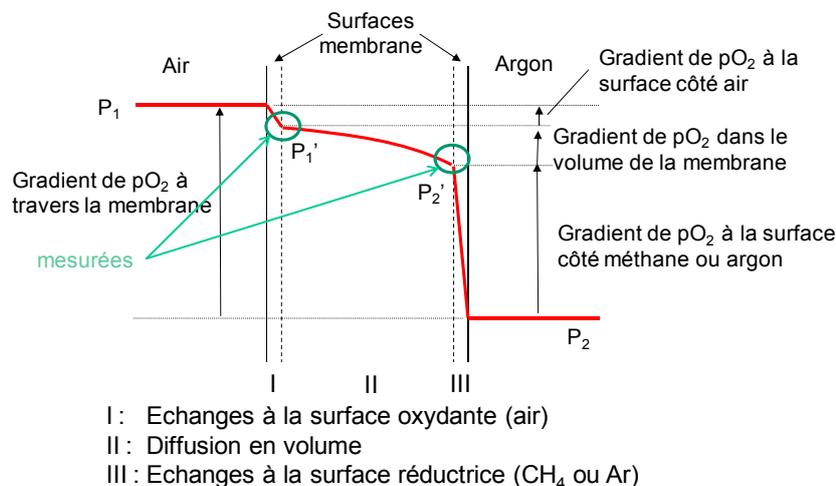


Figure 2 : Gradient de pression partielle d'oxygène à travers une membrane de type $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ à 900°C .

Les paramètres tels que la température, les taux de substitutions en strontium et en gallium, ainsi que l'influence du gradient de pression partielle d'oxygène imposé à la membrane, ont été étudiés.

En parallèle, cette approche a été complétée par une étude des propriétés de conduction (D^* (diffusion volumique), σ (conductivité électrique)) et d'échanges de surface (k^*) des différentes compositions de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$. Ces mesures ont été effectuées par la méthode d'échanges isotopiques $\text{O}^{16}\text{-O}^{18}$ en collaboration avec l'ICMCB de Bordeaux et par mesures de conductivité électrique. L'objectif était de donner des caractéristiques sur les mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane, et de comparer ces résultats à ceux obtenus par les mesures d'activité de l'oxygène à la surface de la membrane pour valider les résultats.

Cette meilleure compréhension des mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane m'a permis d'orienter mes recherches vers l'élaboration de nouvelles architectures de réacteurs catalytiques membranaires. Deux voies ont été développées pour améliorer les performances en flux d'oxygène des membranes :

- Modifier l'état de surface des membranes, notamment de la surface réductrice. Pour augmenter les échanges de surface, le but a été de développer au maximum la surface d'échanges entre la membrane et l'atmosphère l'environnant. La première étape a été de déposer à la surface de la membrane une couche poreuse par sérigraphie puis un sol ultra-divisé de pérovskite a été élaboré et déposé sur la surface permettant d'augmenter très fortement les échanges avec l'oxygène, améliorant les performances de plus de 30 fois par rapport à une membrane classique.
- Après modification de l'état de surface des membranes, il a fallu diminuer l'épaisseur des membranes pour améliorer les performances (le mécanisme limitant est déplacé vers le volume de la membrane quand les échanges de surface sont très fortement améliorés). J'ai alors développé une mousse ultra-poreuse en pérovskite servant de support mécanique à la membrane dense permettant de passer d'une épaisseur d'environ 1mm à 200 μm pour la membrane et j'ai développé des membranes à gradient de composition en strontium permettant d'accommoder la dilatation chimique induite, engendrée par le gradient de pression partielle d'oxygène imposé de part et d'autre de la membrane, augmentant ainsi la tenue mécanique des membranes.

Journées 2012 du GFC

- Jeudi 5 avril -

Session **Procédés**

8:00 – Densification et évolution microstructurale de mélanges de poudres céramiques en frittage micro-ondes, Guyon A.

8:20 – Développement d'un nouveau procédé de frittage flash, DCRS Dynamic Compaction Resistance Sintering, Acquier P.

8:40 – Fonctionnalisation de la surface de textiles en polyéthylène téréphtalate par croissance de nanostructures de ZnO, Champagne P.

9:00 – Study of the ceramic matrix composites densification by boiling process, Serre A.

9:20 – Obtention d'alumines polycristallines transparentes par SPS : vers une limite de la transmission optique, Lallemant L.

Session **Caractérisation - Techniques**

10:10 – Etude de matrices géopolymères à porosité contrôlée par spectroscopie infrarouge, Autef A.

10:30 – Application de la technique de corrélation d'images numériques pour étudier le comportement non linéaire de céramiques flexibles, Belrhiti Y.

10:50 – Mesure de l'expansion volumique dans un réfractaire induite par la corrosion, De Bilbao E.

11:10 – Apport de la micro-spectrométrie Raman à l'étude des transformations de phase à l'olivine en température, Michel R.

Densification et évolution microstructurale de mélanges de poudres céramiques en frittage micro-ondes

A. GUYON¹, D. BOUVARD¹, C.P. CARRY¹, J.M. CHAIX¹

Laboratoire SIMaP, Grenoble INP / CNRS / UJF, BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères

Mots clés : frittage ; micro-ondes ; composites ; alumine ; zircone.

Les évolutions macroscopiques et microscopiques de divers mélanges de poudres alumine - zircone yttrée ont été étudiées en frittage micro-ondes et comparées à celles de ces mêmes poudres en frittage conventionnel (dilatomètre vertical) pour une même vitesse de chauffage (25°C/min). Les expériences de frittage micro-ondes ont été réalisées dans une cavité monomode résonante (2,45GHz) sous champ électrique dominant ; la température a été mesurée sur la surface supérieure des échantillons via un pyromètre bi-chromatique. A puissance incidente constante, la vitesse de chauffage a été contrôlée en changeant la position du piston court-circuit fermant la cavité. Les compositions étudiées incluent de l'alumine nanométrique pure (15 m²/g), de la zircone yttrée nanométrique pure (32 m²/g, 3% mol. d'oxyde yttrium), et de l'alumine contenant différentes fractions volumiques de zircone yttrée. Les comprimés de poudres ont été obtenus par pressage uniaxial suivi d'une compaction isostatique à froid. Les pressions de compaction ont été ajustées pour obtenir des comprimés à cru avec une densité relative identique (environ 50%) pour les différentes poudres.

L'alumine est connue pour être transparente aux micro-ondes à relativement basses températures et ne pourrait donc pas être chauffée directement à des températures suffisantes pour permettre le frittage des comprimés [1]. A l'opposé, la zircone couple plutôt bien avec le champ électrique et peut être frittée par chauffage micro-ondes direct [2]. L'étude des composites alumine - zircone montrent que 3 vol.% de zircone dans l'alumine sont suffisants pour atteindre la température de frittage, avec la zircone agissant comme un suscepteur interne. Les densités obtenues après frittage micro-ondes à différentes températures ainsi que les microstructures associées ont été comparées à celles obtenues par frittage conventionnel. Les échantillons frittés dans le four micro-ondes présentent une densité plus élevée pour une température donnée ; cette observation suggère une accélération de la densification par chauffage micro-ondes dès les basses températures. Les microstructures observées après frittage conventionnel sont homogènes alors qu'elles sont hétérogènes après frittage micro-ondes du fait de gradients thermiques. Les différences mises en évidence à l'échelle macroscopique et microscopique sont discutées en termes de modes de chauffage, de températures, de fractions volumiques de zircone dans l'alumine et de trajectoires de frittage.

Références

- [1] J. Samuels, and J. R. Brandon, Journal of Materials Science and Technology, 1992, 27, 3259-3265.
- [2] A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy, and M. Kravchik, Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19, 2067-2072.

Développement d'un nouveau procédé de frittage flash, le DCRS – Dynamic Compaction Resistance Sintering

P. ACQUIER^{1,2,3}, S. LEMONNIER¹, C. TERNER¹, E. BARRAUD¹,
N. ALLAIN-BONASSO³, T. GROSDIDIER³, A. RUSINEK²

¹ ISL – Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 rue du Général Cassagnou, 68300 Saint-Louis, France

² LaBPS – Laboratoire de mécanique Biomécanique Polymère Structures, 1 route d'Ars Laquenexy, 57078 Metz Cedex 3, France

³ LEM3 – Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, UMR CNRS 7359, Université de Lorraine, Ile du Saulcy, 57012 Metz Cedex, France

Mots clés : DCRS, alumine, cuivre, frittage flash, compaction dynamique

Pour les systèmes de frittage flash tels que le SPS (Spark Plasma Sintering), il a été montré le rôle déterminant de la pression sur la microstructure et la densité du matériau final. Ainsi, l'augmentation de la charge appliquée permet de compenser une baisse de la température de frittage et donc de limiter la croissance des grains [1]. Parallèlement, la modulation de cette charge durant le cycle de frittage (faible pression à basse température et forte pression à haute température) conduit à l'obtention de matériaux présentant une microstructure plus homogène et des grains plus fins que lorsque la pression reste constante durant tout le cycle [2].

Afin d'appliquer une pression plus élevée que celle couramment utilisée en frittage sous charge, le dispositif des barres d'Hopkinson, conventionnellement utilisé pour caractériser mécaniquement les matériaux soumis à de hautes vitesses de déformations (typiquement jusqu'à 10^4s^{-1}) peut être utilisé. Il est basé sur la propagation d'ondes élastiques. Durant un essai, l'impact du projectile sur la barre d'entrée génère des ondes de compression et de tension qui se propagent jusqu'à l'échantillon. Au delà de sa mise en œuvre relativement aisée, l'intérêt de cette méthode réside dans la possibilité d'obtenir des matériaux présentant une densité à la fois proche de la valeur théorique et homogène en volume.

En couplant cette compaction dynamique à un frittage flash de type SPS (chauffage par effet Joule), un dispositif original et unique de mise en forme de matériaux pulvérulents a été développé à l'ISL. Ce dispositif, nommé DCRS pour Dynamic Compaction Resistance Sintering, consiste en l'association d'un dispositif des barres d'Hopkinson avec un générateur de courant continu. Le DCRS permet aujourd'hui de travailler à une température maximale de 1850 °C, avec une vitesse de montée en température pouvant atteindre 1000 °C/min sous un chargement dynamique de 100 MPa.

Cette communication se propose d'introduire le dispositif DCRS, puis de présenter les premiers résultats des influences de la vitesse de montée en température, de la vitesse d'impact du projectile et du moment de l'impact, etc. sur les propriétés finales de matériaux modèles conducteurs et isolants, le cuivre et l'alumine. Ces résultats seront couplés à une approche par simulation numérique du comportement du dispositif.

Références

[1] U. Anselmi-Tamburini et al., J. Mater. Res., 2004, 19, 3255

[2] C. Wang et al., J. Eur. Ceram. Soc., 2001, 31, 231-235

Fonctionnalisation de la surface de textiles en polyéthylène terephthalate par croissance de nanostructures d'oxyde de Zinc

Philippe CHAMPAGNE^{1,2}, Munir ASHRAF^{1,2,3}, Christine CAMPAGNE^{1,3}, Anne PERWUELZ^{1,3}, Anne LERICHE^{1,2}

¹Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

²UVHC, LMCPA, F-59600 Maubeuge, France, ³GEMTEX ENSAIT, F-59056 Roubaix

P. Champagne : philippe.champagne@univ-valenciennes.fr

Keywords : Nanorods, zinc oxide, textile, hydrophobicity , photocatalytic effect, water contact angle, water sliding angle

De nombreux travaux ont permis de développer des textiles auto-nettoyants en surface, sur des principes physique et/ou chimique. L'auto-nettoyant physique se rapporte au nettoyage des feuilles de lotus par l'eau de pluie. L'hydrophobicité de ces substrats naturels permet d'éliminer, par glissement des gouttes d'eau en surface, toutes les particules de poussière et de saletés présentes sur la feuille. Cet effet a été mimé sur différentes surfaces comprenant des textiles en employant des nanostructures sous forme de tiges [1-6]. L'auto-nettoyant chimique se rapporte à la dégradation de différents produits chimiques organiques grâce à la propriété photocatalytique du TiO_2 . Dans ce cas, le TiO_2 peut être déposé sur le coton [7], par méthode sol-gel [8, 9] ou par cationization du coton [10] avec traitement plasma préalable sur des tissus en polyester ainsi dotés des groupes polaires, de sorte que, des cristallites puissent croître à la surface [11] en vue de dégrader des taches de vin rouge par exemple. Actuellement, l'oxyde de zinc (ZnO) commence à être étudié dans ce contexte car possède des propriétés très semblables au TiO_2 [12-14]. Des morphologies cristallines très variées peuvent être obtenues chimiquement [15-22] dont les nanotiges [23-25] qui ont retenu notre attention.

Dans ce travail, nous exposerons dans un premier temps les méthodes chimiques idéales pour favoriser la colonisation de tissus en PET par des nanostructures de ZnO . Les micrographies (MEB) ci-dessous illustrent l'organisation des cristallites ("tapis de fakir") obtenus sur chacune des fibres du tissu de polyester étudié.

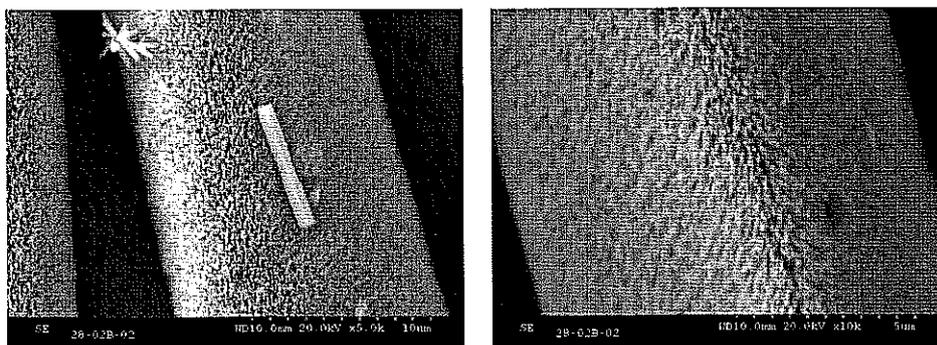


Figure: Nanoaiguilles de ZnO obtenues à la surface de fibres en PET, par croissance chimiquement assistée en solution aqueuse.

Dans un second temps, nous exposerons les propriétés physico-chimiques du tissu. Les propriétés hydrophobes observées par mesure d'angle de goutte ont pu être considérablement améliorée par l'application d'un gel de silice porteur de fonctions alkyles sur le tissu traité (angle de goutte moyen de 140°). Les propriétés photocatalytiques du tissu traité ont été étudiées sur le plan cinétique en comparant la dégradation sous Ultra-Violet (directe ou en solution) de trois types de colorants azoïques. Le substrat possède une capacité de régénération quasi-infinie en solution aqueuse

Study of the ceramic matrix composites densification by film boiling process

A. SERRE¹, J. BLEIN¹, F. AUDUBERT², S. BONNAMY³, P. DAVID¹, E. BRUNETON¹

¹ CEA Le Ripault, 37260 Monts

² CEA Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance

³ CRMD, Université d'Orléans, 45071 Orléans

Mots clés : Carbure de silicium, caléfaction, microstructure.

CMC can be manufactured by different methods, one of them is studied in this work: the film-boiling technique. The film-boiling technique is a particular Chemical Vapour Infiltration (CVI) process for the densification of carbon and carbide matrices. Its specificity is a high thermal gradient into the part to densify (hundreds of degrees per millimetres) which combined to a high precursor concentration leads to a densification zone moving quickly through the part. The densification rate is clearly faster than in CVI, it ranges from 50 $\mu\text{m/h}$ to 500 $\mu\text{m/h}$ (versus 2 $\mu\text{m/h}$ in CVI).

The required equipment for the film boiling process is called Kalamazoo. The fibrous structure to densify is heated at high temperature in a bath of liquid precursor which becomes gaseous in contact with hot surface. The vapours are decomposed and infiltrated into the porosities: the part is densified from the hottest (inside the fibres) to the coldest zone (toward outer the fibres), avoiding thereby the plug of the pores, contrary to CVI. The main parameters (temperature, pressure, precursor, vapour flow) have an influence on both the microstructure of the material and the working of the process (densification rate, material yield...).

Carbon and SiC matrices have been manufactured 25 to 250 times faster than it is done by CVI. The toluene was used as carbon precursor because of its good reaction yield. The deposited matrix in this case was dense pyrocarbon: rough laminar pyrocarbon, combining good mechanical and thermal properties, has been identified by optical microscopy with polarized light.

Several SiC precursors have been tested and SiC matrices were obtained. However, the characterizations of the various samples show that the quality of the matrix (density, homogeneity, SiC crystalline phase...) and the SiC stoichiometry depend on the precursor and the densification temperature. Ongoing studies aim to optimize the SiC matrix properties by varying experimental settings.

The results being promising, other precursors are going to be tested to obtain different carbide matrices such as HfC, TiC, and ZrC. The developed composites will be then chemically and physically characterized and compared to the ones manufactured by other process. High densification rates, good material characteristics, use of liquid precursors and reproducibility are the main advantages of this process.

Obtention d'alumines polycristallines transparentes par SPS : vers une limite de la transmission optique ?

Lucile LALLEMANT^{1,2}, Gilbert FANTOZZI^{1,2}, Vincent GARNIER^{1,2}, Guillaume BONNEFONT^{1,2}

¹ Université de Lyon, CNRS

² Insa-Lyon, MATEIS UMR 5510, F-69621 Villeurbanne, France

Résumé

L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes constitue un défi technologique important. En effet, les matériaux transparents actuellement utilisés (verres ou monocristaux) possèdent une résistance mécanique à l'usure et à la corrosion plutôt faibles. L'intérêt d'obtenir des céramiques polycristallines transparentes est que ces céramiques présentent de meilleures propriétés mécaniques (résistance mécanique et à l'usure, ténacité, dureté) avec un coût inférieur à celui des monocristaux. L'alumine possédant une structure hexagonale, elle est biréfringente. Afin d'obtenir une transmission optique élevée, nous devons donc obtenir après frittage une alumine avec une taille de grains inférieure à 0,5 µm mais aussi une très faible porosité (moins de 0,05 %) avec une taille des pores restant à l'échelle nanométrique.

Afin d'obtenir cette microstructure particulière, nous utilisons des poudres granulées ou non et des suspensions commerciales (Baikowski) d'alumine alpha possédant une taille médiane de particule élémentaire D_{50}^V de 150nm. Le frittage est effectué par Spark Plasma Sintering (SPS), cette technique permettant d'obtenir des céramiques denses possédant une microstructure fine. En général, les poudres à fritter par SPS sont placées directement dans un moule en graphite sans préparation préalable. Dans cette étude, différentes méthodes de mise en forme sont utilisées (coulage, coulage sous pression, atomisation) afin d'obtenir différents type d'empilements de particules dans le cru (caractérisés par porosimétrie mercure). Ces crus sont ensuite frittés par SPS et des mesures de transmission optique sont effectuées sur les échantillons denses.

Quelle que soit la qualité de départ des crus préparés, la transmission optique des échantillons d'alumine alpha est la même (~52%RIT). L'existence de cette valeur limite de transmission optique sera discutée.

Cette étude a été menée dans le cadre de l'ANR CERATRANS regroupant Baikowski, BOOSTEC, BTS Industrie, l'ONERA, le CIRIMAT et MATEIS.

Mots clefs: alumine polycristalline, transmission optique, spark plasma sintering, mise en forme

Étude de matrices géopolymères à porosité contrôlée par spectroscopie infrarouge

Alexandre AUTEF¹, Fabrice. GOUNY¹, Elodie PRUDHOMME¹, Philippe MICHAUD¹,
Emmanuel JOUSSEIN², Fazia FOUCHAL¹, Sylvie ROSSIGNOL¹

¹ CEC-ENSCI-GEMH, 12 rue de l'Atlantis, 87068 LIMOGES
² GRESE, EA 3040, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 LIMOGES

Les matériaux géopolymères font actuellement l'objet de nombreuses études à travers le monde en raison de leur faible impact environnemental. La synthèse de ces géomatériaux est effectuée par activation alcaline d'aluminosilicates. Cette activation est le plus souvent réalisée sur un métakaolin à l'aide de silicate de potassium ou de sodium. Les géopolymères sont des liants inorganiques à base de silicium et d'aluminium pouvant être assimilés à des polymères minéraux présentant une tenue en température, une résistance aux attaques acides et des propriétés mécaniques satisfaisantes. Ils sont caractérisés par une structure polymérique d'alternance de tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Ce réseau est apparenté à celui des zéolithes, mais diffère de celui-ci de par son état amorphe caractérisé essentiellement par diffraction des rayons X.

Cette étude a pour objectif de mettre en évidence le phénomène de géopolymérisation par spectroscopie infrarouge, à partir d'une part de la dissolution des matières premières en milieu alcalin et d'autre part du suivi in-situ de différents mélanges réactifs. Dans ce travail, il sera présenté différents types de géopolymères à savoir des matériaux denses synthétisés à partir de différentes matières premières et des matériaux géopolymères à porosité contrôlée [1], pouvant être synthétisés à base d'argile calcinées ou brutes [2].

Quel que soit le type de matériau considéré, le suivi des déplacements des bandes de vibrations Si-O-M [3] a permis de mettre en évidence la présence soit d'un seul réseau polymère soit de plusieurs réseaux silicatés.

[1] E. Prud'homme et al., *Journal of the European Ceramic Society* (2010) 30 (7), 1641-1648.

[2] E. Prud'homme et al., *Applied Clay Science* (2011) 51 (1-2), 15-22.

[3] E. Prud'homme et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* (2011) 357 (4), 1270-1278

Application de la technique de corrélation d'images numériques pour étudier le comportement non linéaire de céramiques flexibles

Y. BELRHITI¹, A. GALLET- DONCIEUX¹, P. DOUMALIN², J.C. DUPRE²
A. GERMANEAU², A. ALZINA^{1,3}, P. MICHAUD^{1,3}, I.O. POP^{1,3}, M. HUGER¹
T. CHOTARD^{1,3}

¹ Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH), CEC, ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

² Institut Pprime, CNRS, Université de Poitiers, Boulevard Marie et Pierre Curie, 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex, France

³ IUT du Limousin, 2 allée André Maurois, 87065 limoges Cedex, France

Mots clés : Comportement non linéaire, Flexion, Corrélation d'images, Titanate d'aluminium.

Les céramiques à base de titanate d'aluminium sont caractérisées par un comportement mécanique fortement dépendant de leur microstructure [1,2]. En effet, ce comportement peut varier de quasi-fragile à fortement non linéaire en fonction du degré de microfissuration présent en leur sein. Cette caractéristique de non linéarité est très intéressante car elle permet d'augmenter de manière significative la valeur de la déformation à rupture de ces matériaux, leur attribuant une flexibilité indispensable pour, par exemple, mieux résister à des chocs thermiques sévères dans le cadre d'applications réfractaires. Le travail présenté ici est consacré à l'étude de ce comportement non linéaire grâce à des essais de flexion quatre-points associés à la technique de corrélation d'images numérique [3] pour déterminer les champs cinématiques (déplacement et déformation). Cette méthode optique sans contact permet d'obtenir ces données en mesurant le degré de similitude entre l'image de référence et celle déformée. Les résultats mettent en évidence le caractère dissymétrique du comportement mécanique en flexion (Fig. 1) du titanate en aluminium, caractérisé par le déplacement observé de la fibre neutre de l'échantillon due à la différence entre les efforts de traction et de compression pendant l'essai mécanique. En outre, le comportement du dispositif de flexion lors de l'essai a été également investigué à l'aide de la méthode de suivi de marqueurs, basée sur l'observation du cheminement de points particuliers repérés sur le dispositif.

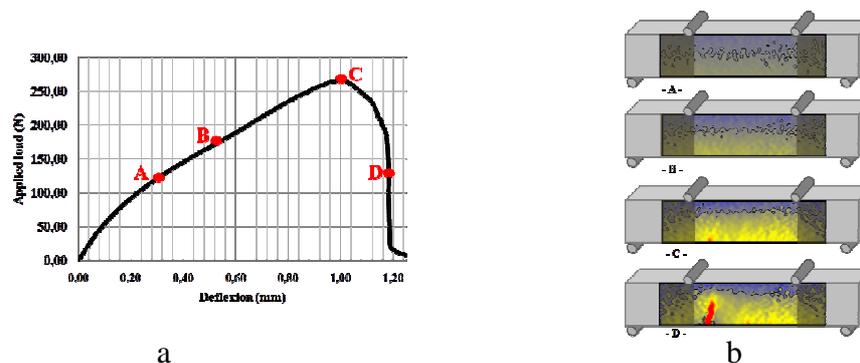


Figure 1 : a) Courbe force-déplacement typique d'un échantillon de titanate d'aluminium fortement flexible, b) Corrélation d'image associée aux différents états de chargement.

[1] C. Babelot, A. Guignard, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, T. Ota, N. Adachi, « Preparation and thermomechanical characterisation of aluminum titanate flexible ceramics », Journal of Materials Science, vol. 46, p. 1211-1219, sept. 2010.

[2] A. Gallet-Doncieux, M. Boursin, J.P. Cochard, T. Chotard, M. Huger, P. Michaud, T. Ota, N. Adachi, « Elaboration and characterization of flexible ceramics: case of aluminium titanate samples », Proc. of the 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Nov. 14th to 18th, Osaka, Japan, 2010

[3] P. Leplay, J. Réthoré, S. Meille, et M.-C. Baietto, « Damage law identification of a quasi brittle ceramic from a bending test using Digital Image Correlation », Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, no. 13, p. 2715-2725, 2010.

Mesure de l'expansion volumique dans un réfractaire induite par la corrosion

E. DE BILBAO¹, P. PRIGENT¹, N. SCHMITT², M.L. BOUCHETOU¹,
C. MEDHI-SOUZANI³, J. POIRIER¹, E. BLOND⁴, T. MERZOUKI⁴, A. GASSER⁴

¹ CEMHTI-Université Orléans, 1D, avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex - France

² LMT-ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan, France

³ LURPA-ENS Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan, France

⁴ PRISME-Université d'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans, France

Mots clés : Réfractaire ; corrosion , expansion volumique .

La prédiction de l'endommagement des réfractaires industriels reste un enjeu important et elle passe par la compréhension et la modélisation des mécanismes thermochimiques et thermomécaniques se produisant dans le matériau en service et qui sont souvent couplés. Le travail présenté ici propose d'aborder ce couplage au travers de l'expansion volumique d'un matériau réfractaire induite par la corrosion. L'étude a porté sur la corrosion d'un réfractaire à base de carbure de silicium à liaison oxyde (tab. 1) utilisé comme revêtement dans la chambre d'incinération d'une unité de valorisation énergétique des déchets ménagers [1]. L'objectif était de reproduire, à l'échelle du laboratoire, le mécanisme de corrosion par les sels fondus issus de l'incinération et de mesurer l'expansion volumique induite par la corrosion.

Une étude thermochimique basée sur l'analyse d'échantillons post-mortem et d'autres corrodés en laboratoire a permis de proposer un modèle de corrosion par les sels [2]. Bien que très complexe, le mécanisme peut être résumé ici à des phénomènes de formation/condensation de sulfates et de chlorures produisant des phases déterminantes dans le gonflement : la wollastonite et la cristobalite.

D'un autre côté, la mesure tridimensionnelle de la géométrie des échantillons avant et après corrosion a permis de montrer que le mécanisme couplé était observable à l'échelle du laboratoire. Il a aussi été possible de montrer l'évolution de la déformation avec celle des phases produites.

Composition du réfractaire (% masse)		Composition des agents corrosifs (% masse)	
SiC	90	CaSO ₄	53.6
SiO ₂	7.8	K ₂ SO ₄	27.4
Al ₂ O ₃	2	Na ₂ SO ₄	5.6
Fe ₂ O ₃	0.2	KCl	8.8
		NaCl	4.6

Tableau 1 : Composition de réfractaire et des agents corrosifs.

Références :

[1] P.Prigent, M.L.Bouchetou, J.Poirier, J.M.Brossard, "Study of the corrosion mechanisms of SiC refractory lining in municipal solid waste-to-energy facilities", (Unitecr' 2009) CDRom 5 pages 2009

[2] P.Prigent, M.L.Bouchetou, J.Poirier, "Corrosion of SiC based refractories by molten salts in municipal solid waste to energy facilities", 49th conference on metallurgists, COM 2010, Vancouver, 2010.

Apport de la microspectrométrie Raman à l'étude des transformations de phase de l'olivine en température

R. MICHEL, M.R. AMMAR, J. POIRIER, P. SIMON

CEMHTI - UPR3079 CNRS, Université d'Orléans
1d Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2

Mots clés : Olivine, Raman, Température

L'olivine est une matière première céramique naturelle et abondante dans la croûte terrestre dont la composition est celle d'un silicate de magnésium et de fer qui appartient à une famille de solutions solides continues. Leurs configurations extrêmes sont d'une part la forstérite, avec un pôle magnésien de composition Mg_2SiO_4 , et d'autre part la fayalite, avec un pôle ferreux de composition Fe_2SiO_4 . Sa formule est généralement exprimée sous forme $(Mg_{1-x}, Fe_x)_2SiO_4$ avec une teneur en fer (x) qui peut varier d'un gisement à l'autre mais qui reste proche de 0,1 pour la plupart des olivines. Elle est choisie comme matériau céramique de lit dans les réacteurs de gazéification afin de produire un combustible à haut pouvoir calorifique riche en gaz de synthèse ($H_2 + CO$) à partir de la biomasse [1,2].

Le choix de l'olivine se justifie par son abondance, son activité catalytique comparée au sable de silice et sa résistance mécanique et thermique dans les réacteurs à lit fluidisé, ainsi que son faible coût.

Soumis aux phénomènes d'agglomération à haute température par les cendres de biomasse, il est important d'étudier son comportement en température. Cette étude met en évidence l'apport de la microspectrométrie Raman (avec sa haute résolution et son mode d'imagerie) associée aux techniques usuelles (DRX, MEB-EDX et ICP) pour la caractérisation structurale de minéraux. Le Raman permet de visualiser les différentes phases riches en fer et de les localiser dans le grain d'olivine.

Références

- [1] D. Świerczynski, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann and J. Guille. Chemistry of Materials, 2006 18 p.4025-4032
- [2] R. Michel, S. Rapagnà, M. Di Marcello, P. Burg, M. Matt, C. Courson, R. Gruber, Fuel Processing Technology 2011 92 p.1169–1177

COMMUNICATIONS

PAR AFFICHES

Posters

P1	<i>Effet de la nanostructuration sur les performances de thermites.</i>	BACH A.
P2	<i>Simulations expérimentale et numérique de la phase de régénération des filtres à particules</i>	BOUSSELMI N.
P3	<i>Préparation et caractérisation de composite bioverre sol-gel et hydroxyapatite</i>	CATTEAUX R.
P4	<i>Etude par diffusion de lumière de suspensions colloïdales sous contraintes</i>	DANGLADE C.
P5	<i>Membrane céramique couplant séparation et photocatalyse pour le traitement d'eaux usées</i>	DJAFER L.
P6	<i>Fragmentation de céramiques par détonation d'explosifs</i>	GIBOT P.
P7	<i>Etude de matériaux composites à base de Ti_3SiC_2 élaborés par infiltration réactive de silicium fondu</i>	GRIESSER A.
P8	<i>Détermination des températures du cycle de cristallisation contrôlée d'un émail</i>	GUTIERREZ P.
P9	<i>Etude acoustique de matériaux céramique poreux : structure isotrope et anisotrope</i>	HAUTCOEUR D.
P10	<i>Elaboration de revêtements anti-usure sur acier par voie sol-gel</i>	HERMANGE K.
P11	<i>Optimisation des conditions de synthèse, des traitements thermiques de frittage et recuit de la céramique $Ba_3Co_{0.7}Zn_{0.3}Nb_2O_9$ pour résonateur hyperfréquence</i>	ITAALIT B.
P12	<i>Essais mécaniques in-situ de fibres de SiC soumises à une irradiation aux ions</i>	JANKOWIAK A.
P13	<i>Elaboration de composite Si_3N_4-$MoSi_2$ par frittage sous pression de gaz</i>	JANKOWIAK A.
P14	<i>Micromechanical analysis of residual thermal stresses in a ceramic matrix composite</i>	KHALDI M.
P15	<i>Etude par tomographie électronique d'un nanocomposite CrN/carbone mésoporeux</i>	KIENER J.
P16	<i>Microstructure modification of silicate-based materials using lyophilisation</i>	DE MARCOS A.
P17	<i>Céramiques transparentes de YAG pour applications laser : synthèse par co-précipitation et frittage SPS</i>	MARLOT C.
P18	<i>influence du support et des additifs sur la synthèse et sur les propriétés des membranes zéolithes MFI</i>	AYRAL A.
P19	<i>L'étain ; espèce active des nouveaux matériaux anodiques pour les accumulateurs au lithium</i>	MOUYANE M.
P20	<i>Synthèse de nanoparticules de ZnO dopées à l'azote par pyrolyse laser</i>	QUINSAC A.
P21	<i>Frittage par micro-ondes de l'alumine</i>	ZUO F.

Effet de la nanostructuration sur les performances de thermites.

A. BACH^{1,2}, P. GIBOT¹, D. SPITZER¹, R. GADIOU²

¹ Laboratoire Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes UMR 3208, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 Rue du Général Cassagnou, BP70034 – 68301 Saint-Louis

² Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse LRC 7228, 15 Rue Jean Starcky, BP2488 – 68057 Mulhouse

Mots clés : céramique oxyde, thermites, pyrotechnie, nanostructuration.

Les thermites sont des matériaux énergétiques préparés par mélange physique d'une céramique oxyde (Fe_2O_3 , MoO_3 , CuO , Bi_2O_3 ...) et d'un comburant (métal réducteur : Al, Ta, P, Zr...). La réaction entre ces espèces est une réaction d'oxydoréduction caractérisée par un fort dégagement de chaleur et des températures pouvant théoriquement atteindre des valeurs de l'ordre de 7000 K [1]. L'allumage de ces matériaux énergétiques se fait par un apport d'énergie extérieur sous forme thermique, mécanique ou électrique. Depuis ces dernières années, ces formulations pyrotechniques connaissent un regain d'intérêt scientifique notamment par l'utilisation exclusive de nanopoudres. Ces nouveaux composés appelés nanothermites, aux performances améliorées, laissent entrevoir un vaste champ d'applications potentielles civiles ou militaires : amorces de munitions, systèmes générateurs de gaz pour airbags, correcteurs de trajectoires pour projectiles, soudure.

Le système qui sera présenté au cours de ces journées est une thermite à base d'aluminium et d'oxyde de tungstène (VI). Différentes poudres d'oxydes WO_3 , micronique (Φ 1.5 μm , 0.5 m^2/g) et nanométriques (Φ 90 nm, 9 m^2/g ; Φ 30 nm, 27 m^2/g), ont été mélangées avec des nanoparticules d'aluminium (Φ 50 nm, 40 m^2/g , pourcentage Al_2O_3 39.6%) dans le but d'étudier l'impact de la nanostructuration sur les performances pyrotechniques de ce type de composés énergétiques.

Ces travaux de recherches sont cofinancés par le Ministère de la Défense – Délégation Générale de l'Armement et le Centre National de la Recherche Scientifique.

Références

[1] S.H. Fischer, M.C. Grubelisch, 32nd Joint Propulsion Conference : A survey of combustible metal, thermites and intermetallics for pyrotechnic applications, 1996, 1-13.

Simulations expérimentale et numérique de la phase de régénération des filtres à particules

N. BOUSSELMI¹, M. BOUSSUGE¹, S. Gailliège¹

¹ Centre des matériaux, Mines-ParisTech, CNRS UMR 7633, BP 87, 91003, Evry

Mots clés : Filtre à particules, régénération, thermomécanique, gradient thermique, fissuration, carbure de silicium, nid d'abeilles, simulation numérique.

Résumé :

Afin de satisfaire les nouvelles normes européennes exigeant la réduction de l'émission des particules des moteurs Diesel, les performances des filtres à particules (FAP) doivent être améliorées. Le FAP est un dispositif qui est monté sur la ligne d'échappement afin de piéger et éliminer les particules carbonées. La phase d'élimination, appelée « régénération », consiste en la combustion des suies accumulées dans le filtre. Cette combustion entraîne des contraintes thermomécaniques importantes au niveau du FAP. Ces contraintes peuvent dégrader considérablement la durée de vie du FAP, ainsi que ses performances de filtration dans le cas des régénérations sévères. La durée de vie des FAP dépend de plusieurs facteurs, tels que les caractéristiques mécaniques du matériau et sa structure en nid d'abeilles, les forts gradients thermiques subis lors de la régénération et le chargement en suies. Jouer sur ces facteurs peut présenter un intérêt pour améliorer les conditions de fonctionnement des FAPS.

Dans cette étude, on s'intéresse à la caractérisation thermomécanique de FAP en carbure de silicium afin de pouvoir comprendre les différents phénomènes d'endommagement qui se présentent sous la forme de fissures macroscopiques dans les cas de chargements sévères en suies. Un banc d'essai de chauffage par induction a été mis en place pour reproduire, sur des modules constitutifs de FAP, des cas de chargement thermique analogues à ceux subis en condition de service. L'objectif des essais est de déterminer le comportement thermomécanique du FAP et de prévoir l'apparition des fissures en fonction des gradients thermiques générés par le banc. Les mesures réalisées et les fissures observées seront utilisées pour mettre en évidence un critère de rupture caractérisant les conditions limites d'utilisation. Le modèle thermomécanique numérique développé pourra être exploité pour simuler la régénération et en optimiser les conditions.

Préparation et caractérisation de composite bioverre sol-gel et hydroxyapatite

R. CATTEAUX, I. LEBECQ, F. DESANGLOIS, J.C. HORNEZ,
C. FOLLET-HOUTTEMANE

LMCPA, ZI du champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge

Mots clés : Substituts osseux, bioverres, sol-gel, hydroxyapatite, composite, recouvrement.

Différents types de matériaux bioactifs sont utilisés en tant que substitut osseux. En particulier, les compositions de bioverres, contenant Si, Ca, Na et P, se lient aux tissus hôtes, avec un ancrage chimique stable. Le phénomène de bioactivité est associé à la formation d'une couche d'HydroxyApatite Carbonatée cristalline (HAC) à la surface du bioverre, en présence de fluide physiologique. Cette couche est similaire à la phase minérale de l'os.

Des travaux précédents ^{[1][2]}, concernant les verres du système SiO_2 - CaO - Na_2O - P_2O_5 , obtenus par fusion et trempe, ont mis en évidence un verre particulièrement bioactif. Il contient 47 % molaire de SiO_2 , des quantités voisines en modificateurs (Ca, Na) et 5 % molaire de P_2O_5 , cette dernière proportion étant limitée par les phénomènes de cristallisation. Les objectifs de l'étude sont de synthétiser par voie sol-gel cette composition, de maîtriser la résorbabilité du verre en modulant le taux de sodium et d'augmenter la proportion de P. Par conséquent, les compositions retenues sont : le ternaire peu soluble 47% SiO_2 - 48% CaO - 5% P_2O_5 noté Si47P5T et le quaternaire plus résorbable 47% SiO_2 - 26,5% CaO - 21,5% Na_2O - 5% P_2O_5 nommé Si47P5Q. Dans ce dernier, le sodium remplace une partie du modificateur calcium de la composition ternaire. Il est intéressant de noter que la température de fusion très élevée du composé ternaire rend sa préparation par méthode traditionnelle impossible. Ces bioverres sont comparés avec d'autres compositions, comme le bioverre 45S5 de Hench, considéré comme une référence.

Ces bioverres, ainsi obtenus par le procédé sol-gel, sont étudiés en termes de propriétés physicochimiques. De plus, des analyses de bioactivité dans un Fluide Physiologique Simulé (S.B.F.) et des tests biologiques de cytocompatibilité complètent l'étude. Les échantillons testés sont étudiés à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les verres sol-gel peuvent être facilement utilisés comme agents de recouvrement de substrats en hydroxyapatite et en triphosphate de calcium, afin de potentiellement accroître les propriétés bioactives des composites ainsi réalisés et d'avoir de bonnes propriétés mécaniques. La méthode de recouvrement des substrats est étudiée grâce à un plan d'expérience qui permet de déterminer avec précision l'influence des différents facteurs sur la couche déposée.

Références

- [1] I. Lebecq, F. Désanglois, A. Leriche and C. Follet-Houttemane, J Biomed. Mater. Res., 2007, Vol. 83A n°1, p.156-168.
[2] C. Duée, F. Désanglois, I. Lebecq, G. Moreau, A. Leriche and C. Follet-Houttemane, J. Non-Cryst. Solids, 2009, Vol. 355, p.943-950.

Etude par diffusion de lumière de suspensions colloïdales sous contraintes

C. DANGLADE, M. BIENIA, A. LECOMTE

SPCTS, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES

Mots clés : diffusion dynamique de la lumière, suspension colloïdale, silice, latex, rhéologie.

La mise en suspension de particules colloïdales de matériaux céramiques est une étape très importante du processus de mise en forme des matériaux. La connaissance et le contrôle des interactions, et ainsi des structures formées, est primordiale pour le développement de matériaux innovants. En particulier, la connaissance de comportement des suspensions colloïdales céramiques sous contraintes de cisaillement, fréquemment présentes lors de la mise en forme car liées aux écoulements, permettra une meilleure maîtrise des procédés céramiques.

La complexité aux niveaux de la morphologie et du comportement de ces systèmes est une difficulté majeure pour leur étude. La diffusion de lumière est une méthode expérimentale permettant d'avoir accès à des paramètres physiques statiques ou dynamiques des suspensions à des échelles pertinentes pour ces systèmes colloïdaux. Cette technique présente l'avantage d'être non-invasive. [1]

Un banc expérimental (Fig.1) a été développé au laboratoire SPCTS afin d'étudier, par diffusion de lumière, des suspensions colloïdales concentrées sous contraintes de cisaillement dans une géométrie de type Couette (cylindre concentrique) [2]. Le banc de mesure ainsi que des résultats expérimentaux sur des suspensions céramiques modèles concentrées cisillées seront présentés.

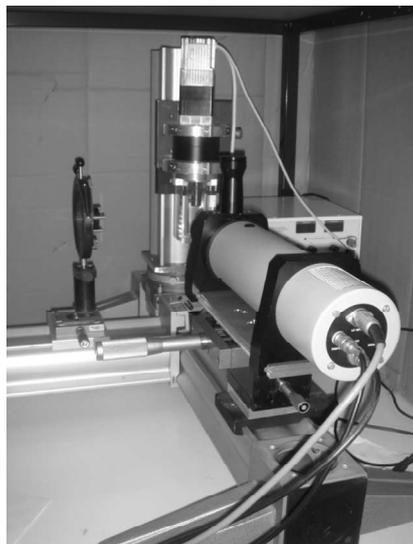


Figure 1 : Cellule couette et photodétecteur.

[1] B.J. BEME, R. PECORA, *Dynamic light scattering*, Wiley, New York, 1995.

[2] K. MÅLOY, W. GOLDBURG, H. PAK, *Spatial coherence of homodyne light scattering from particles in a convective velocity field*, *Physical Review A* (impact factor: 2.87). 10/1992; 46(6):3288-3291.

Membrane céramique couplant séparation et photocatalyse pour le traitement d'eaux usées

L.DJAFER^{1,2}, A.AYRAL¹ et A.OUAGUED²

¹ Institut Européen des Membranes, CNRS-ENSCM-UM2, cc047, Université Montpellier 2
Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France.

² Laboratoire Eau – Environnement, Université Hassiba Ben Bouali
BP 151. 02000, Chlef, Algérie.

Mots clés : Membrane céramique, Couplage de procédés, séparation membranaire, photocatalyse, traitement d'eau.

L'étude présentée concerne la conception d'une membrane céramique poreuse à effet photocatalytique et sa mise en œuvre dans un réacteur photocatalytique à membrane utilisable en fin de traitement d'eaux usées d'origine domestique ou industrielle. Une opération membranaire d'ultrafiltration basse est susceptible de retenir différentes macromolécules et particules résiduelles et un traitement photocatalytique de photooxyder de petites molécules organiques toxiques et non retenues. Des études antérieures ont traités l'utilisation de membranes pour maintenir des particules photoactives en circulation dans la boucle d'un réacteur photocatalytique [1,2]. L'application envisagée est ici différente car elle consiste en l'utilisation d'une membrane multifonctionnelle permettant le couplage direct séparation et photocatalyse.

Une méthode simple et robuste a été développée permettant de préparer une membrane d'ultrafiltration photocatalytique à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane et de supports céramiques poreux commerciaux. Les performances de cette membrane ont été mesurées en termes de séparation et de photocatalyse. L'efficacité photocatalytique a été évaluée pour la photodégradation du bleu de méthylène, colorant organique de référence, et du phénol, choisi comme exemple de polluant organique de l'eau. Des mesures de photodégradation réalisées en condition statique (simple diffusion) ont permis d'évaluer la quantité δ de molécule organique détruite par unité de temps et de surface de membrane [3].

Les premiers essais réalisés en condition dynamique (perméation de solution sous l'effet d'une pression transmembranaire) ont permis de vérifier la pertinence des valeurs de δ et leur intérêt pour le dimensionnement de dispositifs. Un pilote de filtration spécifique permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et des expériences ont été menées tant sous irradiation UV artificielle que sous irradiation solaire.

Références

- [1] Bosc F., 2004, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques à base de TiO₂ anatase, Thèse, Université Montpellier 2, France.
- [2] Bosc F., Ayral A., Guizard C., 2005, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, J. Memb. Sci. 265, 13.
- [3] Djafer L., Ayral A., Ouagued A., 2010, Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, Separation and Purification Technology 75,198.

Fragmentation de céramiques par détonation d'explosifs

P. GIBOT¹, F. QUESNAY², F. SCHLESSER², J. MORY², F. SCHNELL¹, D. SPITZER¹

¹ Laboratoire Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E), Institut franco-allemand de recherches de Saint Louis (ISL), 5 rue du G^{al} Cassagnou BP70034, 68301 Saint Louis

² Laboratoire Physique des Chocs et Détonique, ISL

Mots clés : Fragmentation, onde de choc, explosifs, céramique.

De nombreuses méthodes de synthèses de poudres céramiques ont été développées dans le but de préparer des matériaux aux propriétés bien contrôlées et ainsi répondre à des applications bien précises. Ces méthodes de synthèses peuvent être regroupées dans deux catégories bien distinctes que sont les voies « bottom-up » et « top-down » avec une plus grande représentativité dans la littérature pour la première voie.

Le procédé non-conventionnel qui sera présenté au cours des journées du GFC concernera la préparation de poudres SiC par détonation de matières hautement énergétiques telles que les explosifs [1]. Ce procédé tout à fait original est basé sur l'association de très fortes pressions (> 10 GPa) et températures (> 10³ °C) dans des temps extrêmement courts (µsec.). Dans cette étude, un carbure de silicium micronique (40-80µm) a été soumis à la détonation de différentes matières énergétiques. L'onde de choc générée par la détonation a un effet brisant sur le matériau SiC inerte. La figure ci-dessous représente la distribution granulométrique de la poudre SiC avant et après détonation. Un déplacement vers les tailles de particules plus petites est enregistré et est fonction de la pression de détonation caractéristique de la matrice énergétique mis en œuvre.

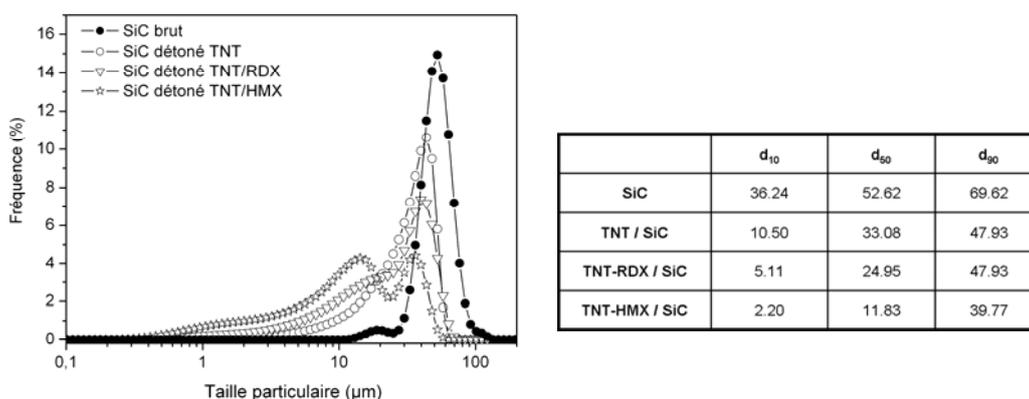


Figure 1 : Distributions granulométriques d'une poudre SiC après détonation de différentes matrices énergétiques.

Références

P. Gibot, J. Mory, F. Moitrier, L. Vidal, E. Fousson, D. Spitzer, Powder Technology, 2011, 208, 324-328.

Etude de matériaux composites à base de Ti_3SiC_2 élaborés par infiltration réactive de silicium fondu

Aurélia GRIESSER, René PAILLER, Francis REBILLAT

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux CNRS / Université Bordeaux 1 / Snecma Propulsion Solide / CEA,
3 allée de la Boétie, 33 600 Pessac

Mots clés : CMC, Ti_3SiC_2 , RMI, hautes performances, aéronautique.

Dans le but de réduire les nuisances émises par le transport aérien, une solution consisterait à agir sur les moteurs d'avions civils en remplaçant les pièces actuellement en superalliages par des composites à matrice céramique du type SiC_f/SiC_m . Afin de pouvoir intégrer ce type de matériaux dans les parties chaudes des moteurs, il est nécessaire de les adapter aux contraintes imposées par ce milieu (haute température 1400°C dans un milieu gazeux oxydant et corrosif), tout en garantissant des propriétés au moins égales à celles des superalliages utilisés (conductivité thermique élevée, propriétés mécaniques, ténacité). Notamment ici, une conductivité thermique optimale ne peut être obtenue que sur un composite peu poreux. Grâce au procédé d'imprégnation réactive par le silicium liquide, ou RMI (Reactive Melt Infiltration), il est possible de s'affranchir des porosités inhérentes au procédé CVI [1]. Le procédé *slurry cast MI*, breveté par General Electric, fait d'abord intervenir un dépôt de consolidation de la préforme fibreuse, suivi d'une imprégnation par une barbotine, puis une RMI de silicium [2].

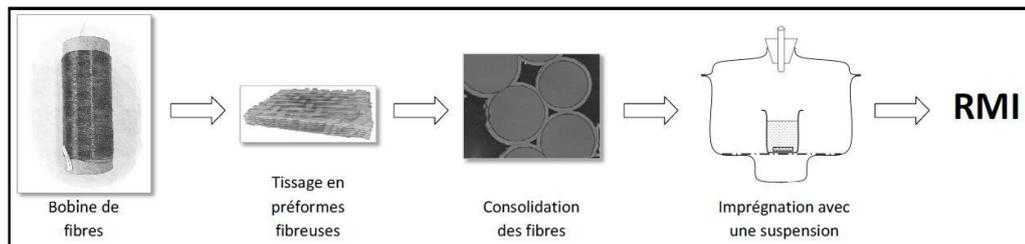


Figure 1 : Procédé d'imprégnation *slurry cast MI* (Melt Infiltration) de General Electric.

Un inconvénient majeur du procédé RMI concerne la présence résiduelle de silicium libre, limitant la température d'utilisation à 1400°C. Il s'agit ainsi de faire réagir le Si liquide avec une espèce ou composé réactifs préalablement introduits dans la préforme. Les phases MAX sont des matériaux pertinents pour cette étude en raison de leurs propriétés en accord avec le cahier des charges : elles possèdent à la fois un caractère métallique et des propriétés proches de celles des céramiques [3]. Plus précisément, Ti_3SiC_2 s'avère être un candidat optimal : sa formation contribue à consommer une partie du silicium résiduel. La méthode d'élaboration établie propose la préparation de barbotines à base de SiC, dans laquelle sont introduits les éléments réactifs Ti, C ou TiC. La préparation et la caractérisation de matériaux modèles monolithiques sous forme de pastilles permet d'optimiser la composition du mélange. A l'échelle du composite, un mélange de poudres est initialement introduit dans les porosités de la préforme et l'apport de silicium liquide vient finaliser la densification du matériau.

Références

- [1] G.S. Corman, K.L. Luthra, M.K. Brun, Progress in ceramic gas turbine development, 2003, vol. II, 196, 291-312.
- [2] K.L. Luthra, G.S. Corman, High Temperature Ceramic Matrix Composites, 2006, Part IV, 744-753.
- [3] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, Thin Solid Films, 2009.

Détermination des températures du cycle de cristallisation contrôlée d'un émail

P. GUTIERREZ¹, A. FILHOL¹, G. PILLET¹

¹ Société Française de Céramique, 6-8 rue de la Réunion – Les Ulis, 91955 Courtaboeuf Cedex

Mots clés : Email, Céramisation, Viscosité, Microscope chauffant

L'émail céramique est souvent jugé fragile par les utilisateurs de produits céramiques émaillés à cause de sa faible résistance à l'impact, à l'abrasion et à l'usure. La Société Française de Céramique a souhaité travailler sur la céramisation des émaux afin d'en améliorer les propriétés finales [1].

Trois essais principaux (ATD, microscope chauffant, dilatation) sont nécessaires pour la détermination de quelques températures importantes (transition vitreuse, de début de frittage et de 1/2 sphère) pour la mise en place du traitement thermique de céramisation [2], [3]. A partir de ces résultats, il est possible de tracer la courbe de viscosité en fonction de la température par la résolution du système de Vogel-Fulcher-Tamman et de déterminer ainsi le cycle de céramisation à appliquer.

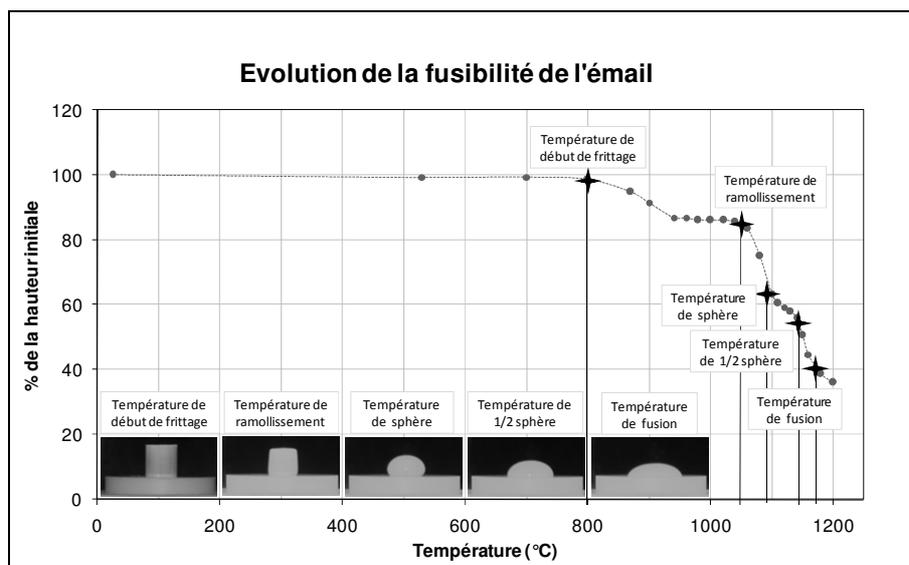


Figure 1 : Evolution de la fusibilité de l'émail obtenue par microscope chauffant

Références

- [1] E. Quinteiro et A. Boschi, Qualicer, 2002, pp. 301-311.
- [2] M. Paganelli et D. Sighinolfi, cfi/Ber. DKG., 2008, Vol. 8, 5, pp. E63-E67.
- [3] S. Mestre et E. Bou, cfi/Ber. DKG., 2001, Vol. 78, 9, pp. E36-E39.

Etude acoustique de matériaux céramique poreux : structure isotrope et anisotrope

D.HAUTCOEUR¹, A.LERICHE², M.I.NIETO³, R.MORENO³, C.BAUDIN³,
V.SCIAMANNA⁴, M.GONON⁴, V.LARDOT¹, F.CAMBIER¹

¹Belgian Ceramic Research Centre (member of EMRA), Avenue Gouverneur Cornez, 4, B-7000 Mons (Belgium),

²UVHC, LMCPA, Z.I. du champ de l'Abbesse, F-59600 Maubeuge (France)

³Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen, 5, E-28049 Madrid (Spain)

⁴Umons-FPMs- Pôle Matériaux – Service Science des matériaux, Rue de l'Épargne 56- B-7000 MONS (Belgium)

Mots clés : congélation orientée, propriétés mécaniques, ultrasons.

Les méthodes traditionnelles de synthèse de matériaux céramiques poreux (méthode sacrificielle, moussage direct,...) conduisent à l'obtention de matériaux macroscopiquement isotropes. Cependant, la possibilité de produire des matériaux à porosité fortement orientée présente un fort intérêt par l'anisotropie des propriétés (physiques et mécaniques) qui en résulterait. Un avantage non négligeable est un accroissement théoriquement significatif des propriétés mécaniques (résistance, module), tout du moins dans une direction particulière.

La technique de mise en forme par congélation orientée ou *freeze casting*, permet d'obtenir de manière contrôlée, un matériau poreux anisotrope. La technique consiste en la congélation d'une barbotine suivant une direction. Les cristaux de glace croissent préférentiellement en éjectant et empilant les particules de céramique. Il se crée ainsi une alternance de parois de céramique et de glace. Après lyophilisation, la géométrie de la porosité générée correspond à celle des cristaux de glace.

L'étude des relations microstructure / propriétés mécaniques de ces matériaux se heurte à des problèmes de caractérisation des propriétés des parois céramiques. Ainsi, les caractéristiques mécaniques du matériau, tout particulièrement le module d'élasticité, dépendent fortement de l'état de densification de ces parois. Cette information ne peut que très difficilement être obtenue par des méthodes d'investigation destructives classiques (observations et mesures après découpe et polissage), celles-ci provoquant quasi-systématiquement un endommagement de la microstructure.

Ce travail présente un protocole de caractérisation non destructif de la densité des parois céramiques dans une microstructure de type lamellaire obtenue par congélation orientée. Notre méthode est basée sur la mesure de la vitesse de propagation d'une onde acoustique de volume au travers de l'échantillon. Les résultats de ces mesures sont corrélés aux propriétés mécaniques extraites de tests de compression. Une comparaison entre matériaux anisotropes et isotropes est également réalisée.

Remerciement: nous remercions le FSE et la SPW DGO6 pour son support (ECV320600FDOO7F/1017208/ECOPOR, subvention FIRST DOCTORAT Centre Agréé International)

Elaboration de revêtements anti-usure sur acier par voie sol-gel

K. HERMANGE¹, C. NIVOT¹, A. TRICOTEAUX¹, A. LERICHE¹, M. TOUZIN², F. BECLIN²

¹ Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Bât. PECMA, ZI du Champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge, France

² Unité Matériaux Et Transformations, CNRS UMR 8207, Université Lille 1, Bât. C6, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

Mots clés : sol-gel, alumine, anti-usure, acier, trempage-retrait

La demande par les industriels de pièces métalliques capables de résister à des sollicitations thermomécaniques, chimiques et environnementales de plus en plus sévères est en constante augmentation. Pour répondre à ces exigences, la tendance actuelle est de déposer une couche d'oxyde à la surface du métal par diverses techniques. Les techniques les plus utilisées actuellement sont des fonctionnalisations de surface par dépôts en phase vapeur (PVD/CVD) ou encore par projection thermique pour des pièces de forme simple.

La méthode sol-gel dite de « chimie douce » consiste en l'élaboration d'un « sol » : suspension colloïdale qui, par le biais de réactions chimiques, évolue en un réseau de viscosité infinie appelé « gel ». Le composé inorganique obtenu, souvent à partir d'alcooates, permet d'obtenir, après traitement thermique à basse température, une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Ce procédé permet ainsi de réaliser des films de grande pureté sur des pièces sans limitation de taille ou de forme contrairement à des techniques plus conventionnelles comme la CVD/PVD ou encore la projection thermique. L'inconvénient majeur du procédé est la limitation en épaisseur des films obtenus : il est difficile d'obtenir des films denses sans craquelures avec une épaisseur supérieure au micron. Une possibilité pour augmenter l'épaisseur déposée est de réaliser des dépôts multiples.

Des études préalables ont démontré que des revêtements Al_2O_3 (matériau connu pour sa grande inertie chimique et sa résistance thermomécanique) multi-couches sur acier présentent de bonnes caractéristiques mécaniques en termes de dureté. En revanche, des délaminations entre les couches ont été observées au cours des essais tribologiques. L'objet de ce travail consiste à mettre au point des revêtements anti-usure sur des substrats en acier inoxydable par voie sol-gel. L'étude implique dans un premier temps une optimisation des conditions d'élaboration d'un gel d'alumine afin d'obtenir par trempage un dépôt monocouche de l'ordre du micron. De plus, afin d'éviter les fissurations dans le revêtement, une attention particulière est portée aux conditions de traitement thermique au cours duquel apparaissent des contraintes mécaniques dues au retrait de la couche et à la dilatation du substrat. Enfin, les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques de la couche (microstructure, épaisseur, phases cristallines...) ainsi que les propriétés mécaniques des surfaces modifiées (dureté) sont présentées.

Optimisation des conditions de synthèse, des traitements thermiques de frittage et recuit de la céramique $Ba_3Co_{0.7}Zn_{0.3}Nb_2O_9$ pour résonateur hyperfréquence

B. ITAALIT, J. BERNARD, D. HOUIVET

Université de Caen Basse Normandie, ESIX Normandie, laboratoire LUSAC EA 4253
rue Louis Aragon, BP 78, 50130 Cherbourg-Octeville, France.

Mots clés : Céramiques, frittage, Résonateurs hyperfréquences.

La céramique $Ba_3Co_{0.7}Zn_{0.3}Nb_2O_9$ a de bonnes propriétés diélectriques, pour des applications en hyperfréquence ($\epsilon_r = 33,5$, $Q_f = 71500$ GHz (mesurée à 6.5 GHz), et $\tau_f = 0$ ppm /°C) [1]. Ce matériau peut être envisagé en remplacement du BZT, avec un coût de production moindre, s'il est possible d'optimiser les propriétés en hyperfréquence et surtout le facteur de mérite Q_f autour des 100 000 GHz.

Dans ce papier, nous présenterons l'étude menée sur le mélangeage et le broyage des barbotines des poudres de départ ($BaCO_3$, Co_3O_4 , ZnO , Nb_2O_5) en fonction du pH et / ou du dispersant grâce à des études rhéologique et de zétamétrie [2]. Ensuite, une étude du broyage de la chamotte avec un attriteur de haute énergie : le dyno[®]-mill research lab est réalisé. Nous obtenons une surface spécifique de la chamotte pouvant atteindre 13 m²/g.

Les pastilles mises en forme par pressage ont été frittées entre 1350°C to 1450°C, des recuits post frittage ont été effectués pour des températures comprises entre 1250°C to 1350°C. Nous montrerons l'effet de ces traitements thermiques sur la structure et la microstructure des céramiques, ainsi que sur les propriétés diélectriques en hyperfréquence. Toutes les céramiques semblent monophasées à cœur, mais selon les traitements thermiques, une phase secondaire peut apparaître en surface.

Notre meilleur résultat est obtenu pour les céramiques frittées à 1400°C pendant 30 heures et pour un temps de recuit de 10 heures à 1300°C. On obtient : $\epsilon_r = 34$, $Q_f = 101\,240$ GHz (mesurée à 6,2 GHz), et $\tau_f = 0$ ppm /°C. Ceci répond au cahier des charges du projet ANR-MAPR-0013 « cheapcomponents ».

Références

- [1] K. Endo, K. Fujimoto et K. Murakawa, J. Am. Ceram., 1987, Vol. 70, pp. C-512.
- [2] D. HOUIVET, J.M. HAUSSENE, Ceram. Trans, 2003, Vol. 150, pp. 89-105.

Essais mécaniques *in-situ* de fibres de SiC soumises à une irradiation aux ions

A. JANKOWIAK¹, C. COLIN¹, Y. SERRUYS², I. MONNET³, C. GRYGIEL³

¹ CEA/DEN/DANS/DMN/SRMA/LC2M Saclay 91191 Gif sur Yvette

² CEA/DEN/DANS/DMN/SRMP Saclay 91191 Gif sur Yvette

³ CEA/DSM/IRAMIS/CIRIL/GANIL 14076 Caen

Mots clés : composites; SiC, irradiation aux ions, propriétés mécaniques, essai *in-situ*.

Les composites à matrice céramique de type SiC_f/SiC_m sont envisagés comme matériau de l'assemblage combustible dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR) et dans les structures des réacteurs à fusion. Ces matériaux font l'objet de nombreuses études au CEA sur la base d'une approche multi-échelle consistant à caractériser le comportement des différents constituants du composite : fibre, interphase, matrice,... Dans le cadre de cette démarche, une machine de traction appelée Mini-MécaSiC a été développée au DMN (Département des Matériaux pour le Nucléaire) du CEA de Saclay. La spécificité de cet équipement réside dans la possibilité de caractériser le comportement mécanique *in-situ* de fibres de SiC pendant une irradiation aux ions.

Les premiers essais de traction sous flux ont été réalisés sur la ligne Epiméthée E3 de l'installation JANNUS Saclay en utilisant des ions C à 9 puis 12 MeV (fluence de 10^{17} ions/cm²). Une deuxième irradiation a ensuite été conduite sur la ligne IRRSUD du GANIL de Caen avec du Xe à 92MeV (fluence de $5 \cdot 10^{14}$ ions/cm²). Bien que très complexes à mettre en œuvre, ces essais se sont révélés concluants. Malgré des niveaux d'endommagement relativement faibles, ces deux irradiations « sans implantation » ont permis de mettre en évidence un effet du flux. Les déformations des fibres en cours d'irradiation ont été suivies en temps réel sous une sollicitation constante et régulée à 300 MPa pendant toute la durée des essais. Les résultats montrent des déformations progressives au cours du temps qui varient de 0,20 à 0,45% après arrêt de l'irradiation.

Avec une utilisation possible sur les deux irradiateurs, cet équipement présente l'intérêt d'avoir accès à un très large éventail d'ions et d'énergie. Il est ainsi possible de faire évoluer la nature des endommagements et d'étudier leurs impacts sur les propriétés mécaniques des fibres.

Elaboration de composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ par frittage sous pression de gaz

A. JANKOWIAK-JULIAN¹, M. PARLIER¹, J.-F. JUSTIN¹, M. LAGUIONIE¹,
S. LALANNE¹

¹ ONERA, 29 av. de la div. Leclerc, 92322 Châtillon cedex

Mots clés : Si_3N_4 , MoSi_2 , frittage sous pression gazeuse.

L'augmentation des performances des moteurs aéronautiques impose l'utilisation de nouveaux matériaux qui permettront d'accroître leur température de fonctionnement tout en réduisant leur masse. Parmi les solutions envisagées, les composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ semblent avoir le potentiel nécessaire pour remplacer à terme les superalliages actuellement employés [1]. En effet, l'association de ces deux composés permet de tirer profit des propriétés thermomécaniques de Si_3N_4 tout en augmentant sa fiabilité à long terme et en diminuant ses coûts d'usinage. Dans le cadre du programme européen HYSOP, l'un des objectifs est d'évaluer les performances thermomécaniques et la résistance à l'oxydation de ces matériaux en fonction des proportions respectives des composés (Si_3N_4 et MoSi_2) et des procédés d'élaboration. Les frittages sous pression gazeuse ou assistés d'un champ électrique (SPS) sont notamment envisagés. Dans le cas d'une densification sous pression gazeuse de pièces de forme complexe, les coûts d'usinage pourraient être largement diminués à condition cependant que la stabilité des deux composés lors du frittage soit maîtrisée (utilisation d'argon ou d'azote). Le frittage de Si_3N_4 nécessite en effet une pression d'azote pour limiter sa décomposition à haute température mais ceci induit par ailleurs la nitruration de MoSi_2 avec la formation de Si_3N_4 et d'une phase isolante à base de molybdène (Mo_5Si_3). Les travaux présentés portent donc sur l'optimisation de ce procédé en utilisant un four Bridgman en vue de conserver les propriétés et les proportions des deux composés.

Micromechanical Analysis of Residual Thermal Stresses in a ceramic matrix composite

KHALDI Mokhtar^{1,2} SEREIER Zouaoui¹ CHENTOUF Hassiba et CHERIF Zine Eddine³

1 Laboratoire Structures Composites et Matériaux Innovants, Université des Sciences et Technologies Mohamed Boudiaf of Oran Algérie.

Kada_khaldi@yahoo.fr

2 Faculté des Sciences et Technologies, Université de Mascara, Algérie.

3 Laboratoire de recherche sur les Propriétés des matériaux Nouveaux, Université de Caen Basse-Normandie

Abstract

The fabrication process of fiber-reinforced ceramic matrix composite materials requires a high temperature curing procedure. Thermal Residual Stresses are generated during cool-down, mainly due to the mismatch between the coefficients of thermal expansion (CTE) of the fiber and matrix. The resulting thermal residual stresses are of compressive nature in the fiber and tensile nature in the matrix. Residual stresses have important effects on the thermo-mechanical behavior of composite materials and, moreover, the resulting stresses are sufficient to initiate fracture within the matrix immediately around the fiber. Therefore, it is important to determine the current state of the residual stresses and their effects on the behavior of the composite

In this work, a finite element method analysis is used to study the residual stress distribution of fiber-reinforced ceramic matrix composites using a micromechanical periodic representative volume elements (RVE) model. The analysis is based on a uniform square fiber array.

Key word:

Residual stresses / Ceramic / Finite element / Fiber / Matrix

Etude par tomographie électronique d'un nanocomposite CrN/carbone mésoporeux

J. KIENER¹, J. PARMENTIER¹, O. ERSEN²

¹ Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse cedex, France

² Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg cedex, France

Mots clés : nitrures, carbone, nanocomposite, mésopore

La tomographie électronique (3D-TEM) a été employée pour étudier les caractéristiques morphologiques et la structure interne d'un nanocomposite nitrure de chrome/carbone mésoporeux. Ce matériau a été synthétisé via une technique dite de "soft-template" basée sur l'auto-assemblage coopératif en solution entre une résine phénolique (le précurseur du carbone), un copolymère amphiphile (agissant comme agent structurant) et le précurseur du métal ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). L'évaporation du solvant induit l'auto-assemblage du copolymère dans une mésophase ordonnée. Le composite résine phénolique/mésophase ainsi obtenu est transformé en nanocomposite nitrure de chrome/carbone mésoporeux par une calcination à 850°C sous ammoniac.

Des nanoparticules de nitrure de chrome ont été observées dans une gamme de tailles allant de 5 à 30 nm avec une excellente accessibilité depuis la surface du réseau organisé de mésopores.

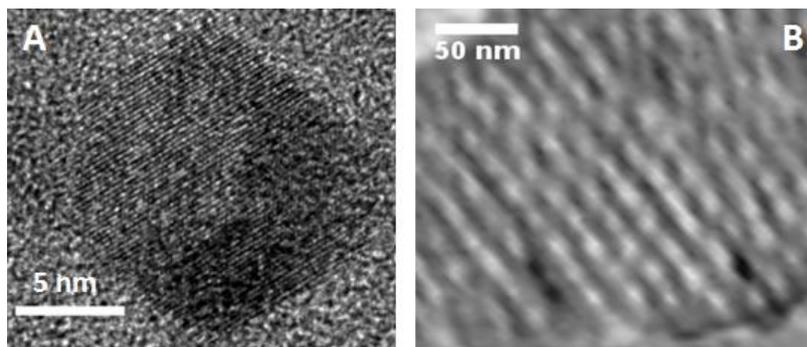


Figure 1 : A) Image HRTEM d'une nanoparticule de nitrure de chrome. B) Section en 3D-TEM d'un nanocomposite nitrure de chrome/carbone mésoporeux.

Microstructure modification of silicate-based materials using lyophilisation

S. ROSSIGNOL², M. TOGNOVI², J. BOURRET², D. SMITH², C. PAGNOUX¹, B. NAIT-ALI², C. PEYRATOUT², A. DE MARCOS²

¹ Laboratoire Science des Procédés et Traitements de Surface- CNRS, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex

² Laboratoire Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex

Mots clés : Drying oven, freeze-drying, freezing process, textured materials, clay material

Abstract :

The main purpose of this study is to compare the influence of drying techniques on the structure of different kind of silicate-based materials (mineral materials suspension and silicate-based gels) using scanning electron microscopy (SEM) and porosity measurements.

Oven drying often causes cracks formation on the surface of silica and phyllosilicates-based materials. The occurrence of defects is attributed to a mechanical stress of the material during water evaporation (shrinkage). The first step of the freeze-drying process is a freezing stage. This step generates ice crystals and allows to some extent to structure the material depending on the freezing temperature used. When the freezing temperature is high, ice crystals are large and the resulting materials are more textured. Moreover, by setting up a temperature gradient inside the sample during the freezing process, it is possible to control ice crystals orientation and as a result to control porosity orientation in clay based materials.

Céramiques transparentes de YAG pour applications laser : Synthèse par co-précipitation et frittage SPS

C. MARLOT¹, E. BARRAUD¹, S. LE GALLET², M. EICHHORN¹, F. BERNARD²

¹ Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, 5 rue du Général Cassagnou, 68300 Saint-Louis

² Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR6303 CNRS-université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon

Mots clés : céramique transparente, co-précipitation, Spark Plasma Sintering

En 1995, Ikesue *et al.* [1] démontra qu'il était possible d'obtenir un effet laser avec une céramique polycristalline de YAG dopée au néodyme ($\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, yttrium aluminium garnet). Plus récemment, en 2000, Lu *et al.* [2] montra que les caractéristiques du laser céramique Nd :YAG étaient équivalentes, et même supérieures, aux lasers intégrant des monocristaux. Les céramiques transparentes sont un matériau prometteur pour la réalisation d'amplificateurs laser car ils présentent des propriétés thermo-mécaniques et optiques améliorées comparées aux monocristaux, ainsi qu'une meilleure conductivité thermique. De plus la voie métallurgie des poudres permet la production de matériaux aux formes et dimensions à façon, contrairement à la croissance de monocristaux, tout en ayant un coût de fabrication plus faible. La synthèse de poudre par voie chimique permet la production de poudres très pures, avec une répartition de taille homogène et nanométrique, comparée à la voie mécanique (broyage d'oxydes). La technologie SPS permet une densification rapide, sous charge et à plus basse température qu'un frittage naturel, évitant ainsi une croissance excessive et anormale des grains.

Cette étude concerne l'élaboration de céramiques transparentes par la voie métallurgie des poudres. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse de YAG par co-précipitation ont été étudiés. Des particules de YAG pur, avec une taille homogène et nanométrique ont été obtenues. L'étude de la densification par frittage SPS a été réalisée sur de la poudre synthétisée et de la poudre commerciale pour comparaison. Les courbes dilatométriques ont permis de déterminer les conditions de frittage. Les températures caractéristiques sont plus faibles et la cinétique de densification est plus rapide pour le YAG synthétisé que pour le YAG commercial, tout en présentant une densité finale équivalente. L'optimisation des différents paramètres SPS (rampe de montée en température, charge, température et temps de maintien) a permis l'obtention de céramiques transparentes à partir de YAG commercial.



Figure 1 : céramique transparente de YAG commercial obtenue par frittage SPS

Références

- [1] A. Ikesue, I. Furusato et K. Kamata, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(1), 225.
[2] J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi et T. Yanagitani, *Applied Physics Letters*, 2000, 77, 3707

Influence du support et des additifs sur la synthèse et sur les propriétés des membranes zéolithes MFI

J. MOTUZAS¹, M. DROBEK¹, E. LOURADOUR²,
N. DEL BIANCO², A. AYRAL¹, A. JULBE¹

¹Institut Européen des Membranes, CNRS-UM2-ENSCM, CC47, Université Montpellier 2,
Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

²Céramiques Techniques Industrielles (CTI SA), 382 Avenue du Moulinas, 30340 Salindres, France

Mots clés : membranes zéolithes, MFI, additifs, synthèse *one-pot*, supports céramiques industriels.

Les zéolithes sont des matériaux membranaires très performants grâce à leur réseau de pores calibrés et de dimensions moléculaires et à une large gamme de modifications possibles. Ces modifications peuvent être utilisées pour l'occlusion de pores non-zéolithiques, la réduction de la taille des canaux zéolithiques, l'ajustement de la polarité de surface, de l'adsorption, des propriétés hydrophiles/organophiles ou catalytiques. Différents additifs peuvent être insérés dans la structure de telles membranes par synthèse *one-pot* ou traitement post-synthèse. Lorsque une synthèse *one-pot* est utilisée, la formation du réseau zéolithique est fortement impactée par le type et la quantité d'additif présente dans le sol, et ceci est encore plus vrai dans le cas des synthèses assistées par chauffage micro-ondes [1, 2].

Dans ce travail, l'insertion directe de plusieurs types d'additifs dans la structure de membranes MFI, déposées sur différents supports céramiques commerciaux, a été explorée. La figure 1 montre les vues en coupe des membranes obtenues sur un support en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, par croissance secondaire assistée par chauffage micro-ondes, à partir de sols contenant des additifs tels que Al, B, Fe ou V. L'impact de ces additifs ainsi que celui du support utilisé, sur la structure, la microstructure et les performances en perméation de gaz des membranes obtenues a été étudié et sera discuté.

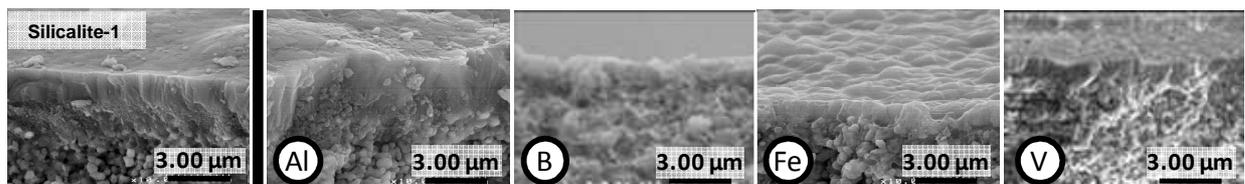


Figure 1 : Micrographies MEB de membranes MFI: Silicalite-1 et membranes modifiées par l'insertion d'autres éléments (l'additif X est indiqué sur chaque micrographie, avec un rapport molaire Si/X=100) et préparées à 160°C par chauffage micro-ondes (2. 5h, 400 W).

Remerciements:

Ce travail est financé par le FUI, la Région Languedoc-Roussillon et OSEO Innovation, dans le cadre du projet MEGA (No 092906408 EJ N°5728).

L'ETAIN: ESPECE ACTIVE DES NOUVEAUX MATERIAUX ANODIQUES POUR LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM

M. Mouyane, M. Womes, P.-E. Lippens, J. Olivier- Fourcade, J.-C. Jumas

Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie (AIME)
Institut Charles Gerhardt (UMR 5253-CNRS-UMI-ENSCM)
Université Montpellier II, CC015, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Mots clés : Batterie Li-ion, Electrode négative, Electrochimie, Spectrométrie Mössbauer, Absorption X

Afin de répondre à la demande croissante de moyens de stockage et de conversion de l'énergie, de nombreuses recherches sont menées sur les matériaux d'électrodes afin d'améliorer les performances électrochimiques des dispositifs. En ce qui concerne les accumulateurs Li-ion, l'électrode négative à base de carbone présente un grand succès commercial [1] malgré une capacité théorique de ces dispositifs limitée à 372 mAh/g. Pour augmenter l'énergie spécifique des accumulateurs nouvelles génération, les matériaux à base d'étain sont intéressants car cet élément peut s'allier avec le lithium à température ambiante et forme des alliages Li_xSn . La formation de la phase $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ confère à l'accumulateur une capacité massique théorique importante de 992 mAh/g [2] avec cependant un comportement en cyclage perturbé par les variations de volume de la maille qui entraînent une chute de la capacité au cours des cycles [3]. Pour résoudre ce problème, des études précédentes ont montré l'intérêt de la dispersion de l'étain, élément actif électrochimiquement, dans une matrice inactive. Cela permet de maintenir la stabilité mécanique du système et d'éviter la coalescence des particules d'élément actif durant le cyclage [4]. C'est ainsi que des matériaux composites synthétisés par dispersion de l'étain dans une matrice BPO_4 présentent des performances nettement améliorées.

Le but de ce travail est de développer un nouveau matériau composite à base d'étain Sn/CaSiO_3 , obtenu par dispersion de l'étain dans une matrice silicate.

L'étude du comportement électrochimique montre une capacité en première décharge de 591 mAh/g avec une bonne tenue en cyclage. Par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn , nous avons mis en évidence les différentes espèces d'étain constituant le matériau d'électrode de départ, ainsi que les évolutions chimiques survenant au cours de l'insertion/extraction du lithium dans le matériau.

Références

- [1] Sony, Lithium ion battery performance summary, JEC Batt., 1994, 2, 31.
- [2] R.A. Dunlap, D.A. Smail, D.D Macneil, M.N. Obrovac, J.R. Dahn, J. Alloys Comp., 1999, 289, 135.
- [3] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett., 2001, 4, A137.
- [4] M. Mouyane, M. Womes, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, J. Power Sources, 2012, 204, 139.

Synthèse de nanopoudres de ZnO dopées à l'azote par pyrolyse laser

F. Lomello, A. Quinsac, Y. Leconte, N. Herlin-Boime

CEA-DSM/IRAMIS/SPAM/LFP, Bât. 522 – CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette

Mots clés : ZnO, Pyrolyse Laser, Nanopoudres, Dopage

ZnO est un semiconducteur à large gap particulièrement intéressant pour de nombreuses applications de par ses propriétés optiques et électroniques. Parmi ces applications on trouve par exemple des dispositifs en microélectronique (diodes luminescentes, TFT transparents) ou encore des procédés de production d'énergie bas carbone (production d'hydrogène, photovoltaïque) [1]. Parmi les problématiques soulevées par ces applications, la modification des propriétés optiques et/ou le dopage de type P de ce matériau naturellement de type N revêtent une grande importance. L'insertion d'atome d'azote en substitution des atomes d'oxygène pourrait permettre à la fois de modifier l'absorption du matériau mais également de réduire la compensation des centres dopants de type P par les défauts de type N inhérents au ZnO [2].

Dans ce contexte, la synthèse de nanoparticules de ZnO dopées à l'azote a été réalisée par pyrolyse laser. Ce procédé d'élaboration de nanoparticules en phase gaz permet de produire en quantités importante et en continu des nanoparticules de taille et de composition contrôlées. La structure cristalline peut être également modifiée par les paramètres expérimentaux. Ainsi des nanoparticules de monoxyde de titane dopées à l'azote présentant une forte absorption dans le visible ont récemment pu être obtenues [3].

Pour ce travail, l'acétate de zinc a été utilisé comme source de Zn après dissolution dans l'eau. Différentes atmosphères de réaction ont été utilisées (éthylène, ammoniac, air synthétique) afin de contrôler la composition finale des poudres obtenues. Nous présentons ici les résultats concernant l'influence des paramètres de synthèse sur la structure des nanoparticules obtenues ainsi que leurs propriétés optiques.

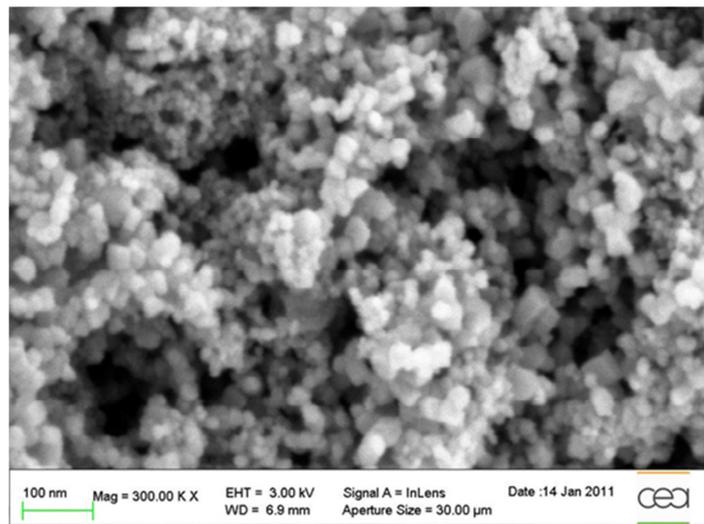


Figure 1 : Image MEB des nanoparticules de ZnO obtenues en pyrolyse laser

[1] Z. L. Wang, J. Phys. :Condens. Matter, 2004, 16, R829.

[2] Q. Ou, K. Shinji, A. Ogino et M. Nagatsu, J. Phys. D :Appl. Phys., 2008, 41, 205104.

[3] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, P. Jegou, B. Bouchet-Fabre, C. Reynaud et N. Herlin-Boime, Chem. Mater., 2010, 22, 3704.

Frittage par Micro-ondes de l'Alumine

Fei ZUO, S. SAUNIER, D. GOEURIOT

Laboratoire Claude Goux, UMR CNRS 5146,
Centre Sciences des Matériaux et des Structures,
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
158 Cours Fauriel, 42023 Saint Etienne cedex 2, France

Mots clés : Frittage par micro-ondes ; Alumine ; Densification.

Etant donné le prix des matières premières et de l'énergie, les innovations concernant les matériaux doivent répondre à des contraintes économiques et écologiques fortes. Dans ce cadre, le frittage par micro-ondes est une technique très rapide, qui permet des gains d'énergie élevés. A ce jour, les effets engendrés sur la densification par le traitement thermique sous irradiation micro-ondes ne sont pas bien connus.

L'objectif de ce travail est l'étude du frittage micro-ondes de différentes aluminés alpha. Les paramètres des poudres testés dans cette étude sont la surface spécifique (1 à 15 m²/g), et la teneur en ajout de frittage (MgO). Les essais sont menés en parallèle en frittage conventionnel et en frittage par micro-ondes multimodes, en utilisant le même cycle de frittage (rampe de montée en température de 25 °C/min, température de frittage de 1550°C avec palier de 5 min). Cette comparaison permet de quantifier de façon précise l'effet dû au seul champ électromagnétique sur la densification des poudres d'alumine. Les effets liés à la réactivité de la poudre et la teneur en dopant sont ici discutés.

Partenaires des journées annuelles 2012 du GFC



Conseil Général



Haut-Rhin



Photographies de la page de couverture :

- . Carbure de silicium (SiC) microtubulaire obtenu par réplique réactive
- . Nanocomposite TiN/C mésoporeux obtenu à partir de tensio-actifs structurants
- . Oxyde de zirconium (ZrO₂) nanométrique obtenu par détonation