



## Journées thématiques 2013 – SFC Les Ulis

# LES CERAMIQUES ET LES MATERIAUX MINERAUX

**Jeudi 6 juin 2013**

**09h00 - 10h00** Accueil

**10h00 - 10h30** **Mot de E. Poulain (Directeur Général de la SFC) et présentation de la SFC par S. Auclerc (responsable du LC2M)**

**10h30 - 11h15** Il était une fois la céramique - Généralités et petit historique, **Marie-Eline COUTURIER**, SFC, les Ulis

**11h15 - 11h45** Caractérisation de matériaux argileux par microscopie électronique à balayage, **Claire PEYRATOUT**, CEC – GEMH, Limoges)

*Les minéraux riches en argiles sont utilisés dans des applications de céramiques traditionnelles (arts de la table) mais également plus technologiques (matériaux de construction, composites, nanomatériaux). Les propriétés chimiques de surface des colloïdes argileux ainsi que leur morphologie particulière leur confèrent des propriétés utiles pour le procédé de mise en forme, comme la plasticité. De plus, lorsque l'organisation des colloïdes est optimisée, les matériaux résultants présentent des propriétés d'usage, notamment mécaniques, performantes.*

*Cette présentation vise à illustrer, à travers divers exemples de matériaux développés en laboratoire, la relation entre la microstructure de divers matériaux à base d'argile, et les propriétés développées.*

**11h45 - 12h15** Faïences égyptiennes : cas de la porte du palais de Séthi 1er à Qantir, **Patrice LEHUEDE**, Centre de Recherche et de restauration des Musées de France

*Le Louvre conserve une grande quantité de briques et fragments provenant du palais de Séthi 1er (pharaon de 1293 à 1279 avant J.-C.). Toutes ces briques sont en faïence égyptienne, c'est-à-dire constituées majoritairement de quartz aggloméré par une phase vitreuse peu abondante. Elles sont recouvertes, sur la face apparente, d'une glaçure généralement bleue, avec souvent des éléments de décor ou des inscriptions (hiéroglyphes) de couleurs différentes.*

*Compte tenu de l'abondance des fragments conservés, il a été possible de faire des sections polies pour des analyses, en particulier par MEB-EDS. Les résultats de ces études montrent que les différentes couleurs de la glaçure que l'on trouve sur une même brique correspondent à des différences de composition qui portent non seulement sur les colorants mais aussi sur les éléments constitutifs de la glaçure comme Ca ou Al. Ces résultats permettent de proposer des hypothèses de fabrication de ces briques.*

**12h15 - 14h00** Déjeuner libre

**14h00 - 14h30** Application de techniques de microanalyse pour la caractérisation de combustibles céramiques nucléaires irradiés, **Stephan BRÉMIER**, P. POEML, F. LAHEURTE, R. HASNAOUI  
Euratom, Karlsruhe, Germany

*Microbeam analysis is widely used in the nuclear power industry. It is used for routine post-irradiation examination and for research into the mechanisms affecting safe operation of the nuclear fuel. The techniques most commonly used are wave-length dispersive electron probe microanalysis (WDS-EPMA), scanning electron microscopy (SEM) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). Other microbeam analysis techniques that have been successfully applied to irradiated nuclear fuel are transmission and replica electron microscopy (TEM and REM), micro X-ray fluorescence (micro-XRF) and micro X-ray diffraction (micro-XRD). SEM, TEM and REM have been mainly used to study the evolution of fission gas bubbles, which cause the fuel to swell during irradiation [1-3], and micro-XRD has been used to investigate the change in lattice parameter caused by irradiation damage and the build-up of fission products during irradiation and to assess their influence on the transformation of the fuel microstructure after prolonged irradiation [4].*

*WDS-EPMA is the microbeam analysis technique most widely available in nuclear research centres around the world. From the perspective of investigating irradiated nuclear fuel, this technique has a number of limitations. The main drawback is that it does not measure isotopes. A further shortcoming is the detection limit, which for a radioactive sample is at best 200 ppm [5]. In addition, the fission gas krypton cannot be measured because the second order  $Ma\ 1\ U$  X-ray line coincides with the  $Kr\ La\ 1$  line and the  $Kr\ K$  X-ray lines have a high critical excitation energy of 14.3 keV. Finally, owing to the shallow electron penetration in nuclear fuel, the fission gas trapped in pores and bubbles larger than about 0.1 mm cannot be detected [6,7]. These deficiencies have been overcome by combining EPMA with micro-XRF [8] and SIMS [9].*

*This presentation will recall some background information about nuclear fuel rods and their irradiation, followed by a description of the features that set apart the microbeam analysis of irradiated nuclear fuel from standard practice on "cold" materials. Finally, specific examples illustrating the past and present use of microbeam analysis in nuclear research are discussed, with emphasis on most valuable and unique sets of results.*

#### References

- [1] C.T. Walker, P. Knappik and M. Mogensen, *J. Nucl. Mater.* 166 (1988) 10-23.
- [2] I.L.F. Ray, H. Thiele and H.J. Matzke, *J. Nucl. Mater.* 188 (1992) 90-95.
- [3] M. Mogensen, C.T. Walker, I.L.F. Ray and M. Coquerelle, *J. Nucl. Mater.* 131 (1985) 162-171.
- [4] J. Spino and D. Papaioanou, *J. Nucl. Mater.* 281 (2000) 146-162.
- [5] C.T. Walker, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 447-454.
- [6] C. Ronchi and C.T. Walker, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 13 (1980) 2175-2184
- [7] M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 282 (2000) 97-111.
- [8] C.T. Walker and M. Mogensen, *J. Nucl. Mater.* 149 (1987) 121-131.
- [9] C.T. Walker, S. Bremier, S. Portier, R. Hasnaoui, W. Goll, *J. Nucl. Mater.* 393 (2009) 212-223.

**14h30 - 15h00** Matériaux céramiques et réfractaires : compréhension du comportement à l'application grâce à la microanalyse par microsonde. **Cécile WISS**, Saint-Gobain, CREE, Cavaillon

*Saint-Gobain CREE est un centre de recherche de Saint-Gobain centré sur les matériaux minéraux.*

*L'exposé présentera différents exemples de l'intérêt des analyses par microsonde pour la caractérisation des céramiques et réfractaires, notamment pour :*

- *caractériser l'état de corrosion des réfractaires (après test d'application ou sur échantillons usagés réels) pour comprendre leur comportement en application et développer de nouvelles solutions répondant mieux aux besoins*
- *caractériser les microstructures (fines) pour inventer des nouveaux produits plus performants*

**15h00 - 15h30** Caractérisation de revêtements ostéoconducteurs hydrogel-céramique par microscopie électronique à balayage en pression variable, **David MOREAU**, Laurent CORTE, Centre des Matériaux, Mines Paristech, Evry

*Pour la reconstruction de tissus conjonctifs du système ostéoconducteur tels que le cartilage ou le ligament, il est essentiel d'assurer un ancrage fort et durable des implants aux tissus osseux. Une approche consiste à revêtir la surface de l'implant par une céramique d'hydroxyapatite, proche en composition du minéral osseux et connue pour son caractère ostéoconducteur.*

*Nous appliquons cette approche en développant des revêtements composites de particules d'hydroxyapatite dispersées dans une matrice d'hydrogel contenant environ 50% d'eau en poids. La caractérisation de la morphologie de ces dispersions et plus encore de l'état de surface sont centraux pour le contrôle des performances ostéoconductrices de ces revêtements.*

*L'utilisation du MEB S-FEG FEI Nova NanoSEM 450 en configuration "pression variable" permet d'observer des échantillons de composites d'hydrogel d'alcool poly(vinyle) et d'hydroxyapatite dans un état hydraté, proche des conditions in vivo. La morphologie et l'état de surface de ces revêtements sont caractérisés par des observations en électrons secondaires et en électrons rétro-diffusés. La combinaison de ces deux techniques permet de mesurer quantitativement la densité du revêtement et surtout la fraction d'hydroxyapatite exposée en surface, directement accessible aux cellules du tissu osseux. Ces mesures ont permis de définir des compositions et procédés de fabrication pour une première étude in vivo de ces implants.*

**15h30 - 18h00** **Pause et Visite des laboratoires de la SFC**

## Vendredi 7 juin 2013

**09h30 - 10h00** Rupture des matériaux fragiles, fractographie des verres et vitrocéramiques, **Odile FRABOULET**, Corning Avon

*Le verre est un matériau qui présente un comportement fragile à la rupture.*

*Des casses peuvent survenir sur des articles en verre au cours de leur élaboration, de leur transport ou de leur utilisation par le client.*

*Dans tous les cas de figure, il y a un grand intérêt à déterminer les causes d'une casse.*

*La compréhension du mode de rupture peut apporter des éléments importants, et déterminer par exemple si l'usage qui a été fait de l'objet est en bonne adéquation avec sa conception initiale (et vice versa), ou si sa fabrication et les manipulations ont introduit des endommagements qui ont altéré sa résistance mécanique, le rendant impropre à l'usage.*

*La présentation abordera les aspects pratiques de l'analyse fractographique du verre, ainsi que les spécificités liées aux vitrocéramiques ou aux céramiques.*

**10h00 - 10h30** Dégradation des barrières thermiques EB-PVD par des dépôts polluants type CMAS, **Marie Hélène VIDAL-SETIF**, Catherine RIO, Denis BOIVIN, Claire SANCHEZ, Odile LAVIGNE, ONERA

*Les barrières thermiques équipent aujourd'hui les parties les plus chaudes des turbines à gaz, qu'elles soient aéronautiques ou terrestres (chambre de combustion, aubes mobiles ou directrices, anneaux de turbine).*

*Le système BT standard consiste en une couche de céramique poreuse (zircone yttrée partiellement stabilisée 8YPSZ) déposée sur une couche de liaison métallique riche en aluminium (NiAl(Pt)), elle-même déposée sur le substrat métallique refroidi, un superalliage à base de nickel.*

*En service, une couche d'alumine adhérente et protectrice se forme entre la couche de liaison et la barrière thermique.*

*En fonctionnement, pour les aubes de turbine et les distributeurs situés dans la partie la plus chaude des moteurs d'avions (turbine HP), la température à la surface des barrières thermiques (BT) peut atteindre 1200°C. A ces températures, les barrières thermiques sont sujettes à la corrosion par des aluminosilicates de calcium et de magnésium (CMAS) fondus provenant de l'ingestion par le moteur de particules minérales (sable, sédiments, cendres) contenues dans les gaz chauds entrant dans la turbine.*

*Au cours de cette présentation, on montrera comment l'utilisation conjointe de différentes méthodes de caractérisation et d'analyse (observations MEB, analyse EDS, cartographie X, EBSD, DRX) a permis de caractériser la dégradation des BT par les CMAS et de préciser le mécanisme de dissolution/reprécipitation à l'origine de la corrosion de la barrière thermique*

10h30 - 11h00 Pause

**11h00 - 11h30** Les oxydes de structure pyrochlore comme céramique nucléaire, **Gaël SATTONNAY**, Université Paris-Sud

*Les oxydes de structure pyrochlore sont des candidats potentiels pour être utilisés comme cible de transmutation des déchets radioactifs.*

*La synthèse de ces matériaux peut être réalisée par frittage Flash à partir d'un mélange de poudre ou à partir d'une poudre de la phase déjà formée.*

*La microstructure des céramiques élaborées doit être caractérisée par microscopie électronique (imagerie, analyse chimique avec EDS et orientation préférentielle par EBSD) avant de tester la résistance à l'irradiation de ces matériaux.*

*Des exemples de microstructures obtenues seront présentés..*

**11h30 - 12h00** Apport de la microscopie à la compréhension de la construction des dépôts élaborés par projection plasma, **Alain DENOIRJEAN**, CEC – SPCTS, Limoges

**12h00 - 12h30** Corrélation entre microstructure et propriétés optiques de céramiques transparentes par microtomographie FIB, **Lucile LALLEMANT**, ONERA et Thierry DOUILLARD, Vincent GARNIER Gilbert, FANTOZZI, Guillaume BONNEFONT : MATEIS/CLYM Lyon

*Les céramiques transparentes sont utilisées dans l'industrie pour un large choix d'applications (éclairage, blindage, systèmes optiques, bijouterie, ...). Les matériaux actuellement utilisés (verre ou monocristaux) possèdent des niveaux élevés de transparence mais des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure) et physico-chimiques (résistance à la corrosion) plutôt faibles. L'élaboration de céramiques polycristallines transparentes constitue donc un défi technologique majeur car elles peuvent présenter de meilleures propriétés mécaniques avec un coût de production inférieur à celui des monocristaux.*

*L'obtention de céramiques transparentes nécessite un contrôle minutieux des microstructures. En effet, les défauts présents à l'intérieur du matériau peuvent entraîner des phénomènes de diffusion de la lumière, diminuant ainsi les propriétés optiques. Parmi les sources de diffusion, on s'intéressera particulièrement ici au cas des porosités dont l'influence est directement liée à leur nombre, leur distribution et leur taille. Ainsi, des observations par nanotomographie-FIB ont été effectuées afin d'obtenir des reconstructions 3D de la distribution de porosité au sein de matériaux transparents. Les résultats obtenus en terme de pourcentage (0.01%) et de taille de pores (~ 100 nm) présentent une bonne corrélation avec les modèles théoriques liant la transmission optique avec le taux et la taille de pores des échantillons.*

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire MATEIS dans le cadre du projet ANR CeraTRANS. Les observations par nanotomographie – FIB ont été effectuées au sein du Centre Lyonnais de Microscopie (CLYM).

12h30 - 14h00 Déjeuner libre

**14h00 - 14h30** Evaluation de la résistance à la corrosion de briques réfractaires MgO-C, **Marie-Eline COUTURIER**, Sophie AUCLERC, SFC les Ulis, Christophe PERROT, Thomas VENDRICK, Lorette SEBILLAUD, ICAR, 54 Moncel-lès-Lunéville, Tiphaine CORDONNIER ArcelorMittal R&D, 57 Maizières-les-Metz

*A la demande du milieu sidérurgiste, une étude de la résistance à la corrosion de matériaux réfractaires destinés à la protection de convertisseurs à oxygène pour le traitement de l'acier liquide a été menée pour appréhender au mieux leur comportement en service. Il s'agit de briques réfractaires de magnésie-carbone.*

*Les conditions de travail d'un convertisseur à oxygène sont extrêmes (par exemple température de 1650°C/1700°C). Les matériaux réfractaires utilisés dans les convertisseurs à oxygène subissent donc d'importantes contraintes tant thermo-chimiques que thermomécaniques limitant leur durée de vie.*

*Pour simuler au mieux le comportement des matériaux dans un tel milieu, un premier test de corrosion en four rotatif a été réalisé sur sept briques différentes. Cet essai a permis la comparaison directe visuelle de différentes briques magnésie-carbone. Puis une étude microstructurale des différentes briques testées a été ensuite menée dans le but de mettre en évidence les mécanismes de corrosion. C'est cette seconde partie qui vous sera présentée.*

*Toutes les briques présentent deux zones distinctes : un front de corrosion et le cœur de la brique, zone réputée encore saine. Dans ces deux zones, on retrouve des granulats de magnésie liés entre eux par la matrice carbonée. Le front de corrosion est décarbure par l'action de l'atmosphère gazeuse et des oxydes de fer.*

*La mesure des tailles de grains de magnésie, couplée aux observations et aux microanalyses X en microsonde (réalisées dans le cœur de brique) permettent de classer les produits en fonction de leur pureté et de leur cristallinité. En effet, la magnésie électrofondue se caractérise par des cristallites pouvant être pluri-millimétriques, avec des puretés allant au-delà de 99% en MgO. La taille des cristallites est cruciale puisque le grain de MgO est préférentiellement attaqué par sa phase intercrystalline.*

*La matrice des briques est composée de carbone sous forme de graphite, de magnésie fine ainsi que d'antioxydants transformés. Ceux-ci, à l'origine de l'aluminium métallique, subissent un changement de phase à haute température par un processus complexe, menant à la formation d'alumine et éventuellement de spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le rôle des antioxydants est de protéger la matrice carbonée de l'oxydation, et leur présence peut expliquer le bon comportement à la corrosion de certaines briques.*

**14h30 - 15h00** Coupling cryo-SEM, confocal microscopy and Brownian Dynamics simulations, **Fabrice ROSSIGNOL**, CEC – SPCTS, Limoges

*Nous présentons ici l'étude de l'hétéroagrégation en voie aqueuse de particules colloïdales modèles marquées en fluorescence et à chimies de surface contrôlées.*

*Un comparatif est établi entre simulations numériques (dynamique brownienne) et observations expérimentales de la structuration (cryo-MEB, microscopie confocale) montrant le caractère prédictif des simulations (taille et forme des agrégats, percolation, etc...) et la complémentarité des différents outils d'analyse utilisés.*

**15h00 - 15h30** Analyse de céramiques traditionnelles en microsonde, **Camille LABROSSE**, SFC les Ulis