

## Matériaux pour les transports et le développement durable (Thématique 2)

### Activités

L'amélioration des propriétés d'usage de certains matériaux céramiques - massifs ou en couche - est recherchée par une optimisation intégrée de l'ensemble de leur protocole d'élaboration. Différentes techniques de préparation de poudres céramiques sont étudiées : chamottage, co-précipitation, sol-gel, synthèse hydrothermale. Les propriétés à améliorer requièrent la réalisation de poudres micro ou nanométriques et le contrôle de leur évolution au cours du frittage, de façon à obtenir un matériau massif à microstructure contrôlée. Par ailleurs nous employons la technique sol-gel pour élaborer des couches fonctionnelles céramiques à usage mécanique.

Les différentes échelles du produit céramique sont spécifiquement optimisées :

- ❖ À l'échelle atomique : recherche et optimisation de nouvelles compositions chimiques,
- ❖ À l'échelle nanométrique ou micronique : gestion de la microporosité, orientation microstructurale,
- ❖ Au niveau de la forme finale du matériau (nouveaux capteurs et actionneurs piézoélectriques céramiques, mousses céramiques).

### Thèmes de recherche

- ❖ Oxydes piézoélectriques avec ou sans plomb,
- ❖ Composites céramique-polymère piézoélectriques,
- ❖ Capteurs et actionneurs piézoélectriques,
- ❖ Mousses céramiques à porosité contrôlée,
- ❖ Composites céramique-métal.
- ❖ Développement de couches par voie sol-gel à partir de nouveaux précurseurs précéramiques,
- ❖ Elaboration et caractérisation de couches pour applications mécaniques par voie sol-gel,
- ❖ Revêtements céramiques sur fibres textiles.

## Compétences

- **Synthèse**

*Voies sol-gel, solide et hydrothermale - oxydes, non-oxydes, hybrides*

En vue du développement de matériaux céramiques massifs, sous forme de fibres ou en couches pour différentes applications (piézoélectriques, thermomécaniques, antibactériennes, modification de la mouillabilité d'une surface...), le laboratoire possède des compétences en synthèse de poudres. et de films.

Le laboratoire développe ainsi des poudres PZT, BCTZ ( $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ ) et BNT-BT-BKT ( $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3 - Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ ) par voie solide classique et des poudres BNT par voies hydrothermale et sol-gel.

Quant aux films mis au point au laboratoire, ils sont élaborés par voie sol-gel et sol-gel composite (avec incorporation de poudre) pour les oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,...) et par voie liquide pour les non-oxydes à partir de précurseurs commerciaux (alcooates, polysilazanes...) ou de précurseurs précéramiques.

- **Optimisation des microstructures par frittage assisté**

*Varistances, piézoélectriques, céramiques transparentes, couches denses*

Les propriétés de ces céramiques sont étroitement liées à leurs microstructures. L'utilisation de techniques de frittage non conventionnelles permet de moduler les microstructures et/ou d'atteindre des taux de densification très élevés. Les conséquences éventuelles du frittage sous charge ou du frittage par SPS (en collaboration avec le BCRC à Mons (B)) ou du frittage par chauffage micro-ondes sont analysées, non seulement du point de vue des microstructures mais également du point de vue des propriétés finales obtenues.

Les varistances étudiées sont à base d'oxyde de zinc et les céramiques piézoélectriques sont de type titanozirconate de plomb. Les propriétés fonctionnelles de ces matériaux sont étroitement liées aux caractéristiques microstructurales du fritté (taux de densification, taille de grains, nature des phases secondaires aux joints de grains...).

Du point de vue du frittage, l'obtention de céramiques transparentes telles que le YAG (Yttrium Aluminium Garnet,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) est liée au taux de porosité résiduel (<0,1%), à la taille des pores ainsi qu'à la taille des grains. Le frittage de ces céramiques nécessite donc une attention particulière. Le projet de frittage par SPS de céramiques YAG transparentes pour applications laser est développé avec l'Institut franco-allemand de Saint Louis.

La possibilité d'obtenir des couches denses d'alumine d'une dizaine de microns sur des pièces d'acier est également étudiée. Ces revêtements ayant un rôle « anti-usure », il est indispensable que la cohésion céramique/métal soit assurée et que le revêtement présente une microstructure adaptée aux utilisations thermomécaniques visées.

- **Matériaux poreux ou multi-phasés**

*Composites céramique/métal, piézoélectriques, couche poreuse*

Le laboratoire a développé depuis plusieurs années des compétences dans le domaine de la préparation de céramiques poreuses et de composites.

Une première méthode consiste à employer un édifice réalisé à partir de billes de PMMA en tant que phase sacrificielle. Les matériaux poreux obtenus peuvent ensuite être employés pour la préparation de matériaux multiphasés ou composites. Dans cette optique, le laboratoire s'est doté d'une machine d'imprégnation métallique, ce qui rend possible la synthèse de composites céramique/métal. Un projet consiste ainsi à démontrer le potentiel de ces composites biphasés pour la gestion des flux thermiques au voisinage des blocs moteurs automobiles (projet Interreg PRISTIMAT<sup>2</sup>).

Une autre méthode basée sur le coulage en bande et le frittage partiel permet de préparer des couches céramiques à porosité contrôlée. Cette compétence est mise en œuvre actuellement pour la préparation d'électrodes à base de cobaltites pour piles à combustible (projet émergent OPERAH).

Par cette même technique, des composites polymère/poudre céramique (PU/PZT) sont élaborés pour réaliser des capteurs piézoélectriques souples qui seraient aptes à s'adapter aux structures de formes complexes, notamment dans le domaine des transports (projets CISIT et Volubilis).

- **Revêtements et fonctionnalisation de surface**

*Revêtements à usage mécanique, surface dépolluante*

Le laboratoire développe des revêtements céramiques ou précéramiques sur des substrats céramiques, métalliques ou des tissus afin de modifier leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. L'optimisation de la microstructure de revêtements sol-gel composites ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ ) sur substrat métallique permet d'augmenter de manière importante les propriétés mécaniques (dureté) et tribologiques de composants mécaniques en acier inoxydable (augmentation de 100% de dureté et diminution de la vitesse d'usure d'un facteur 10).

Des revêtements à base de polysilazanes ou d'alcóolates de silicium (TEOS-MTES-APTES) modifient les propriétés physico-chimiques de substrats céramiques (silice vitreuse,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) telles que la mouillabilité par le verre jusque 900°C et la résistance à la corrosion par des agents chimiques agressifs. Ces revêtements précéramiques ont été validés à l'échelle industrielle.

Le dépôt de nano-aiguilles d'oxydes de zinc associé à un traitement à base d'alkylsiloxanes modifie les propriétés de surface des tissus et confère des propriétés antibactériennes, photocatalytiques et de superhydrophobicité (angle de contact > 140°).

- **Caractérisations spécifiques**

*Comportement piézoélectrique, antibactérien, propriétés mécaniques des surfaces*

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour évaluer les propriétés et les performances des matériaux, massifs ou en couche, pour des applications mécaniques, thermomécaniques, piézoélectriques et antibactériennes. Parmi celles-ci, on trouve des techniques conventionnelles pour les caractérisations physico-chimiques (densité, viscosité, microstructure, ...) mais aussi des techniques plus spécifiques à chaque type de matériau élaboré :

Pour les matériaux piézoélectriques destinés à des applications de contrôle non destructif ou pour la récupération d'énergie, les caractéristiques investiguées sont les propriétés ferroélectriques (cycle d'hystérésis), les constantes piézoélectriques (piezo-meter, vibromètre laser, technique de résonance électrique), les déformations et les contraintes générées sous champ électrique en régime statique ou dynamique (microscope confocal, microtraction) ainsi que l'énergie récupérée sous vibrations ou contraintes mécaniques.

L'étude du comportement anti-bactérien de textiles recouverts de nanoaiguilles d'oxyde de zinc met en œuvre des techniques propres à la microbiologie et à la photocatalyse. Sur le plan quantitatif, le comptage de la décroissance des bactéries et le calcul de l'activité de l'échantillon observé suivent la norme NF ISO 20743 : 2009. La compréhension des mécanismes (effet anti-prolifération du biofilm) tels que le transfert de  $Zn^{2+}$  vers une culture bactérienne est détectable par spectroscopie d'absorption atomique (appareil disponible à l'INSA).

Pour les céramiques massives et revêtements céramiques, les techniques d'indentation classiques et instrumentées à différentes échelles de chargements (de la nanodureté à la macrodureté), en utilisant plusieurs types d'indenteurs (Vickers, Knoop, billes...) sont utilisées pour mesurer les propriétés mécaniques : dureté, module d'élasticité, ténacité VIF (Vickers Indentation Fracture), adhérence (ténacité d'interface). La résistance à l'usure est mesurée par des essais pion-disque. La relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques et tribologiques est étudiée à partir d'analyses MEB et par microscopie confocale des surfaces.

**Contact : Yannick LORGOUILLOUX - [yannick.lorgouilloux@uphf.fr](mailto:yannick.lorgouilloux@uphf.fr)**

