



Céramiques , matériaux réfractaires, géopolymères Génie des procédés

Résumé de présentation du domaine technologique

Depuis une dizaine d'années, le CEA a développé des **compétences spécifiques dans le domaine des céramiques hautes performances, des matériaux réfractaires et les géopolymères** à des fins de décontamination, de sécurisation des opérations ou encore de résistance en conditions extrêmes. Par exemple, les matériaux géopolymères (à base d'aluminosilicate) peuvent servir aussi bien à **l'immobilisation de déchets nucléaires** et la décontamination d'effluents radioactifs que de base pour des applications civiles (résistance au feu, isolant, mousse, absorbant). Par ailleurs, le CEA a développé des compétences spécifiques dans la **fabrication, caractérisation et modélisation de composites à matrice céramique à base de fibres de carbone ou SiC**, capables de résister en environnement extrême tout en conservant une faible densité. Enfin, une équipe de recherche spécialisée dans la simulation expérimentale de scénarios accidents graves de réacteurs nucléaires (atmosphère oxydante, vapeur d'eau ou réductrice jusqu'à 2800°C) a collaboré avec le CTTC Limoges pour développer, qualifier et mettre au point **un procédé de fabrication de matériaux ultra-réfractaires à base de dioxyde d'hafnium**.

En parallèle de ces sujets, le CEA s'implique activement dans le **développement d'alliages dits à haute entropie** aidé par des calculs thermodynamiques ainsi que le développement d'alliages plus performants pour l'industrie nucléaire ou aéronautique **à l'aide de la métallurgie des poudres** (alliages obtenus à partir de poudres traitées dans des broyeurs à haute énergie afin d'obtenir de nouvelles propriétés).

Domaines d'applications et bénéfices/avantages concurrentiels

Expertise	Applications nucléaires et hors nucléaires	Bénéfices et avantages concurrentiels
Géopolymères	<ul style="list-style-type: none"> - Immobilisation de déchets nucléaires et décontamination d'effluents radioactifs - Génie civil : matériaux isolants, résistants au feu, matériau à changement de phase et recyclage de déchets industriels (cendres volantes et laitiers) - Matériaux: précurseur de céramiques, mousse macro et méso poreuse - Dépollution des eaux par filtration dans une mousse de géopolymère 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible interaction entre certains déchets et le géopolymère (exemple du magnésium et de l'huile) permettant l'immobilisation de déchets radioactifs - Diminution de l'impact carbone et valorisation de déchets industriels - Préparation de céramiques ou de matériaux poreux avec une technologie type ciment
Matériaux réfractaires hautes températures	<ul style="list-style-type: none"> - Expériences du CEA simulant les conditions accidents graves de réacteur nucléaire (y compris pour Fukushima) avec CORIUM : VERDON, PLINIUS - Four solaire à très haute température (T= 2500°C) pour production d'hydrogène par craquage de l'eau, simulation de conditions extrêmes (qualification matériaux pour le domaine aérospatial par exemple) 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériaux ultra-réfractaires pouvant être employés à très haute température (2500°C-2800°C) dans des conditions extrêmes (atmosphère oxydante : air, vapeur d'eau)
Matériaux composites à matrice Céramique	<ul style="list-style-type: none"> - Applications où une forte résistance aux hautes températures et/ou atmosphère corrosive est requise : aéronautique (aube de turbine), énergie (éléments pour des échangeurs thermiques à haute température par exemple) 	<ul style="list-style-type: none"> - Les géométries étudiées au CEA sont principalement axi-symétriques (structures tubulaires) et se distinguent des géométries étudiées dans le milieu industriel - Obtention d'étanchéité à haute température et sous haute pression.

Présentation détaillée de la technologie



Procédé de fabrication de matériaux ultra-réfractaires à base de dioxyde d'hafnium.

Ce procédé utilise une première étape de mélange par voie sèche entre les deux types de poudre permettant le mélange intime de l'ajout stabilisant en faible quantité avec le dioxyde d'hafnium

Propriété intellectuelle et niveau de maturité TRL de la technologie

Domaine	Technologie	Brevets	TRL
Matériaux composites à matrice Céramique	Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédés de fabrication associés	WO20130176 21A1	4-5
	Procédé pour améliorer la résistance mécanique d'un matériau composite à matrice céramique SiC/SiC	US201434613 6	
Matériaux réfractaires à très haute température	Matériau céramique réfractaire à haute température de solidus, son procédé de fabrication et pièce de structure incorporant ledit matériau	06.11175	6
	Procédé de fabrication d'un matériau céramique réfractaire à haute température de solidus	06.11177	7
Géopolymères	Procédé pour préparer un matériau composite à partir d'un liquide organique et matériau ainsi obtenu	WO20140447 76	7
	Procédé de préparation d'un géo polymère macroporeux et mésoporeux, à porosité contrôlée	FR3019176	4
	Géopolymère à matériau à changement de phase organique, procédés de préparation et utilisations	WO20180834 11	4
	Procédé de fabrication d'une mousse de géopolymère fonctionnalisée	EP3288915	5
Métallurgie des poudres	Principalement du savoir-faire : définition de la composition pour atteindre les caractéristiques souhaitées et des conditions de mise en œuvre, consolidation à partir des poudres, mise en forme		
Alliage haute entropie	Principalement du savoir-faire : définition d'une nuance en fonction des caractéristiques visées à l'aide de calculs thermodynamiques, production et caractérisation des nuances jusqu'à 500 g		

Offres de service et de partenariat

- Concession de licences d'exploitation
- Accord de Collaboration pour les développements spécifiques à des domaines non nucléaires : expertise, co-développements, prestation d'ingénierie
- Etudes de faisabilité et expertises : analyse amont de la faisabilité de l'utilisation des géopolymères, matériaux composites à matrice céramiques ou matériaux réfractaires, dimensionnement, test et paramétrage, évaluation de l'efficacité du procédé, aide au choix des matériaux
- Réalisation de prototype
- Formation : ouverture de formations (initiations ou approfondissement) aux industriels (formations théoriques et travaux pratiques)

Offres technologiques « géopolymères » et « matériaux réfractaires à très haute température »

Géopolymères

- Développement de formulation de géopolymère sur la base d'un cahier des charges (temps de prise, performances mécaniques..) pouvant aller de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote (200 L)
- Développement de matériaux géopolymère à porosité contrôlée et fonctionnalisés comme par exemple : Décontamination d'effluents radioactifs, Filtration (dépollution des eaux..), Résistance au feu, Matériaux à changement de phase

Matériaux réfractaires à très haute température :

- Synthèse à très haute température de liquides oxydes et métalliques entre 2000°C et 3000°C
- Développement Instrumentation milieu hostile : Pyrométrie optique (émissivité, réflexivité), Thermocouple blindé, gaine réfractaire...
- Mesure des propriétés thermophysiques des liquides (oxydes ou métalliques) : Masse volumique, Tension de surface, viscosité
- Développement et qualification de matériaux céramiques réfractaires à très haute température : par exemples, Pièces en dioxyde d'hafnium (collaboration CTTC-Limoges), Technique de dépôt pour élaboration couche de carbure de zirconium par mouillage réactif

Expertise des laboratoires

Géopolymères

- Formulation de géopolymères jusqu'au procédé industriel
- Caractérisation de géopolymères à l'état frais (rhéologie)
- Caractérisation de géopolymères à l'état durci et évolution dans le temps (porosité, mécaniques..)

Matériaux réfractaires hautes températures

- Comportement du corium en cuve, hors cuve, en interaction avec l'eau, l'acier, le béton, les réfractaires
- Accidents graves de réacteurs nucléaires
- Matériaux très haute température : synthèse, élaboration, qualification tout type d'atmosphère, mesure de propriétés thermophysiques, modélisation

Equipements et plateformes des laboratoires

Le CEA dispose d'importants moyens d'essais / développement en lien avec les deux thématiques :

Géopolymères	Matériaux réfractaires hautes températures
<ul style="list-style-type: none">• Techniques de développement de formulation cimentaire (résistance mécanique, temps de prise VICAT..)• Rhéologie• Techniques spectroscopiques (IRTF, RAMAN, RMN...)• Microscopie Electronique à Balayage• Micro-calorimétrie• Diffraction des rayons X	<ul style="list-style-type: none">• Plaforme PLINIUS-CEA-Cadarache dédiée à la sûreté des réacteurs• Moyens de chauffage : induction creuset chaud, induction creuset froid, résistif , procédé SHS• Qualification tenue matériau haute température: 2000-3000°C, Atmosphère air, vapeur d'eau, neutre, réducteur• Mesure des propriétés thermophysiques des liquides (oxydes ou métalliques)

Offres technologiques « Matériaux composites à matrice céramique » et « alliages haute entropie et métallurgie des poudres »

Matériaux composites à matrice Céramique

- Elaboration de structures fibreuses par enroulement filamentaire et tressage
- Densification de structure fibreuse par CVI
- Mise aux cotes finales par usinage
- Association avec des alliages métalliques : Mise en forme d'alliages métalliques, Mise en forme finale des structures
- Caractérisations: Moyens d'essais mécaniques, Mesures de diffusivité thermique jusqu'à 2000°C, ATG, ATD

Alliages Haute entropie et métallurgie des poudres

- Broyage de poudres à haute énergie
- Caractérisations microstructurales, mécaniques et thermiques
- Traitements thermiques spécifiques (torche plasma) pour la maîtrise de la composition chimique et de la géométrie des poudres (sphéroidisation)
- Analyse chimique (N,O)
- Consolidation (extrusion à chaud, CIC, SPS)
- Mise en forme par laminage, étirage et martelage (étude des conséquences de l'écroissage)
- Traitements thermiques et analyse de leurs effets sur l'évolution de la microstructure
- Calculs thermodynamiques
- Elaboration de lingots par fusion à l'arc électrique

Expertises

- Composites à Matrice Céramique
- Elaboration de céramiques par frittage naturel ou sous pression
- Elaboration d'alliages métalliques
- Métallurgie des poudres pour la conception d'alliages innovants pour des pièces massives ou des revêtements
- Mise en forme d'alliages métalliques
- Caractérisations mécaniques et thermiques des matériaux composites

Equipements et plateformes technologiques

Le CEA dispose d'importants moyens d'essais / développement :

- Elaboration de céramiques par CIC, SPS (jusqu'à 30 cm), Frittage naturel
- Moyens de calcul thermodynamique
- Broyage de poudres (broyeurs à boulets, attriteurs, broyeurs à couteaux...)
- Moyens de caractérisation de poudres (coulabilité, granulomètre laser, ...)
- Moyens de consolidation (CIC, SPS, frittage naturel, Extrusion à chaud, fusion à l'arc électrique)
- Moyens de mise en forme d'alliages métalliques (bancs de laminage plans et tubulaires, banc d'étirage, martelage) de capacité jusqu'à plusieurs mètres de longueur
- Moyens de caractérisation mécanique et thermique jusqu'à haute température
- Moyens de traitement thermique : nombreux fours de traitement thermique sous air ou atmosphère inerte (avec ou sans trempes), jusque 3000°C et de capacité jusqu'à plusieurs mètres de longueur
- Torche plasma pour la purification/sphéroidisation (équipement en cours d'acquisition)
- Réalisation de structures fibreuses par enroulement filamentaire ou tressage